

Taşkömürü ve Linyit Kömürlerinin Tuzlu Su İçerisinde Flotasyon Davranışları

Orhan ÖZDEMİR¹, Kenan ÇINKU¹, Tuğba USLU¹, Emine KILIÇ¹, Mehmet Sabri ÇELİK²

¹İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Avcılar, 34320, İstanbul.

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Maslak, 34469, İstanbul.

e-posta: orhanozdemir@istanbul.edu.tr

Geliş Tarihi:07.03.2013; Kabul Tarihi:29.03.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Flotasyon;
Kömür;
Tuz;
Zeta potansiyel;
Köpük stabilitesi;
iyon-spesifik etki

Yüksek konsantrasyondaki inorganik iyonların solüsyon ve ara yüzeyleri etkilediği, kabarcıklar ile taneler arasındaki kolloidal etkileşimleri değiştirdiği dolayısıyla da minerallerin flotasyonunu etkilediği öteden beri bilinmektedir. Bu çalışmada NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ tuzları içerisinde Türk linyit ve taşkömürlerinin hiçbir flotasyon kimyasalı (kollektör ve köpürtücü) kullanılmadan yüzebilirliği araştırılmıştır. Bunun yanı sıra zeta potansiyel ve köpük stabilite testleri de yapılmıştır. Flotasyon deneyleri, taşkömürünün hiçbir kimyasal kullanılmadan sadece tuzlu su ortamında yüzmesinin mümkün olduğunu gösterirken linyit kömürünün yüzmesinin mümkün olmadığını ortaya koymuştur. Kullanılan tuzlar arasında en iyi yüzdürme özelliği olan tuzun MgCl₂, en düşük yüzdürme özelliği olanın da KCl olduğu ortaya çıkmıştır. 1 M tuz konsantrasyonunda yapılan köpük stabilite deney sonuçları da flotasyonla benzer eğilim sergilemiştir. Bu sonuçlar Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ iyonlarının kömür flotasyonu üzerinde iyon spesifik etkisini de ortaya koymuştur.

Flotation Behavior of Bituminous and Lignite Coals in Salty Water

Abstract

Key words

Flotation;
Coal;
Salt;
Zeta potential;
Froth Stability;
Ion-specific effect

High salt concentrations have a significant effect on bulk and interfacial water structure, and colloidal interactions between bubbles and particles hence affect flotation of minerals. In this study, the floatability of Turkish coals in the presence of NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ salts without the use of any flotation chemicals (collector and frother) was investigated in detail. In addition, zeta potential and foam stability tests were performed. The flotation experiments showed that it is possible to float the natural hydrophobic coal in salt solutions in the absence of collector and frother. On the other hand, the flotation of lignite coals is generally difficult. Additionally, MgCl₂ and KCl solutions showed the highest and the lowest flotation performance improvements, respectively. The froth stability tests at 1 M salt concentration indicated that there is a correlation between the flotation recovery and froth stability. These results also clearly indicated that Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ions have a strong ion specific effect on the flotation of coal particles.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Dünyada enerji tüketiminde petrol, %40'lık pay ile ilk sırayı alırken kömür %28'lik pay ile ikinci, doğalgaz ise %23'lük pay ile üçüncü sırada yer almaktadır. Bunun yanı sıra 2020 yılı Türkiye genel enerji talebinin ise 222 MTEP (milyon ton petrol eşdeğer)'e ulaşması beklenmektedir (ETKB-BİKAF 2008; ETKB 2008). Petrol ve doğal gaz gibi enerji kaynakları belirli ülkelerin elinde bulunması

yanındapetrol yaklaşık 40, doğal gaz da 65 yıllık bir ömüre sahiptir. Kömürün 250 yıllık bir kullanım ömrüne sahip olmasının yanında, petrol ve doğal gazın aksine daha geniş bir coğrafyaya dağılmış olması; enerji üretiminde kolay ulaşılabilir bir hammadde olmasını sağlamaktadır (MTA 2008).

Kömür, elektrik üretimi için termik santrallerde, ısınma amacıyla konutlarda, çeşitli enerji üretimi için de sanayide kullanılmasıyla her geçen gün

önemini bir kat daha arttıran vazgeçilmez enerji kaynaklarından birisidir. Ama bunun yanında hava kirliliği standartları bakımından da kömür içindeki kül, kükürt, nem, uçucu madde, fosfor ve alkali gibi safsızlıkların azaltılması da zorunlu hale gelmiştir. Belirtilen bu özelliklerde kömürün elde edilmesi cevher ve kömür hazırlama/zenginleştirme yöntemleri kullanarak sağlanabilmektedir.

Minerallerin, kristallerin, boya tanelerinin veya yağ damlacıklarının su içerisinde yükselen hava kabarcıklarına selektif olarak yapışması ve bu sayede temizlenmesi endüstride yoğun bir şekilde kullanılan flotasyon (yüzdürme) yöntemi ile yapılmaktadır. Cevher hazırlama endüstrisinde ise flotasyon başka yöntemlerle zenginleştirilmesi mümkün olmayan ince boyuttaki tanelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kullanarak köpükle zenginleştirilmesidir. Prensipte olarak flotasyon hücresinde hidrofobik (su sevmeyen) ve hidrofilik (su sever) tanelerin oluşturduğu süspansiyon içerisine hava kabarcıkları ilave edilir. Bu arada sistemdeki hidrofobik taneler yukarı doğru yükselen hava kabarcıklarına yapışır ve bu kabarcık-tane formu köpük şeklinde yüzeyde toplanırlar. Tane yüklü köpük flotasyon hücresi üzerinden taşarak diğer kaba yollarır. Bu sırada hidrofilik taneler ise hava kabarcıklarına yapışamadıklarından dolayı hücre içerisinde kalır ve hücrenin alt tarafından dışarıya atılır.

Bugün dünyada en az 100 farklı mineral (bakır, kurşun, çinko, nikel, gümüş, manganez, krom, kobalt, titanyum, kuvars, feldspat ve kömür vb.) flotasyon yöntemi kullanılarak zenginleştirilmektedir. Flotasyon ile zenginleştirilen bu minerallerin özelliği şu anda dünyada kullanılan birçok ürünün gerekli hammaddeleri olmasıdır. Bu gerçek bile flotasyonun dünyada en önemli ayırma yöntemlerinden biri olduğunu göstermektedir.

Flotasyon yöntemi kritik olarak hava kabarcıklarının süspansiyon içerisinden hidrofobik taneleri tutabilmesine bağlıdır. Doğada sadece kömür, talk, grafit gibi doğal hidrofobik birkaç mineral bulunurken minerallerin çoğu hidrofiliktir. Bu

tanelerin kabarcık üzerine tutunabilmesi için flotasyon kimyasalları (kollektör) dediğimiz reaktiflerin katı yüzeylerine adsorplanarak katının hidrofob hale getirilmesi gerekir. Flotasyon işleminde kullanılan bir diğer kimyasal ise sistemde gerekli olan kabarcık oluşmasını sağlayan köpürtücülerdir. Bu kimyasallar sıvının yüzey enerjisini düşürerek kabarcık oluşmasını sağlarlar.

Kömür madenciliğinde mekanizasyonunun gelişmesi nedeniyle elde edilen ince kömür oranının artması ve ince boyutta kül oranının yüksek olması, ekonomik nedenler ile kömürün flotasyonla temizlenmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır. Flotasyon 0,5 mm'den koloidal tanelere (1-2 mikrometre) kadar değişen boyutlardaki cevhere uygulanabilir. Koloidal tanelerin yüksek oranda bulunması ise flotasyonu güçleştirebilir.

Flotasyon da çözülmüş iyonların solüsyon ve ara yüzeyleri etkileyerek, kabarcıklar ile taneler arasındaki koloidal etkileşimleri değiştirmesi sebebiyle minerallerin flotasyonunu etkilediği bilinmektedir (Miller *et al.* 1992; Hancer *et al.* 2001; Ozdemir *et al.* 2007; Ozdemir *et al.* 2009a). Bu konuda en önemli örnek potasyum, bor veya trona gibi çözünebilir minerallerin flotasyonudur. Bu mineraller su içerisinde çözündükleri için flotasyonları halit (NaCl) ve silvin (KCl) örneklerinde olduğu gibi yüksek doygun çözeltilerde (5 molar) yapılabilmektedir. Yüksek tuz konsantrasyonları hem solüsyon hem de ara yüzeyleri etkileyerek flotasyonda kullanılan kimyasalların mineral yüzeylerine adsorpsiyonunu etkilerler (Cheng *et al.* 2008; Burdukova *et al.* 2009).

Dünyada birçok flotasyon tesisi iyon konsantrasyonu yüksek su kullanmaktadır. Örneğin Avustralya'da Keith dağında Nikel flotasyon tesisi iyon konsantrasyonu 60,000 ppm olan kuyu suyu kullanmaktadır (George 1996). Bununla birlikte Demir ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar Na^+ ve K^+ gibi monovalent iyonların Na-feldspat K-feldspat ayırımında önemli bir rol oynadıklarını ortaya koymuştur (Demir *et al.* 2001). Guimaraes ve Peres ise Ca^{+2} , Mg^{+2} ve F^- gibi çözülmüş

iyonların barit ve apatitinin flotasyonunu etkilediklerini göstermişlerdir (Guimarães and Peres 1999).

Bu konuda pek çok teori üretilmiş (Fuerstenau and Fuerstenau 1956), (Rogers and Schulman 1957), (Schubert 1988) ve bu teorilerden en önemlisi ise kristal yüzeylerinde olan hidratasyon olayıdır (Hancer *et al.* 2001). Yapılan çalışmalar çözünmüş iyonların suyun yapısını bozucu ya da yapıcı özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bu etki kimya ve biyoloji de Hofmeister etkisi olarak da ifade edilir (Kunz *et al.* 2004). Bu arada literatürde kömür gibi doğal hidrofobik minerallerin elektrolit solüsyonları içerisinde kollektör ve köpürtücü kullanmadan yüzdükleri bilinmektedir (Klassen and Mokrousov 1963; Yoon 1982; Ozdemir *et al.* 2009b; Kurniawan *et al.* 2011). Bu nedenle çözünmüş bu iyonların solüsyon ve ara yüzeylerde nasıl davrandıklarını anlamak flotasyon teknolojisi açısından çok önemlidir.

Bu çalışmada Türk kömürlerinin tuzlu su (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) ortamında kollektör ve köpürtücü kullanılmadan flotasyon davranışı ortaya çıkarılmış, çeşitli çözünmüş iyonların (Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺²) da flotasyona etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda çeşitli tuzlar varlığında klasik flotasyon deneyleri ardından zeta potansiyel ve köpük stabilite deneyleri ile kömürün bu çözeltiler içerisindeki flotasyon davranışı detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar birçok sistemin tuzlu sular içerisindeki flotasyon davranışlarını anlamamızda bize yardımcı olacaktır. Bu da Cevher ve Kömür hazırlama endüstrisinde flotasyon teknolojisinin gelişmesinde temel bir altyapı oluşturacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada Zonguldak Üzülmüş bölgesi taşkömürü ile Manisa Soma bölgesi linyit numunesi kullanılmıştır. Numuneler laboratuvar tipi çeneli kırıcı ve merdaneli kırıcı yardımıyla kapalı devre kırma işlemine tabi tutularak -1 mm boyutuna indirilmiştir. Daha sonra ise numunelerin tamamı

bilezikli tip değirmen kullanılmak suretiyle flotasyon deneyleri için uygun tane boyutu olan - 212 mikron boyutuna öğütülmüştür.

Flotasyon verimi kritik olarak hava kabarcıklarının hidrofobik taneleri tutabilmelerine bağlıdır (Nguyen and Schulze 2004; Binks and Horozov 2006; Wilson 2007). Flotasyonda 10 mikrondan küçük tanelerin şlam etkisi göstererek değerli minerallerin yüzeylerini kapladıkları ve flotasyon kimyasallarının mineral yüzeylerine adsorpsiyonunu engelledikleri dolayısıyla da flotasyon işlemini olumsuz şekilde etkiledikleri bilinmektedir. Özellikle killerin kömür flotasyonu etkisi üzerine birçok çalışma yapılmış, ince taneler varlığında kömürün flotasyon veriminin ve kinetiğinin azaldığı görülmüştür (Mishra 1978; Arnold and Aplan 1986a; Quast *et al.* 2008; Oats *et al.* 2010). Bu tanelerin elek ya da hidroskilon ile kömürden uzaklaştırılmasıyla da flotasyon veriminin arttığı gözlenmiştir (Quast *et al.* 2008; Oats *et al.* 2010).

Bu kapsamda -212 mikron boyutuna indirilmiş olan kömür numunelerinin 38 mikron açıklıklı elekten geçirilerek -212+38 mikron boyut aralığında olmaları sağlanmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri için ise otomatik agat öğütücü yardımıyla 38 mikron altına öğütülmüş numuneler kullanılmıştır.

Flotasyon çalışmaları teknik kalite NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ tuzları ile yapılmıştır. Tuz çözeltileri iletkenliği 18 Mohm ultra saf su (MilliQ) ile hazırlanmış olup, flotasyon deneyleri için de tek aşama damıtma su kullanılmıştır (GFL, Almanya). Zeta potansiyel ölçümleri ve köpük stabilite deneyleri ultra saf su ile yapılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Zeta potansiyel ölçümleri

Sıvı içerisinde bulunan her katının (mineral tanesinin) yüzeylerinde bir elektrik yükü bulunmaktadır. Katı yüzeyinin ölçülebilen bu potansiyeline “elektrokinetik potansiyel” (zeta potansiyel) denir. Bahsi geçen yükün belirlenebilmesi için en çok kullanılan yöntem “elektroforetik” olup bu metotta elektrik alanına sokulan taneler elektrik yüklerine göre hareket ederler. Sistem hareketin hızını ölçer ve daha sonra da aşağıdaki formül yardımıyla katının zeta

potansiyeli hesaplanır:

$$\delta = \frac{4\pi\mu v}{DV} \quad (1)$$

Formülde δ ; zeta potansiyeli, μ ; sıvının viskozitesini, v ; parçacığın hareket hızını, V ise sisteme uygulanan voltajı temsil etmektedir.

Kömür yüzeyinin özellikleri hidrokarbon iskelete, sayısına, polar grupların tipine ve inorganik safsızlıklara bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu açıdan kömür süspansiyonlarının elektrokinetik ölçümleri bize kömür tanelerinin ıslanabilirliği, yüzebilirliği, kömür süspansiyonlarının stabilitesi ve reolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Özellikle elektriksel yükün tanelerin ıslanabilirliği üzerinde önemli bir etkisi vardır.

Bir pülp içinde hemen her mineralin yüzey yükünü sıfır yapan bir pH değeri vardır. Buna Sıfır Yük Noktası (SYN) denilmektedir. Zeta potansiyel ölçümleriyle elde edilen tanelerin elektrokinetik özellikleri flotasyonla ayırma işlemini anlamada önemli bilgiler içerir. Bu kapsamda kömür tanelerinin saf su içerisinde pH'ya bağlı zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler ZetaPlus (Brookhaven, ABD) cihazı ile yapılmıştır.

Bir cevher içerisindeki değerli olan mineralin zeta potansiyel-pH profili çıkartılmak istenirse, cevherdeki istenmeyen minerallerin ölçümü etkilememesi açısından ölçümde kullanılacak cevherin değerli mineral içeriğinin yüksek olması istenir. Özellikle kömürün zeta potansiyel ölçümlerinde kömür içerisindeki kül yapıcı minerallerin sonuçları önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Zeta potansiyel ölçümleri için saf kömür taneleri seçilerek agat havan ve tokmak yardımıyla bu örnekler ölçüm için gerekli boyuta indirilmiştir (~10 mikron).

Zeta potansiyel ölçümleri için yaklaşık 7 gr öğütülmüş kömür numunesi 700 mL saf su içerisine konarak (Katı oranı %1 olacak şekilde) 30 dak. süreyle bir manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 dev./dak.'da karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sona

erdikten sonra, iri tanelerin çökmesi için 20 dak. beklenilmiştir. Farklı pH'larda ölçüm yapabilmek için hazırlanan süspansiyondan yaklaşık 40 mL temsili numune alınmış ve beherlere doldurulmuş daha sonra da asidik ortam için 0.1 M HCl (Hidroklorik Asit) bazik ortamı için de 0.1 M NaOH (Sodyum Hidroksit) kullanılarak istenilen pH değerlerine ulaşılmıştır. Gerekli pH ayarlandıktan sonra ise süspansiyon 5 dak. karıştırılarak sistemin dengeye gelmesi sağlanmıştır. 5 dak.'lık kondisyon süresinin ardından beherden alınan 2 mL süspansiyon Zetametre cihazının hücreesine (küvet) konulmuş ve kömür tanelerinin her bir pH aralığında zeta potansiyel değişimleri saptanmıştır. Elde edilen her bir zeta potansiyel değeri için yaklaşık 10 ölçümün ortalaması alınmıştır. Standart hata ise yaklaşık 1-2 mV civarında hesaplanmıştır. Ölçümlerde hiçbir flotasyon kimyasalı (Kollektör ve köpürtücü) kullanılmamıştır.

2.2.2. Flotasyon deneyleri

Flotasyon deneyleri Denver marka konvansiyonel flotasyon makinesi ile yapılmıştır. Flotasyon tane boyutu -212+38 mikron olup, deneyler 10^{-2} M, 10^{-1} M ve 1 M'lık NaCl, KCl, CaCl₂, ve MgCl₂ tuz konsantrasyonlarında hiçbir kollektör ve köpürtücü kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneyleri için 100 gr numune 1 L'lik flotasyon hücreesine konulduktan sonra üzerine pülp katı oranı (PKO) %10 olacak şekilde istenilen konsantrasyonda tuzlu su çözeltisi eklenmiş ve pülp 1000 dev/dak.'da 3 dak. boyunca kondisyonlanmıştır. Daha sonra 10 L/dak hava miktarı sabit tutularak sisteme hava vermeye başlanmış ve 1., 3., 7., ve 15. dak.'larda yüzen ürünler sistemden alınarak flotasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneyleri için hava kaynağı olarak bir kompresör kullanılmış, debimetre yardımıyla da sisteme verilecek havanın sabit kalması sağlanmıştır.

Flotasyon işlemi sonrasında elde edilen yüzen ve batan ürünler vakumlu filtrasyona tabi tutularak katı-sıvı ayırımı yapılmış, daha sonra da 80°C'deki etüvde kurutularak tartımları alındıktan sonra kül analizleri yapılmıştır. Flotasyon sonrası elde edilen

ürünlerin kül analizi için de numuneler agat havan yardımıyla analiz boyutuna kadar öğütüldükten sonra seramik krezeler içerisinde fırında yakılmış ve kalan miktar külün hesaplanmasında kullanılmıştır. Flotasyon deneylerinin yanabilir verimlerini hesaplamak için ise aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\text{Yanabilir Verim} = \frac{A_y(100-K_y)}{A_b(100-K_b)} 100 \quad (2)$$

Burada A_y ; yüzen ürünün ağırlığı, A_b ; beslenenin ağırlığı, K_y ; yüzen ürünün kül içeriği, K_b ; ise batan ürünün kül içeriğidir.

2.2.3. Köpük stabilite deneyleri

1 M konsantrasyonlu tuz çözeltileri içerisinde hazırlanan pülplerin köpük stabilite testleri mikro flotasyon düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Testler için 1 gr malzeme 150 mL beher içerisine konulduktan sonra üzerine PKO %1 olacak şekilde istenilen konsantrasyonda tuzlu su çözeltisi eklenmiş ve pülp 500 dev./dak.'da 10 dak. boyunca kondisyonlanmıştır. Daha sonra bu pülp mikro-flotasyon hücresine aktarılmış ve sırasıyla 25, 50 ve 100 cm³/dak.'lık hava miktarları sabit tutularak sisteme hava vermeye başlanmış ve 3 dak. içerisinde her bir tuz çözeltisi içerisinde oluşan maksimum köpük yükseklikleri tespit edilmiştir.

Mikro-flotasyon işleminde gaz olarak saf nitrojen kullanılmış, tüpten gelen gaz manometre yardımıyla ayarlanıp debimetre ile de gerekli miktar sabit tutularak sisteme nitrojen vermeye başlanmıştır. Flotasyon hücresinin dibindeki frit yardımıyla da sisteme verilen gazın mikro kabarcıklar oluşturması sağlanmıştır. Flotasyon boyunca tuz çözeltileri dışında kollektör ya da köpürtücü olarak herhangi bir kimyasal kullanılmamıştır. Hücre içerisindeki süspansiyon manyetik balık yardımıyla deney boyunca karıştırılmıştır.

Köpük stabilitesi "Dinamik Köpük Stabilitesi" (DKS) değeri ise aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Johansson and Pugh 1992; Paulson and Pugh 1996; Gourram-Badri *et al.* 1997; Barbian *et al.* 2003):

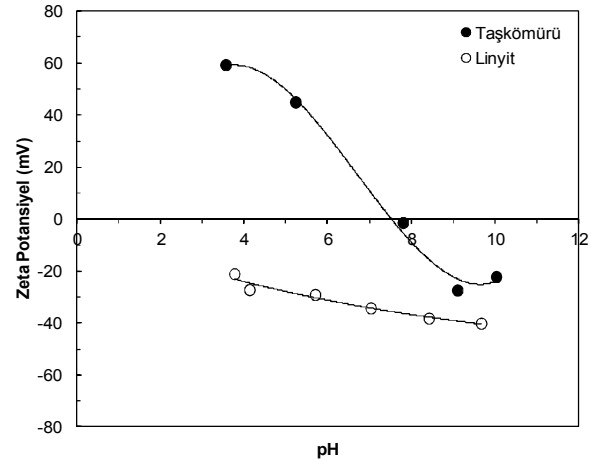
$$DKS = \frac{V_f}{Q} = \frac{H_{max}A}{Q} \quad (3)$$

Burada DKS dinamik köpük stabilitesi, V_f köpük hacmi, H_{max} maksimum köpük yüksekliği, A hücrenin kesit alanı ve Q hava miktarıdır.

3. Bulgular

3.1. Zeta potansiyel ölçümleri

Flotasyon deneylerinde kullanılan taşkömürü ve linyit kömürlerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profilleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü gibi taşkömürünün SYN'si yaklaşık olarak 7.8 olarak bulunmuştur. Buna göre taşkömürü tanesi bu değer altındaki pH'larda (+) yüke, üzerindeki pH'larda ise (-) yüke sahiptir. Yine Şekil 1'den görüldüğü gibi linyitin negatif yükü pH 3'ten 10'a doğru devamlı olarak artmaktadır. Tüm pH'larda (-) yüke sahip olup, linyit kömürünün SYN'si bulunamamıştır. Aplan ve Arnold'a göre (Aplan and Arnold 1991), kömürler SYN değerlerine göre taşkömüründen linyitlere kadar farklılıklar göstermektedir. Karboksilik ve penolik gibi asidik gruplardan dolayı düşük kaliteli kömürlerin SYN'leri asidik pH'lara doğru kaymaktadır. Mesela linyit kömürleri hiç SYN değeri vermez iken taş kömürleri pH 6-8 civarında SYN değerleri vermektedir. Bunun sebebi ise artan pH ile anyonların adsorpsiyonu veya protonların desorpsiyonudur. Bu da, elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 1. Flotasyon deneylerinde kullanılan taşkömürü ve linyit kömürlerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profilleri.

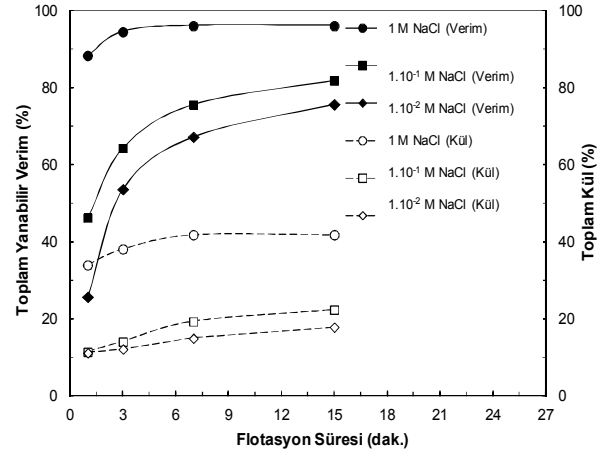
3.2. Flotasyon deneyleri

3.2.1. Taşkömürü

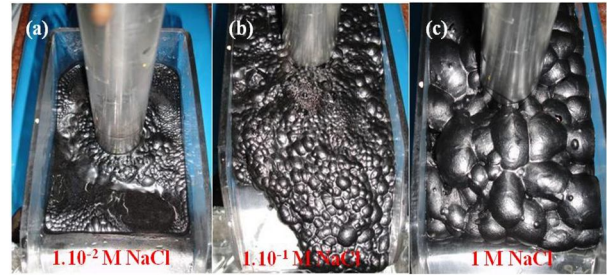
Flotasyon deneyleri -212+38 mikron boyutlu kömür numuneleri ile 10^{-2} M, 10^{-1} M ve 1 M NaCl, KCl, CaCl_2 , ve MgCl_2 konsantrasyonlu tuz çözeltileri içerisinde hiçbir kollektör ve köpürtücü kullanılmadan gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. NaCl tuzu ile yapılan flotasyon çalışmaları

10^{-2} M, 10^{-1} M ve 1 M NaCl tuz çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen taşkömürü flotasyon sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Flotasyon sonuçlarına göre 10^{-2} M tuz çözeltisi içerisinde yapılan flotasyon deneylerinde %52.16'lık kül içeriğindeki kömür numunesinden 1 dak. içerisinde kül içeriği %11.17 olan bir ürün (lave) %25.7 verim ile kazanılabilmektedir. Flotasyon işleminin devam ettirilmesi ile 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde %17.85 kül içerikli ürün %75.6 verim ile kazanılmıştır. Tuz konsantrasyonunun artırılması ile flotasyon verimi 10^{-1} M için %81.8 ve 1 M için %96.0 gibi yüksek değerlere ulaşırken, 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde 10^{-1} M için %22.35 kül içerikli ve 1 M için de %41.82 kül içerikli ürünler elde edilmektedir. Bu sonuçlara göre kritik bir tuz konsantrasyonunun olduğu, 10^{-1} M'in üzerindeki konsantrasyonlarda kömür ile birlikte kül yapıcı minerallerinde yüzdüğü anlaşılmaktadır. Dolayısıyla flotasyon sonucu elde edilen ürünlerin kül içerikleri de giderek artmaktadır. Bu ise tuz konsantrasyonunun kömürün flotasyonunda önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Şekil 3'de flotasyon deneylerinden bazı resimler görülmektedir. Şekil 3'den görüldüğü gibi tuz konsantrasyonu arttıkça köpükteki kabarcık boyutunun değiştiği ve bir açıdan flotasyon verimi ile köpük boyutu arasında bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir.



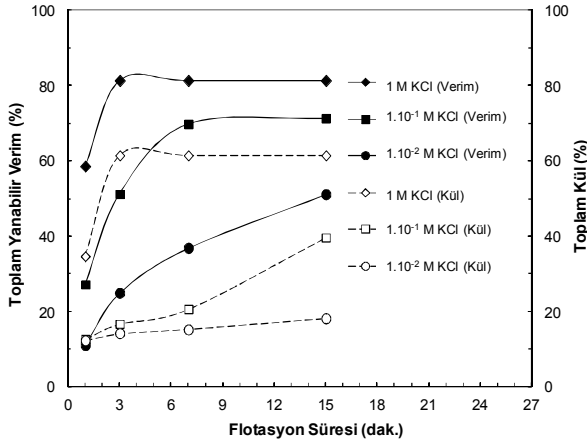
Şekil 2. NaCl tuz çözeltileri içerisinde kömür flotasyonu.



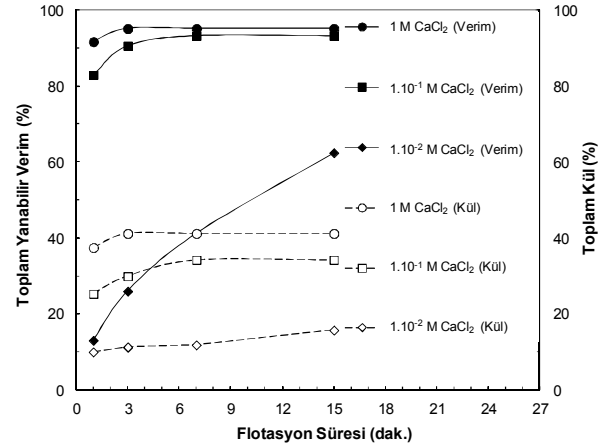
Şekil 3. NaCl konsantrasyonuna bağlı tuz çözeltisi içerisinde taşkömürü flotasyonundan resimler (a) 1.10^{-2} M, (b) 1.10^{-1} M, (c) 1 M NaCl.

3.2.1.2. KCl tuzu ile yapılan flotasyon çalışmaları

10^{-2} M, 10^{-1} M ve 1 M KCl tuz çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen taşkömürü flotasyon sonuçları ise Şekil 4'de verilmiştir. Flotasyon sonuçlarına göre 10^{-2} M tuz çözeltisi içerisinde yapılan flotasyon deneylerinde %55.24'lük kül içeriğindeki kömür numunesinden 1 dak. içerisinde kül içeriği %12.26 olan bir lave %11.0 verim ile kazanılabilmektedir. Flotasyon işleminin devam ettirilmesi ile 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde %18.13 kül içerikli ürün %51.1 verim ile kazanılmıştır. Tuz konsantrasyonunun artırılması ile 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde 10^{-1} M için %39.57 kül içerikli bir ürün %71.3 ve 1 M için de %61.37 kül içerikli bir ürün %81.3 gibi verimle elde edilmektedir. Bu sonuçlara göre NaCl ile yapılan flotasyon çalışmalarında olduğu gibi KCl içinde kritik bir tuz konsantrasyonunun olduğu görülmüştür.



Şekil 4. KCl tuz çözeltileri içerisinde kömür flotasyonu.

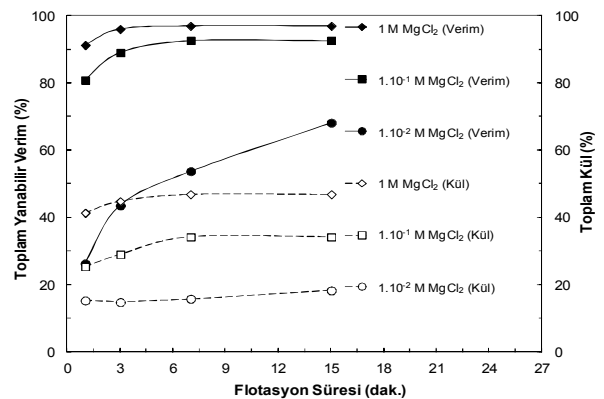
Şekil 5. CaCl₂ tuz çözeltileri içerisinde kömür flotasyonu.

3.2.1.3. CaCl₂ tuzu ile yapılan flotasyon çalışmaları

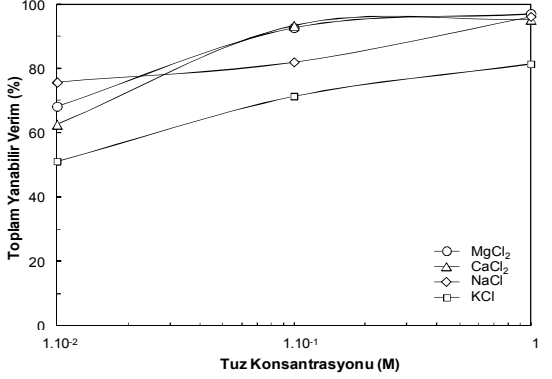
10⁻² M, 10⁻¹ M ve 1 M CaCl₂ tuz çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen taşkömürü flotasyon sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Flotasyon sonuçlarına göre 10⁻² M tuz çözeltisi içerisinde yapılan flotasyon deneylerinde %53.79'luk kül içeriğindeki kömür numunesinden 1 dak. içerisinde kül içeriği %10.04 olan bir lave %13.1 verim ile kazanılabilmektedir. Flotasyon işleminin devam ettirilmesi ile 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde %15.84 kül içerikli ürün %62.5 verim ile kazanılmıştır. Tuz konsantrasyonunun artırılması ile 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde 10⁻¹ M için %34.30 kül içerikli ürün %93.3 ve 1 M için de %41.24 kül içerikli bir ürün %95.1 gibi verimle elde edilmektedir. Bu sonuçlara göre NaCl ve KCl tuz çözeltileri içerisinde yapılan flotasyon çalışmalarında olduğu gibi CaCl₂ için de kritik bir tuz konsantrasyonunun olduğu görülmüştür. Bu da tuz konsantrasyonunun kömürün flotasyonunda önemli bir parametre olduğu gibi tuz tipinin de önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

3.2.1.4. MgCl₂ tuzu ile yapılan flotasyon çalışmaları

10⁻² M, 10⁻¹ M ve 1 M MgCl₂ çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen taşkömürü flotasyon sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'dan görüldüğü gibi 10⁻² M tuz çözeltisi içerisinde yapılan flotasyon deneylerinde %52.00'lik kül içeriğindeki kömür numunesinden 1 dak. içerisinde kül içeriği %15.27 olan bir lave %26.3 verim ile kazanılabilmektedir. Flotasyon işleminin devam ettirilmesi ile 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde %18.23 kül içerikli bir ürün %68.1 verim ile kazanılmıştır. Tuz konsantrasyonunun artırılması ile 15 dak. sonunda tüm yüzen ürünler birleştirildiğinde 10⁻¹ M için %34.16 kül içerikli bir ürün %92.5 ve 1 M için de %46.83 kül içerikli bir ürün %96.9 gibi verimle elde edilmektedir. Bu sonuçlara göre NaCl, KCl, ve CaCl₂ tuz çözeltileri içerisinde yapılan flotasyon çalışmalarında olduğu gibi MgCl₂ için de kritik bir tuz konsantrasyonunun olduğu görülmüştür.

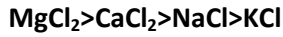
Şekil 6. MgCl₂ tuz çözeltileri içinde kömür flotasyonu.

Şekil 7’de ise tuz tipi ve konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen flotasyon sonuçlarına göre kullanılan her tuz içerisinde taşkömürü tuz konsantrasyonuna bağlı olarak farklı verimlerde yüzmektedir.



Şekil 7. Tuz konsantrasyonuna bağlı tuz çözeltisi içerisinde kömür flotasyonu.

Bu sonuçlara göre tuz tipinin de taşkömürünün flotasyon davranışında önemli olduğu görülmüştür. Kullanılan tuzlar arasında en iyi yüzdürme özelliği ile en düşük yüzdürme özelliği kıyaslandığında aşağıdaki bağıntı bulunmuştur:



3.2.2. Linyit

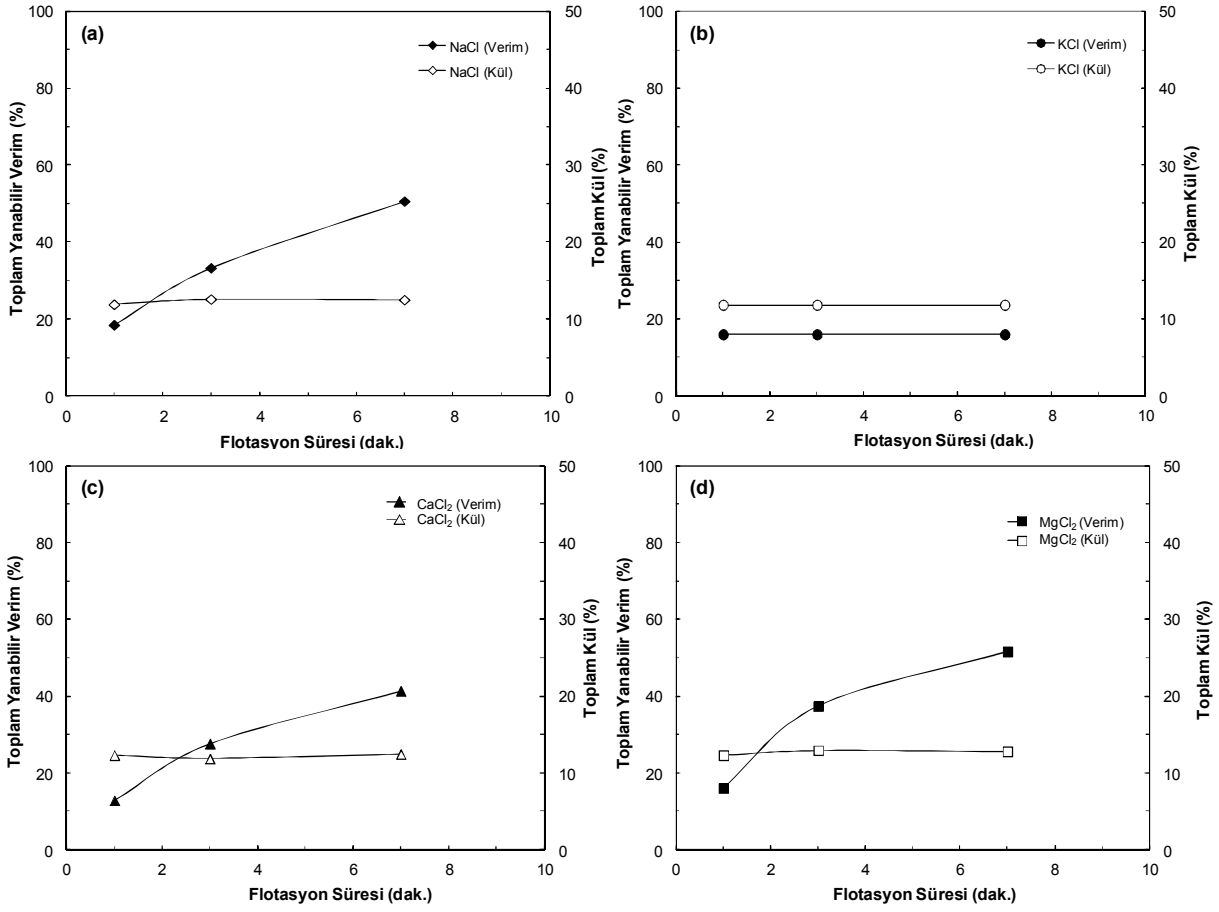
10⁻² M, 10⁻¹ M ve 1 M konsantrasyonlarında NaCl, KCl, CaCl₂, ve MgCl₂ tuz çözeltileri içerisinde - 212+38 mikron boyutlu linyit kömürü ile herhangi bir flotasyon kimyasalı (kollektör ve köpürtücü) kullanılmadan flotasyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre linyit kömürünün 10⁻² M, 10⁻¹ M tuz konsantrasyonlarında yüzmediği sadece 1 M

tuz konsantrasyonunda yüzdüğü gözlemlenmiştir. Şekil 8, 1 M tuz çözelti içerisinde linyit kömürünün flotasyon sonuçlarını göstermektedir.

1 M tuz çözeltisi içerisinde yapılan flotasyon deneylerinde NaCl içinde %13.59 küllü kömür numunesi 1 dak içerisinde %18.5 verim ile %11.93 küllü bir ürün, 15 dak. içinde ise tüm ürünler birleştirildiğinde %12.51’lik bir kömür numunesi % 50.6 verim ile kazanılırken, KCl içinde %11.92 küllü kömür numunesi 15 dak içerisinde %15.9 verim ile %11.79 küllü bir ürün, CaCl₂ için %14.33 küllü kömür numunesi 1 dak içerisinde %12.80 verim ile %12.31 küllü bir ürün, 15 dak. içinde ise tüm ürünler birleştirildiğinde %12.46’lık bir kömür numunesi % 41.3 verim ile kazanılırken, MgCl₂ için %13.39 küllü kömür numunesi 1 dak içerisinde %16.0 verim ile %12.31 küllü bir ürün, 15 dak. içinde ise tüm ürünler birleştirildiğinde %12.80’lik bir kömür numunesi % 51.6 verim ile kazanılmıştır.

Şekil 8’de ki tüm tuzlarla yapılan flotasyon çalışmaları incelendiğinde flotasyon veriminin yüksek olmadığı görülmektedir. Şekil 9’da görüldüğü üzere ise, en yüksek flotasyon verimi MgCl₂ ile elde edilirken en düşük flotasyon verimi KCl ile elde edilmiştir. Aslında genel olarak sonuçlar değerlendirildiğinde linyitin tuzlu su içerisinde kollektörsüz ve köpürtücüsüz flotasyonunun mümkün olmadığı ortaya çıkmıştır. Linyit flotasyonunda kullanılan tuz tipine bağlı olarak bir değerlendirme yapılacak olursa aşağıdaki ilişki elde edilebilir:

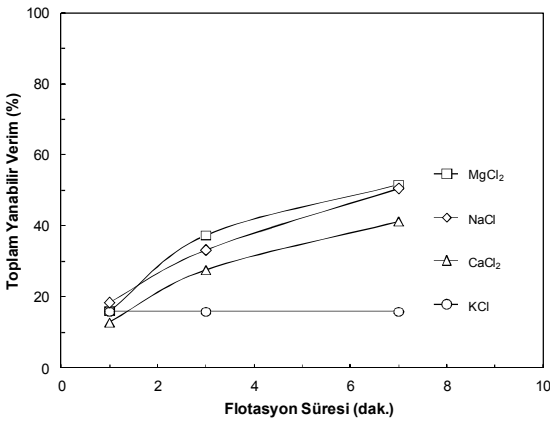




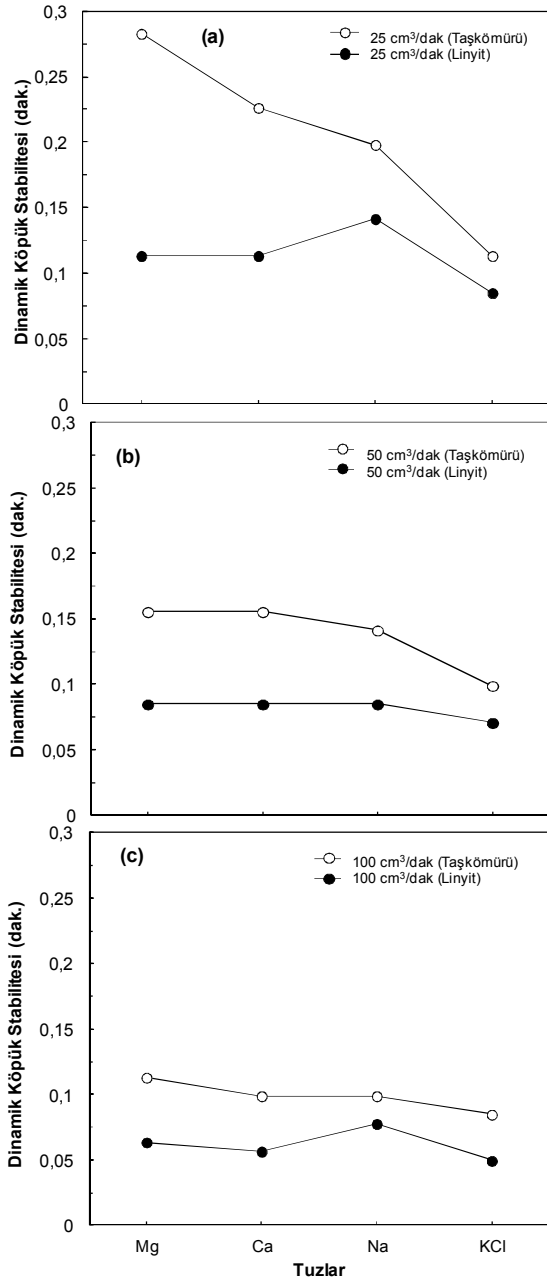
Şekil 8. 1 M tuz konsantrasyonunda linyit flotasyonu sonuçları.

3.3. Köpük stabilite testleri

Şekil 10'da 1 M tuz çözeltisi içerisinde hazırlanmış taşkömür ve linyit pülplerinin 25 cm³/dak, 50 cm³/dak, ve 100 cm³/dak hava miktarlarında yapılmış dinamik köpük stabilite deney sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlara göre her hava miktarı için taşkömürü ile yapılan testlerde maksimum köpük stabilitesi sağlanmıştır. Bu sonuçları bu kömürlerin flotasyon davranışları ile mukayese ettiğimizde flotasyon verimi ile köpük stabilitesi arasında bir kuvvetli bir ilişki olduğu ortaya konmuştur.



Şekil 9. Farklı tuzlar içerisinde linyit flotasyonu.

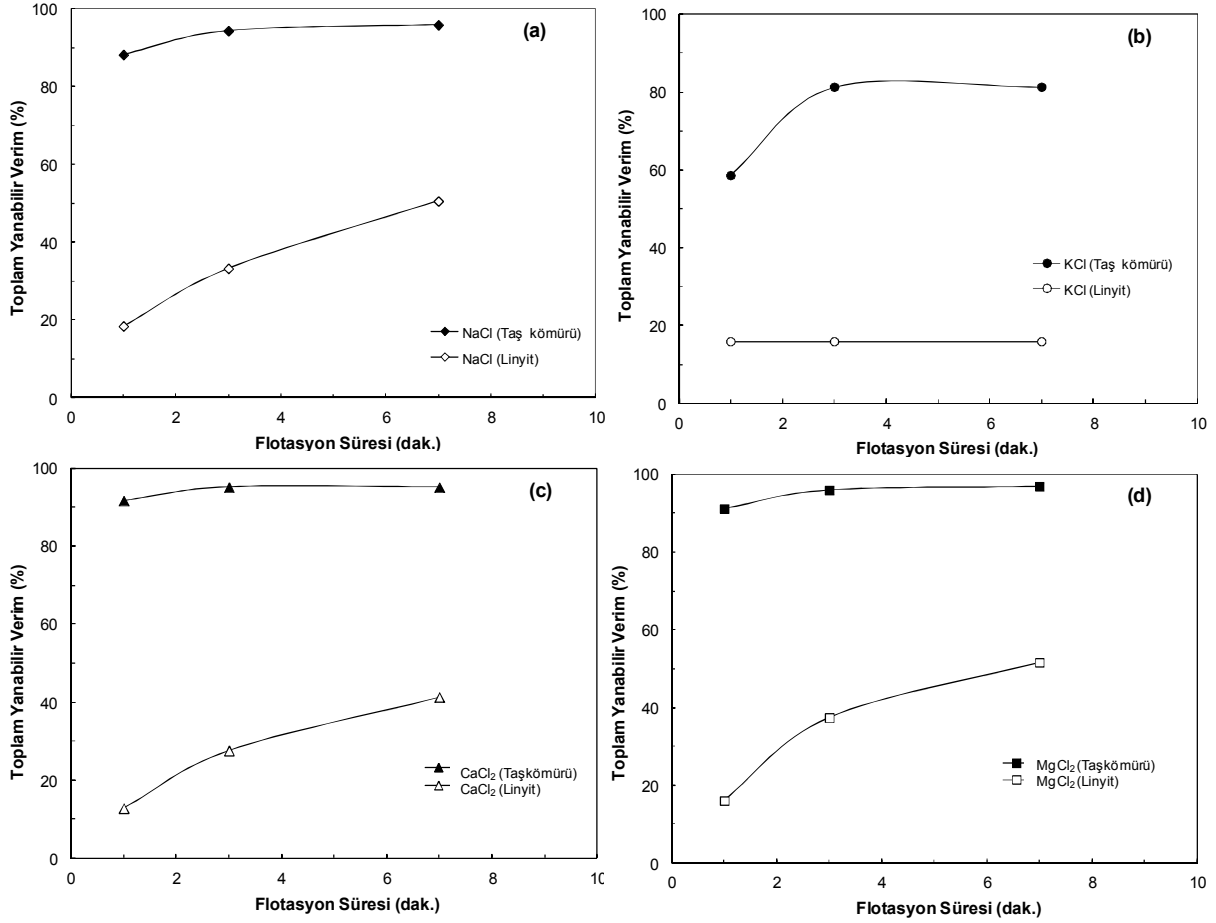


Şekil 10. 1 M tuz konsantrasyonu içerisinde hazırlanmış taşkömürü ve linyit pülpleri için hava miktarına bağlı yapılan dinamik köpük stabilite sonuçları (a) 25 cm³/dak., (b) 50 cm³/dak., (c) 100 cm³/dak.

4. Tartışma ve Sonuç

4.1. Tartışma

Şekil 11'de taşkömürü ve linyit kömürlerinin 1 M NaCl, KCl, CaCl₂, ve MgCl₂ tuzları içerisinde flotasyon davranışları kıyaslanmıştır. Şekil 11 incelendiği zaman açıkça görülmektedir ki taşkömürü ve linyitin tuzlu su içerisindeki flotasyon davranışları arasında büyük bir fark görülmektedir. Bu sonuçlara göre taşkömürlerinin tuzlu su içerisinde hiçbir flotasyon kimyasalı kullanmadan yüzdüğü ortaya çıkmıştır. Bu durum kömürün hidrofobik özelliği ile açıklanabilmektedir. Taşkömürü doğal hidrofobik olduğu için tuzlu su içerisinde sadece kabarcık üretilmesi ile yüzebilmesi mümkün olmaktadır. Linyit ise hidrofilik olduğu için normal şartlarda yüzebilmesi için ilk önce hidrofobikliğinin artırılması gerekir. Şekil 12'de ise tuzlu su içerisinde yapılan kömür flotasyonundan örnekler görülmektedir.



Şekil 11. 1 M tuz çözeltileri içerisinde taşkömürü ve linyit kömürlerinin flotasyon davranışı (a) NaCl, (b) KCl, (c) CaCl₂, (d) MgCl₂.



Şekil 12. Tuzlu su içerisinde (a) Taşkömürü (b) Linyit flotasyonu.

Yüksek tuz konsantrasyonlarında ve özellikle Na⁺ veya Mg²⁺ gibi çözülmüş iyonların kabarcıkların ve tanelerin elektrokinetik davranışlarını etkiledikleri ve böylelikle hem tanenin hem de kabarcığın zeta potansiyel değerlerini düşürdükleri bilinmektedir

(Li and Somasundaran 1991; Paulson and Pugh 1996; Harvey *et al.* 2002). Bu durumda yüksek tuz

konsantrasyonlarında elektriksel çift tabakanın (EÇT) bastırılması nedeniyle elektrostatik etkileşim zayıf olacaktır. Dolayısıyla da kabarcık tane etkileşimini sadece hidrofobik kuvvet belirleyecektir. Buna göre EÇT bastırılması kabarcık tane yapışmasını kolaylaştıracak ve böylelikle flotasyon verimi de artacaktır. Zaten kömür tanelerinin tuzlu su ve saf su içerisinde yapılan

Atomik Force Mikroskobu (AFM) ölçümleri kabarcık ile tane arasındaki itme kuvvetlerinin azaldığını göstermiştir (Ozdemir *et al.* 2009b). Hidrofobik kuvvet kömür tanelerinin hidrofobisitesine ve ortamdaki çözünmüş gaz miktarına da bağlıdır. Literatürden bilindiği üzere de tuzlu sular içerisinde hava daha az çözülmemektedir (Paulson and Pugh 1996). Ayrıca kömürün temas açısının hem saf hem de tuzlu su içinde aynı olduğu dolayısıyla tuzlu suyun kömürün hidrofobisitesine fazla bir etkisinin olmadığı bilinmektedir (Ozdemir *et al.* 2009b).

Flotasyon verimi kabarcıkların stabilitesine bağlıdır. Flotasyonda kabarcıklar yüksek derecede hidrofobik oldukları için aralarındaki itme kuvvetleri zayıftır ve bu yüzden birleşirler. Craig ve arkadaşları, tuzlu sular içerisinde kabarcık birleşiminin tuz varlığı nedeniyle engellendiğini ortaya koymuşlardır (Craig *et al.* 1993). Bu nedenle tuzlu su ortamında yüksek sayıda ince boyutlu kabarcıkların üretilmesi mümkün olabilmektedir.

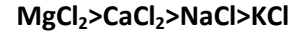
Horsley ve Smith'e göre ise de eşit verimlerde taşkömürü ve linyit kömürleri yüzdürülmek istense linyit için kullanılacak kollektör miktarı taşkömüründekinden çok fazla olacaktır (Horsley and Smith 1951). Hatta Aplan hidrofobik kömürleri yüzdürmek için sadece MIBC'nin (Metil İzobütil Karbinol) bile yeterli olacağını göstermiştir (Aplan 1993). Bu kapsamda taşkömürü zaten hidrofobik olduğu için normalde MIBC gibi bir köpürtücü ile yüzdürmek yeterli olacak idi. Çalışma kapsamında yapılan deneylerde tuz iyonları bir anlamda köpürtücü görevi gördüğü için hiçbir flotasyon kimyasalı kullanmadan taşkömürünün yüzdürülmesi mümkün olmuştur. Linyit ise hidrofilik olduğu için yüzdürülmesi mümkün olmadığı bu açıdan hidrofobikliğin fiziksel ya da kimyasal yollarla artırılması gerektiği anlaşılmıştır.

4.2. Sonuçlar

Bu çalışmada, Zonguldak taşkömürlerinin ve Manisa Soma bölgesi linyitlerinin tuzlu su (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) içerisinde flotasyon davranışları incelenmiştir. Bu kapsamda ilk önce kömür

numunelerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel profilleri ortaya çıkarılmış olup taşkömürü numunesinin SYN'si yaklaşık pH 8 civarında bulunmuş iken, linyit kömürünün belirli bir SYN'si bulunmamıştır. Linyit kömürünün her pH değerlerinde negatif yüke sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Laboratuvar ölçekli konvansiyonel flotasyon deneyleri, taş kömürü tanelerin hiçbir kimyasal kullanmadan sadece tuzlu su ortamında yüzmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre tuz konsantrasyonunun 1.10⁻² M'dan 1 M'a artışı ile flotasyon veriminde de artış olmuştur. Bunun yanında, tuz tipinin de flotasyon veriminde önemli bir etken olduğu görülmüştür. Kullanılan tuzlar arasında en iyi yüzdürme özelliği olan tuzun MgCl₂, en düşük yüzdürme özelliği olanın da KCl olduğu ortaya çıkmıştır. Buna göre aşağıdaki bağıntı bulunmuştur:



Laboratuvar ölçekli konvansiyonel flotasyon deneyleri, linyit kömür tanelerin hiçbir kimyasal kullanmadan 1.10⁻² M ve 1.10⁻¹ M tuzlu su ortamında yüzmesinin mümkün olmadığını göstermiş olup sadece 1 M tuz konsantrasyonunda bazı sonuçlar alınmıştır. Elde edilen bulgular ışığında tuz tipinin de flotasyon veriminde önemli bir etken olduğu anlaşılmıştır. Kullanılan tuzlar arasında en iyi yüzdürme özelliği olan tuzun MgCl₂, en düşük yüzdürme özelliği olanın da KCl olduğu görülmüştür. Buna göre aşağıdaki bağıntı bulunmuştur:



Bu sonuçlara göre taşkömürü ve linyitin tuzlu su içerisindeki flotasyon davranışları arasında büyük bir fark görülmektedir. Taşkömürlerinin tuzlu su içerisinde yüzdüğü ortaya çıkartılmıştır. Bu durum kömürün hidrofobik özelliği ile açıklanabilmektedir. Linyit hidrofilik olduğu için normal şartlarda yüzebilmesi için ilk önce hidrofobikliğin çeşitli fiziksel ya da kimyasal yollarla artırılması gerektiği ortaya çıkmıştır.

1 M tuz konsantrasyonunda taşkömürü numunesi ile yapılan köpük stabilite deney sonuçları da aynı bağıntıyı vermiştir. Linyit kömürü ile yapılan testler ise 1 M tuz konsantrasyonunda yapılan köpük stabilite deney sonuçları da aşağıdaki bağıntıyı vermiştir:



Bu sonuçlar açıkça göstermiştir ki Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} iyonlarının flotasyon sonuçları üzerinde iyon spesifik etkisini ortaya koymuştur. Aynı şekilde taşkömürü ile yapılan köpük stabilite deney sonuçları linyit ile kıyaslandığında, taşkömürü ile elde edilen köpük stabilitenin linyite göre yüksek olduğu görülmüştür. Bu da hidrofobik olan tanelerin köpük stabiliteyi kuvvetlendirdiğini, bunun da bu tanelerin flotasyon verimini artırdığı görülmüştür. Kısacası tanelerin flotasyon verimi ile köpük stabiliteyi arasında kuvvetli bir ilişki ortaya konmuştur. Bu sonuçlara göre linyitin tuzlu sular veya deniz suyu içerisinde yüzebilirliğinin fazla olmadığı ortaya konmuştur.

Genel olarak sonuçları yorumladığımızda, bu sonuçlar özel ve pahalı kimyasal bileşiklerin flotasyonda kullanılma gerekliliğinin ortadan kalkmasını ve/veya azalmasını dolayısıyla flotasyon tesislerinin işletim masraflarının büyük oranda düşmesine yol açacaktır. Ayrıca kömür tesislerinde ortaya çıkan düşük kömür içerikli artıkların az bir maliyet ile kömür içeriklerinin artırılarak satılabilir bir ürüne dönüştürülmesi mümkün olacaktır. Buna ek olarak reaktif kullanımının neden olabileceği olası çevre kirliliği sorunları da giderilmiş olacaktır. Bununla birlikte dünyada hızla tükenen temiz su kaynakları ve flotasyon tesislerinde tuz içeriği yüksek kuyu suyu kullanımı zorunluluğu da önemli bir husustur.

En önemlisi bu çalışmadan elde edilen sonuçlar birçok sistemin tuzlu sular veya deniz suyu içerisinde flotasyon davranışlarını anlamamıza da yardımcı olacaktır. Bu da Türkiye'deki Cevher ve Kömür Hazırlama endüstrisinde flotasyon teknolojisinin gelişmesinde temel bir altyapı oluşturacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Yürütücü Sekreterliği tarafından desteklenmiştir. Proje no: 12266 ve 15550.

Kaynaklar

- Aplan F. F., 1993. Coal properties dictate coal flotation strategies. *Miner. Eng.*, **45(1)**, 83-88.
- Aplan F. F. and Arnold B. J., 1991. Part 2: Wet fine particle concentration. Section 3: Flotation. Coal Preparation, J. W. L. a. B. C. Hardinge, Littleton, Colorado, SME.
- Arnold B. J. and Aplan F. F., 1986a. The effect of clay slimes on coal flotation, part I: The nature of the clay. *International Journal of Mineral Processing*, **17(3-4)**, 225-242.
- Barbian N., Ventura-Medina E. and Cilliers J. J., 2003. Dynamic froth stability in froth flotation. *Minerals Engineering*, **16(11)**, 1111-1116.
- Binks B. P. and Horozov T. S., Eds. (2006), Colloidal particles at liquid interfaces, Cambridge, Cambridge University Press.
- Burdukova E., Laskowski J. S. and Forbes G. R., 2009. Precipitation of dodecyl amine in KCl-NaCl saturated brine and attachment of amine particles to KCl and NaCl surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, **93(1)**, 34-40.
- Cheng F. Q., Zhang Y. N., Du H., Liu J., Nalaskowski J. and Miller J. D., 2008. Surface chemistry features in the flotation of KCl. In Proceedings of the XXIV International Mineral Processing Congress, Beijing, China.
- Craig V. S. J., Ninham B. W. and Pashley R. M., 1993. Effect of electrolytes on bubble coalescence. *Nature*, **364(6435)**, 317-319.
- Demir C., Abramov A. A. and Çelik M. S., 2001. Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts. *Miner. Eng.*, **14(7)**, 733-740.
- ETKB-BİKAF, 2008. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ile Bağlı ve İlgili Kuruluşlarının Amaç ve Faaliyetleri. *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Yayını*, Ankara, 247 s.
- ETKB, 2008. 2008 Yılı Bütçe Sunumu. *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı*,
- Fuerstenau D. W. and Fuerstenau M. C., 1956. Ionic size in flotation collection of alkali halides. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, **4156-B205**.
- George C., 1996. The Mt Keith operation. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, 9-23.
- Gourram-Badri F., Conil P. and Morizot G., 1997. Measurements of selectivity due to coalescence between two mineralized bubbles and characterization of MIBC action on froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, **51(1-4)**, 197-208.

- Guimarães R. C. and Peres A. E. C., 1999. Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column. *Miner. Eng.*, **12(7)**, 757-768.
- Hancer M., Celik M. S. and Miller J. D., 2001. The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **235(1)**, 150-161.
- Harvey P. A., Nguyen A. V. and Evans G. M., 2002. Influence of electrical double-layer interaction on coal flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **250(2)**, 337-343.
- Horsley R. M. and Smith H. G., 1951. Principles of coal flotation. **3054-63**.
- Johansson G. and Pugh R. J., 1992. The influence of particle size and hydrophobicity on the stability of mineralized froths. *International Journal of Mineral Processing*, **34(1-2)**, 1-21.
- Klassen V. I. and Mokrousov V. A., 1963. An Introduction to the Theory of Flotation. London, Butterworths.
- Kunz W., Lo Nostro P. and Ninham B. W., 2004. The present state of affairs with Hofmeister effects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **91-18**.
- Kurniawan A. U., Ozdemir O., Nguyen A. V., Ofori P. and Firth B., 2011. Flotation of coal particles in MgCl₂, NaCl, and NaClO₃ solutions in the absence and presence of Dowfroth 250. *International Journal of Mineral Processing*, **98(3-4)**, 137-144.
- Li C. and Somasundaran P., 1991. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions-Effect of magnesium. *Journal of Colloid and Interface Science*, **146(1)**, 215-218.
- Miller J. D., Yalamanchili M. R. and Kellar J. J., 1992. Surface charge of alkali halide particles as determined by laser-doppler electrophoresis. *Langmuir*, **8(5)**, 1464-1469.
- Mishra S. K., 1978. The slime problem in Australian coal flotation. Australasian I.M.M., Mill Operators Conference. Mt Isa 159-168.
- MTA, 2008. Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı 2008 Yılı ve Aylık Faaliyet Raporu. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayını, Ankara*, 31 s.
- Nguyen A. V. and Schulze H. J., 2004. Colloidal Science of Flotation. New York, Marcel Dekker.
- Oats W. J., Ozdemir O. and Nguyen A. V., 2010. Effect of mechanical and chemical clay removals by hydrocyclone and dispersants on coal flotation. *Minerals Engineering*, **23(5)**, 413-419.
- Ozdemir O., Celik M. S., Nickolov Z. S. and Miller J. D., 2007. Water structure and its influence on the flotation of carbonate and bicarbonate salts. *Journal of Colloid and Interface Science*, **314(2)**, 545-551.
- Ozdemir O., Karaguzel C., Nguyen A. V., Celik M. S. and Miller J. D., 2009a. Contact angle and bubble attachment studies in the flotation of trona and other soluble carbonate salts. *Minerals Engineering*, **22(2)**, 168-175.
- Ozdemir O., Taran E., Hampton M. A., Karakashev S. I. and Nguyen A. V., 2009b. Surface chemistry aspects of coal flotation in bore water. *International Journal of Mineral Processing*, **92(3-4)**, 177-183.
- Paulson O. and Pugh R. J., 1996. Flotation of inherently hydrophobic particles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Langmuir*, **12(20)**, 4808-4813.
- Quast K., Ding L., Fornasiero D. and Ralston J., 2008. Effect of slime clay particles on coal flotation. Proceedings of Chemeca 2008, Newcastle, Sept 28-Oct 1, Australia.
- Rogers J. and Schulman J. H., 1957. A mechanism of the selective flotation of soluble salts in the saturated solutions. In: Electrical phenomena and solid/liquid interface. Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity III.
- Schubert H., 1988. The mechanisms of collector adsorption on salt-type minerals from solutions containing high electrolyte concentrations. *Aufbereitungs-Technik*, **29(8)**, 427-435.
- Wilson I. D., Ed. (2007), Encyclopedia of Separation Science Amsterdam, Elsevier.
- Yoon R. H., 1982. Flotation of coal using micro-bubbles and inorganic salts. *Mining Congress Journal*, **68**, 76-80.