



## KİL MİNERALLERİNİN KÖMÜRÜN FLOTASYON PERFORMANSINA VE ORTALAMA KABARCİK BOYUTUNA ETKİSİ

<sup>1</sup>\*Vildan ÖNEN , <sup>2</sup>Ayşe Zeynep ÇAĞLAR , <sup>3</sup>Hasan Ali TANER 

*Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE*

<sup>1</sup>vonen@ktun.edu.tr, <sup>2</sup>aysezeynepcaglar@gmail.com, <sup>3</sup>hataner@ktun.edu.tr

### Önemli Katkılar (Highlights)

- Kil minerallerinin (kaolin ve montmorillonit) linyit kömürünün flotasyon performansına ve ortalama kabarcık boyutuna etkisi araştırılmıştır.
- Kaolin içerikli numunelerde %40-55, montmorillonit içerikli numunelerde ise %30-47 aralığında yanabilir verim değerleri elde edilmiştir.
- Montmorillonit içerikli flotasyon deneylerinde Dowfroth 250 ile; kaolin içerikli flotasyon deneylerinde ise MIBC ile nisbeten daha büyük boyutlu kabarcıklar elde edilmiştir.



## KİL MİNERALLERİNİN KÖMÜRÜN FLOTASYON PERFORMANSINA VE ORTALAMA KABARCIK BOYUTUNA ETKİSİ

<sup>1</sup>\*Vildan ÖNEN , <sup>2</sup>Ayşe Zeynep ÇAĞLAR , <sup>3</sup>Hasan Ali TANER 

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Konya,  
TÜRKİYE

<sup>1</sup>vonen@ktun.edu.tr, <sup>2</sup>aysezeynepcaglar@gmail.com, <sup>3</sup>hataner@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 28.12.2022; Kabul/Accepted in Revised Form: 03.05.2023)

**ÖZ:** Flotasyon, ince boyutlu kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılan en etkili yöntemlerdendir. Bununla birlikte, kömürün yan kayaç olarak kil minerallerini bulundurması flotasyon işlemini olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada kil minerallerinin (kaolin ve montmorillonit) ve flotasyon reaktiflerinin Tunçbilek linyit kömürünün flotasyon performansına ve ortalama kabarcık boyutuna etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda; bastırıcı olarak sodyum silikat, toplayıcı olarak gaz yağı kullanılırken, köpürtücü olarak ise metil izobütil karbinol (MIBC) ve Dowfroth 250 kullanılmıştır. Kil türü ve miktarı, bastırıcı miktarı ve köpürtücü türü ve miktarı çalışılan deneysel parametrelerdir. Bastırıcı miktarı ve kil içeriğinin etkisinin belirlendiği deneysel çalışmalarda, kaolin içerikli numunelerde %40-55, montmorillonit içerikli numunelerde ise %30-47 aralığında yanabilir verim değerleri elde edilmiştir. Köpürtücü olarak Dowfroth 250 ile daha iyi sonuçlar elde edilmiş ve montmorillonit içeren kömür numunesi, kaolin içeren kömür numunesine göre daha büyük kabarcıklar oluşmasına neden olmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar yan kayaç olarak kil bulunduran kömürlerin flotasyon davranışlarının anlaşılabilmesi ve çözüm önerileri sunulabilmesi için temel bir altyapı oluşturacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Kömür Flotasyonu, Kil Mineralleri, Ortalama Kabarcık Boyutu, Kaolin, Montmorillonit

### Effect of Clay Minerals on the Flotation Performance of Coal and Mean Bubble Size

**ABSTRACT:** Flotation is one of the most effective methods used in the enrichment of fine sized coals. However, the presence of clay minerals as gangue minerals in coal affects the flotation process negatively. In this study, the effects of clay minerals (kaolinite and montmorillonite) and flotation reagents on the flotation performance and mean bubble size of Tunçbilek lignite coal were investigated. In the experimental studies; sodium silicate was used as depressant, kerosene was used as collector, methyl isobutyl carbinol (MIBC) and Dowfroth 250 were used as frother. Clay type and amount, depressant amount and frother type and amount were the experimental parameters studied. In experimental studies in which the effect of depressant amount and clay content was determined, combustible recovery values were obtained in the range of 40-55% for samples containing kaolinite and 30-47% for samples containing montmorillonite. Better results were obtained with Dowfroth 250 as the frother, and the coal sample containing montmorillonite caused larger bubbles to form than the coal sample containing kaolinite. The results obtained from this study will form a basic infrastructure to understand the flotation behavior of coals containing clay minerals as gangue and to offer solutions.

**Keywords:** Coal Flotation, Clay Minerals, Mean Bubble Size, Kaolinite, Montmorillonite

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kömür yataklarının değerlendirilmesi; petrol ve doğal gaz yataklarının hızla tükenmesi, sık sık yaşanan petrol krizi ve değişken doğal gaz fiyatları nedeniyle günümüzde daha da önemli hale gelmektedir. Kömürün kullanılmasıyla asit yağmuru ve çevreye zararlı emisyon oluşmaktadır. Bu

\*Corresponding Author: Vildan ÖNEN, [vonen@ktun.edu.tr](mailto:vonen@ktun.edu.tr)

çevresel etkileri en aza indirmek için temiz kömür üretim teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik kapsamlı araştırma çalışmaları yapılmaktadır. Kömür üretimini ve kullanımını en üst düzeye çıkarmak amacıyla kömür madenciliği son yıllarda mekanize yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Endüstriyel gelişimle artan üretim, mekanize yöntemler ve madencilik faaliyetlerinin derinleşmesi ile birlikte özellikle kil mineralleri olmak üzere daha fazla gang minerali içeren ham kömür ortaya çıkmaktadır. Üretilen kömür sıklıkla %40 kadar mineral madde içermektedir. Bu yüksek mineral madde içeriği, kömür damarlarında iç içe geçmiş şeyl bantlarının varlığı ve/veya kil açısından zengin mineral maddelerin yan kayaçlardan istenmeden kömüre dahil olmasından kaynaklanmaktadır. Kaolin, illit ve montmorillonit gibi çeşitli killer, kül oluşturan mineral maddelerin ana bileşenleri olarak kabul edilmekte ve killer kömürdeki toplam mineral maddelerin ortalama %60-80'ini oluşturmaktadır [1-3].

Kömürün fosil yakıt olarak kullanılmasına yönelik çevresel düzenlemeler nedeniyle, mineral madde ve kükürt içeriğini azaltmak amacıyla kömür flotasyonu artık bir gereklilik halini almıştır. Ancak kil varlığı tüm cevher hazırlama proseslerinde olduğu gibi kömür flotasyonunda da şlam kaplama, mekanik taşıma, fazla reaktif tüketimi ve yüksek köpük kararlılığı gibi bazı problemlerin ana kaynağıdır [4]. Çok küçük boyutlu parçacıklarının pülp içerisinde köpük bölgesine transferi olarak tanımlanan mekanik taşıma, gang minerallerinin taşındığı en etkili mekanizma olarak kabul edilmektedir. Karıştırma hızı, hava akış hızı, pülp katı oranı, köpük özellikleri ve elektrolitlerin mekanik taşımada önemli etkilere sahip olduğu belirlenmiştir [5-6]. Elektriksel çift tabaka teorisiyle açıklanan şlam kaplama, değerli tane yüzeylerinin kil mineralleri tarafından kaplanmasına ve böylece değerli mineral yüzeyinde toplayıcı adsorpsiyonunun engellenmesine neden olmaktadır [3,6]. Köpük kararlılığının flotasyon performansı için önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. İyi köpük kararlılığının oluşturularak korunması kolay değildir. Kömür-su arayüzeyinde kil mineralleri tarafından sert bir film tabakası meydana gelmekte ve bu durum artan köpük kararlılığı ile sonuçlanmaktadır. Yüksek köpük kararlılığı nedeniyle pülp içerisinde asılı olan mineraller köpükle birlikte yukarı doğru hareket ederek selülü terk etmekte ve mekanik taşımaya neden olmaktadır [7]. Sonuç olarak, kil minerallerinin varlığından dolayı yüksek yanabilir verime ulaşılması genellikle zordur.

Yapılan çalışmalarda kaolin ve illit gibi killerin kömür flotasyonu üzerinde çok az etkisi olduğu, ancak az miktarda montmorillonitin bile kömür flotasyonunu son derece olumsuz etkilediği belirlenmiştir [3, 5,6,8]. Bu araştırmalar kil tipinin etkileme mekanizmasında temel faktör olduğunu göstermiştir. Kil mineralleri arasındaki yapısal farklılıklar flotasyondaki davranışlarında etkili olmaktadır. Bu noktadan hareketle bu çalışmada, farklı kil minerallerinin (kaolin ve montmorillonit) ve flotasyon reaktiflerinin kömür flotasyon performansına ve ortalama kabarcık boyutuna etkisi araştırılmıştır. Günümüzde kil içeren minerallerin zenginleştirilmesini iyileştirmek için kullanılan stratejiler, optimum operasyonel sonuçların elde edilmesinde yetersiz kalmakta ve kaliteli kömür yataklarının azalmasıyla birlikte kil minerallerinin etkilerinin araştırılması ve etki mekanizmalarının anlaşılması daha da önemli hale gelmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların, kil sorunu yaşayan kömür tesisleri için performansı artırmaya yönelik yeni çalışma koşullarının ortaya konmasına ve çözüm önerileri geliştirilmesine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1. Malzeme (Material)

Çizelge 1'de özellikleri verilen linyit kömürü, Kütahya-Tunçbilek'te bulunan bir özel işletmeden parça kömür halinde getirilerek laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra laboratuvar tipi bir çubuklu değirmen ile boyut küçültme işlemine tabii tutulmuştur. Numunenin  $d_{80}$  tane boyutu 300  $\mu\text{m}$ 'dur. Deneysel çalışmalar hazırlanan bu kömür numunesinin farklı oranlarda kil mineralleri (kaolin ve montmorillonit) ile karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 1.** Kömür numunesi analiz sonuçları

*Figure 1. Analysis results of coal sample*

| Analiz                           | Değerler |
|----------------------------------|----------|
| Kül içeriği (%)                  | 14,8     |
| Uçucu madde (%)                  | 30,5     |
| Toplam kükürt (%)                | 1,83     |
| Sabit karbon (%)                 | 33,22    |
| Üst ısıl kalori değeri (kcal/kg) | 4790     |
| Alt ısıl kalori değeri (kcal/kg) | 4495     |

Yapay karışım hazırlamak için kullanılan kaolin numunesi Esan Eczacıbaşı AŞ'den, montmorillonit (sodyum içerikli) ise Karakaya Bentonit AŞ'den temin edilmiştir. XRD analizi (Bruker D8) ile kaolin numunesinin kaolin mineralinden başka halloysit de içerdiği, montmorillonit numunesinin ise iki farklı kimyasal bileşime sahip montmorillonit içerdiği tespit edilmiştir [9]. D<sub>80</sub> tane boyutu; kaolin numunesi için 28 µm ve montmorillonit numunesi için 60 µm olarak belirlenmiştir. Tane boyut analizleri yaş olarak gerçekleştirilmiş (Malvern Mastersizer 2000) ve ölçümlerde kaolin için distile su, montmorillonit için ise suda dağılmadığı için distile su yerine aseton kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, bastırıcı olarak sodyum silikat (Na<sub>2</sub>O.nSiO<sub>2</sub>), toplayıcı olarak gaz yağı, köpürtücü olarak ise MIBC (metil izobütil karbinol, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O) ve Dowfroth 250 (polipropilen glikol metil eter, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) kullanılmıştır. Deneyler iletkenlik değeri 293 µS/cm ve doğal pH değeri 7.5 olan musluk suyu ile gerçekleştirilmiştir. Musluk suyu, ICP analizine göre 57.2 mg/L Ca; 8.92 mg/L Mg ve 2.9 mg/L Na içermektedir.

## 2.2. Yöntem (Method)

### 2.2.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri (Zeta Potential Measurements)

Zeta potansiyeli ölçümleri için ilk olarak kömür içeren pH değeri ayarlanmış çözeltiler, 10 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu stok çözeltilerden alınan numuneler pleksiglas hücrelere aktarılarak ZetaPlus (Brookhaven) cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Cihaz her bir numune için 10 ölçüm yaparak ortalama değer ve standart sapma vermektedir. Her numune için üç okuma yapılarak ortalaması alınmıştır. Cihaz ölçüm için elektroforez yöntemini kullanmakta ve "Smoluchowski" eşitliği ile zeta potansiyeli değerlerini hesaplamaktadır.

### 2.2.2. Flotasyon Deneylemleri (Flotation Experiments)

Flotasyon deneylemleri, Denver tipi flotasyon makinasında, 1 cm köpük yüksekliğinde, 1350 dev/dk karıştırma hızında, %10 katı oranında ve doğal pülp pH'ında (7,8) gerçekleştirilmiştir. Tüm flotasyon deneylemlerinde ilk olarak, kömür ve belirli oranda kil içeren pülp homojen bir karışım elde etmek için 5 dk karıştırılmıştır. Daha sonra sırasıyla bastırıcı, toplayıcı ve köpürtücü eklenmiş ve her reaktif için 3 dk karıştırma süresi uygulanmıştır. Sisteme hava verilerek, 4 dk süreyle köpük alımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler filtre edilerek etüvde kurutulmuş (105 °C) ve konsantrenin kül içerikleri belirlenerek yanabilir verim değerleri hesaplanmıştır (Eşitlik 1).

$$\text{Yanabilir verim (\%)} = \frac{M_t \times (100 - K_t)}{M_b \times (100 - K_b)} \times 100 \quad (1)$$

Burada; M<sub>t</sub> temiz kömür miktarını (%), K<sub>t</sub> temiz kömür kül değerini (%), M<sub>b</sub> besleme kömür miktarını (%) ve K<sub>b</sub> besleme kömür kül değerini (%) ifade etmektedir.

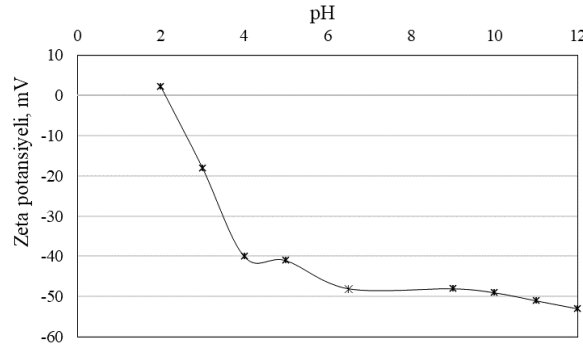
Deneysel değişkenler kil türü (kaolin ve montmorillonit) ve miktarı (%5-10-15), bastırıcı miktarı ve köpürtücü türü ve miktarı olarak belirlenmiştir. Farklı köpürtücülerle gerçekleştirilen deneylerde, köpük

fazındaki ortalama kabarcık boyutlarının belirlenebilmesi amacıyla deney düzeneğine video kamera ve ışık düzeneğinden oluşan bir görüntüleme sistemi eklenmiştir. Bu amaçla deneysel çalışmalarda camdan imal edilmiş 1,5 L hacimli cam selül kullanılmıştır. Deney sırasında fotoğraf makinesi ile 250 kare/saniye olacak şekilde çekilen yavaşlatılmış video görüntüleri içerisinde, belirlenen sürelerdeki görüntüler Image-Pro Premier Software bilgisayar programına yüklenmiştir. Program kalibre edildikten sonra, kabarcıkların netleme ayarı yapılarak ortalama kabarcık boyutu ölçülmüştür.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 3.1. Zeta Potansiyeli Sonuçları (Zeta Potential Results)

Zeta potansiyeli ölçümlerinde kömür numunesi için sıfır yük noktası pH 2,1 olarak tespit edilmiştir (Şekil 1). Sıfır yük noktası katı yüzeyinin toplam elektriksel yükünün sıfır olduğu potansiyel tayin edici iyonların kritik konsantrasyonudur. Mineral yüzeyinin yük kazanması bu iyonlar sayesinde olmaktadır. Kömür için potansiyel belirleyici iyonlar  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarıdır. Çözelti pH değeri sıfır yük noktasındaki pH değerinden büyükse katı yüzeyi negatif, küçük ise pozitif yüklü olmaktadır. Kömürün sıfır yük noktası, kömürleşme derecesine ve dolayısıyla karbon içeriğine göre değişmektedir. Molatlhegi ve Alagha [10], temiz kömürün sıfır yük noktasını yaklaşık pH 3,5 olarak belirleyerek, kömür yüzeyinin düşük pH değerlerinde  $H^+$  iyonu adsorpsiyonuyla pozitif, pH 3,5 üzerinde ise  $OH^-$  iyonlarının adsorpsiyonuyla negatif olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışılan kil minerallerinden montmorillonit için sıfır yük noktası tespit edilemezken, kaolin için tespit edilen sıfır yük noktası pH 2,5'tir. Flotasyon pülpünün doğal pH'ında kömür, montmorillonit ve kaolinin zeta potansiyeli değerleri sırasıyla -47 mV, -44 mV ve -40 mV olarak belirlenmiştir [9].



Şekil 1. Linyit kömürünün farklı pH değerlerine bağlı zeta potansiyeli değerleri

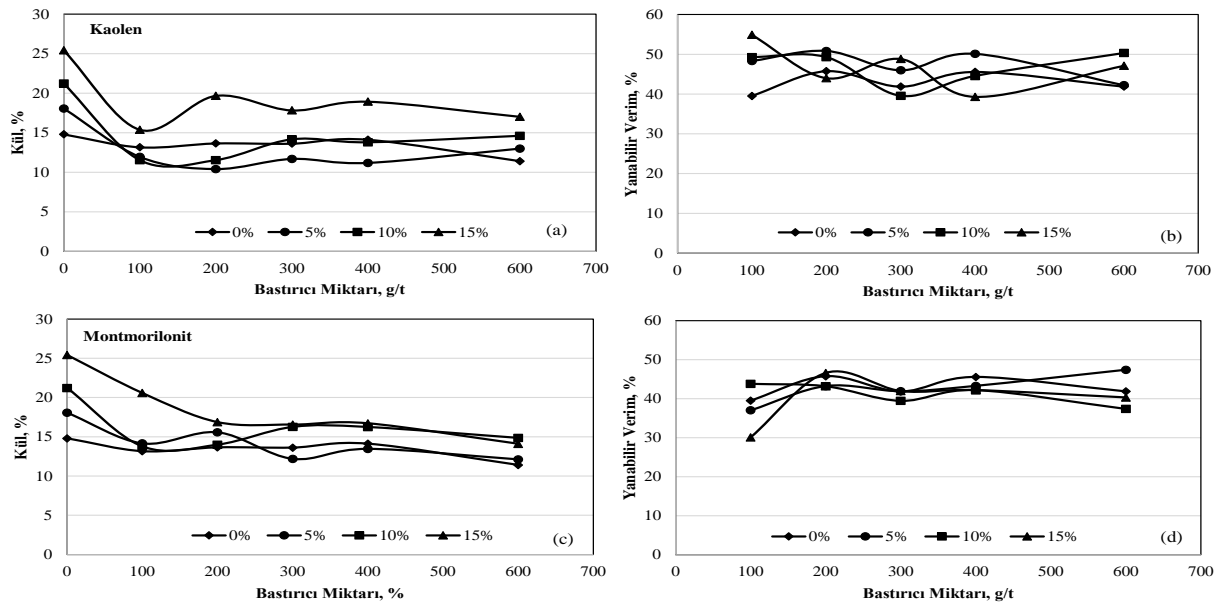
Figure 1. Zeta potential values of lignite coal depending on different pH values

Kömürde gang minerali olarak kil minerallerinin bulunması flotasyonda yüzey kimyasını önemli ölçüde etkilemektedir. Kil mineralleri pH'a bağlı olarak negatif yüzey yüküne sahiptir. Nötr ve asidik pH değerlerinde ise kil minerallerinin kenar kısımları pozitif yüklüdür. Literatürde kil minerallerinin köşelerinde ve yüzeylerindeki anizotropik yüklerin, mineral yüzeyinde şlam kaplamaya neden olduğu ifade edilmektedir. Bu durum, flotasyon veriminin azalmasına yol açmaktadır [7]. Xu ve diğ. [3], montmorillonit ve kaolinin kömür flotasyonuna etkilerini pH'a bağlı zeta potansiyeli ölçümleri yaparak araştırmışlar ve kömür-montmorillonit karışımlarında, montmorillonitin tek başına ölçülen zeta potansiyeli değerine yakın değerler tespit ederek, kömür yüzeylerinin neredeyse tamamının montmorillonit tarafından kaplanmış olduğunu belirlemişlerdir. Ancak söz konusu olan bu çalışmada, kaolin ve kömürün zeta potansiyeli değerleri birbirine çok yakın olduğundan süspansiyonun zeta potansiyeli değerine bakarak kaolinin kömürün yüzeyini kapladığını söylemenin zor olduğu ifade edilmektedir. Sunulan bu çalışmada da benzer şekilde çalışılan pH aralığında kömür ve kil mineralleri yakın zeta potansiyeli değerlerine sahip olduğu için ayrıca mineral karışımları için zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmemiştir.

### 3.2. Kil Mineralleri ve Bastırıcı Miktarının Kömür Flotasyonuna Etkisi (Effect of Clay Minerals and Amount of Depressant on Coal Flotation)

Bastırıcılar, elektrostatik ve/veya sterik itme yaratarak parçacıklar arasındaki koloidal etkileşimleri değiştirmek için yaygın olarak kullanılır. Genellikle anyonik polimerlerdir ve mineral yüzeyine adsorbe olarak mineral yüzeyini daha negatif yaparlar [11,12]. Uygun bastırıcı ve miktarının seçilmesi, flotasyon performansı ve seçicilik için önemlidir. Köpük flotasyonunda sodyum silikatın ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) gang minerallerini daha hidrofilik hale getirerek silikat ve karbonat minerallerini bastırıldığı bilinmektedir. Aynı zamanda sodyum silikat, gang minerali yüzeyine adsorbe olan ve negatif yüklü mineraller ile gang mineralleri arasındaki elektrostatik itme kuvvetini  $\text{SiO}_3^{2-}$  ve  $\text{HSiO}_3^-$  iyonlarıyla artıran etkili bir dağıtıcıdır[13].

DeneySEL çalışmalar kil içermeyen ve her iki kili değişen oranlarda (%5-10-15) içeren kömür numuneleri ile gerçekleştirilmiştir. Kil içermeyen besleme ile 600 g/t bastırıcı miktarında %11,4 kül içerikli konsantre %42 yanabilir verimle elde edilirken, 200 g/t bastırıcı miktarında ise %13,6 kül içerikli konsantre %46 yanabilir verimle elde edilmiştir. %5 ve %10 kaolin ilaveli deneylerde 200 g/ton bastırıcı ilavesinden sonra kül içeriği artarken yanabilir verim değerlerinde düşüş gözlenmiştir (Şekil 2a-b). Genel olarak kaolin içerikli numunelerle yanabilir verim %40-55 aralığında değişmektedir (Şekil 2b). Kaolin ile gerçekleştirilen deneylerde, optimum bastırıcı miktarı 200 g/t olarak tespit edilmiştir. Montmorillonit içerikli deneylerde bastırıcı miktarındaki değişimin konsantre külü ve yanabilir verim üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir ve yanabilir verim %30-47 aralığında değişmektedir (Şekil 2c-d).



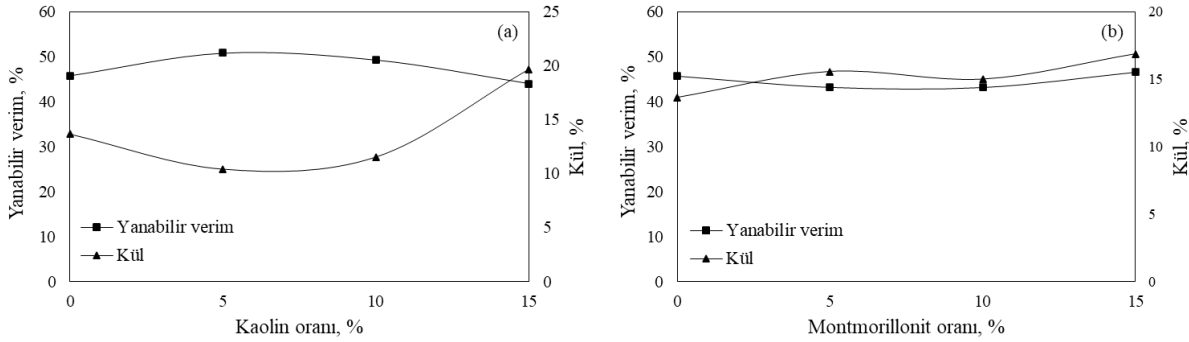
**Şekil 2.** Kil içermeyen ve farklı oranlarda (%5-10-15) kil içeren kömür numunelerinin flotasyonunda bastırıcı miktarının kül içeriğine (kaolin-a ve montmorillonit-c) ve yanabilir verime (kaolin-b ve montmorillonit-d) etkisi

*Figure 2.* The effect of the amount of depressant on the ash content (kaolin-a and montmorillonite-c) and combustible recovery (kaolin-b and montmorillonite-d) in the flotation of coal samples that do not contain clay and contain clay at different rates (5-10-15%)

Literatürde, yanıcı madde kazanımının, kömür-montmorillonit numunesi için kömür-kaoline göre daha düşük olduğu belirtilmekte ve bu bulgular genellikle montmorillonitin düşük konsantrasyonda bile yüksek viskozite artışına sebep olmasıyla açıklanmaktadır [5]. Kaolin ise montmorillonitin aksine pülp viskozitesini üzerinde çok az etkiye sahiptir. Ancak kaolinin de önemli ölçüde gang sürüklenmesine neden olduğu bilinmektedir. Zhang ve diğ. [14], kaoline kıyasla bentonitin daha düşük sürüklenme derecesi gösterdiğini belirterek, bu durumu kaolin parçacıklarının düşük yoğunluklu gevşek ağ yapılarının oluşumu ile ilişkilendirmiştir. Kaolin taneleri flotasyon sırasında suda ve kabarcıkları çevreleyen sıvı

filimde kolayca süspanse edilerek pülp fazından köpük fazına ve mekanik sürüklenme mekanizmasıyla konsantreye taşınabilmektedir.

200 g/ton bastırıcı miktarı için her iki kilin etkileri karşılaştırıldığında; kaolin miktarı arttıkça yanabilir verim azalmış ve konsantredeki kül içeriği %15 kaolin eklenmesiyle önemli miktarda artmıştır. Buna karşılık montmorillonitin eklenmesiyle, kil miktarının artmasıyla konsantrenin kül içeriği artarken, yanabilir verimde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 3). Literatürde montmorillonitin hacimce %4 katı oranında, kaolin süspanسیونlarının ise hacimce %10 katı oranından daha yüksek konsantrasyonlarda sorunlu hale geldiği ifade edilmektedir [15]. Farklı bastırıcı konsantrasyonlarında yapılan flotasyon deneyleri ile yanabilir verimin önemli ölçüde artmadığı görülmüştür. Arnold ve Aplan [8], kaolinin dağıtıcı ile tamamen bastırılmadığını ve mekanik taşınmayla flotasyon verimini düşürdüğünü; bentonitin ise dağıtıcı ile bastırılmasına rağmen şlam kaplama ile flotasyon verimini düşürdüğünü ifade etmiştir. Flotasyon verimini artırmak amacıyla kil minerallerini zenginleştirme öncesi hidrosiklonlar gibi mekanik yollarla uzaklaştırmanın belirli ölçüde katkı sağlayabileceği düşünülebilir. Ancak bu uygulamanın da önemli ölçüde cevher kaybına yol açabileceği unutulmamalıdır. Ayrıca, linyit yüzeyinde oksijen içeren çok sayıda fonksiyonel grup bulundurmakta ve oldukça hidrofilik özellik göstermektedir. Yüksek dereceli kömürlere göre linyit flotasyonu daha zordur ve yüzeyi genellikle gözenekli yapıdadır. Su, kömür yüzeyindeki gözenekleri doldurabilir, bu da su filminin stabilitesini artırdığından kömür ve kabarcık tutunmasını engellemektedir. Diğer bir deyişle, kalın bir su filmi kabarcık ve kömürün tutunmasını engellediği gibi toplayıcıların linyit yüzeyinde adsorpsiyonunu da önlemektedir [16]. Bu nedenle bu çalışmada linyitin genellikle düşük yanabilir verimle yüzdürüldüğü söylenebilir.



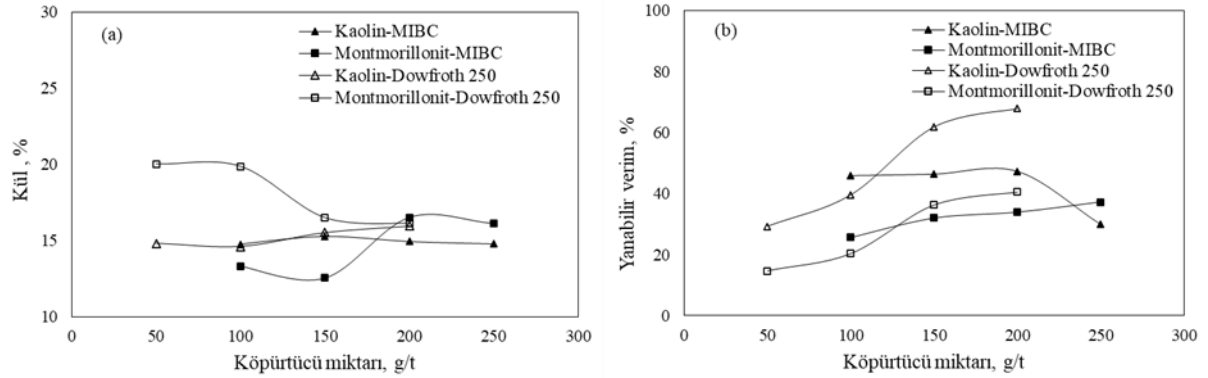
Şekil 3. Kil miktarının (kaolin-a ve montmorillonit-b) kül içeriğine ve yanabilir verime etkileri (200 g/t bastırıcı miktarda)

Figure 3. Effects of clay amount (kaolin-a and montmorillonite-b) on ash content and combustible recovery (200 g/t depressant amount)

### 3.3. Kil Mineralleri Varlığında Köpürtücü Türü/Miktarının Kömür Flotasyonuna ve Ortalama Kabarcık Boyutuna Etkileri (Effects of Frother Type/Amount on Coal Flotation and Mean Bubble Size in the Presence of Clay Minerals)

Köpürtücüler pülp içerisine kabarcık özelliklerini ve mineral-kabarcık çarpışmasını iyileştirmek için ilave edilir. Su-hava arayüzünde köpürtücünün adsorpsiyonu ile kabarcığın su tabakası kalınlaşır, boyutu küçülür, yükselme hızı düşer ve deformasyonu azalır. Bunlar, kömürün yüzdürülmesini önemli ölçüde etkileyen temel faktörler olarak kabul edilmektedir [17]. Flotasyonda temel süreçler olarak kabul edilen mineral-kabarcık çarpışması, bağlanma ve ayrılma mekanizmaları büyük ölçüde kabarcık boyutuna ve köpük kararlılığına bağlıdır. Bu nedenle, flotasyonda köpüğün oluşumu ve kararlılığı önemlidir ve konsantre tenör-verimini belirleyen önemli bir faktördür. Köpürtücü, flotasyonda önemli bir rol oynar ve seçimi köpük üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Yapılan çalışmalar alkil zincir uzunluğunun, hidroksil pozisyonunun ve köpürtücü tiplerinin kabarcık yükselme hızı üzerinde farklı etkilere neden olduğunu göstermiştir. Köpüğün oluşumu ve kararlılığı flotasyon için gerekli bir koşul olduğundan, farklı tipte

yüzey aktif maddelerin ve hidrokarbonların köpük kararlılığı üzerindeki etkileri de önemlidir [18]. Bu amaçla kil varlığında köpürtücü türü ve miktarının etkisinin belirlendiği deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Bu deneylerde toplayıcı miktarı 6700 g/ton ve bastırıcı miktarı kaolin için 200 g/t, montmorillonit için ise 300 g/t olarak seçilmiştir [19].



**Şekil 4.** %10 kil (kaolin ve montmorillonit) içeren kömür numunelerinin köpürtücü türü (Dowfroth 250 ve MIBC) ve miktarına bağlı kül içeriği (a) ve yanabilir verim değerleri (b)

*Figure 4.* Ash content (a) and combustible recovery values (b) of coal samples containing 10% clay (kaolin and montmorillonite) depending on the type (Dowfroth 250 and MIBC) and amount of frothers

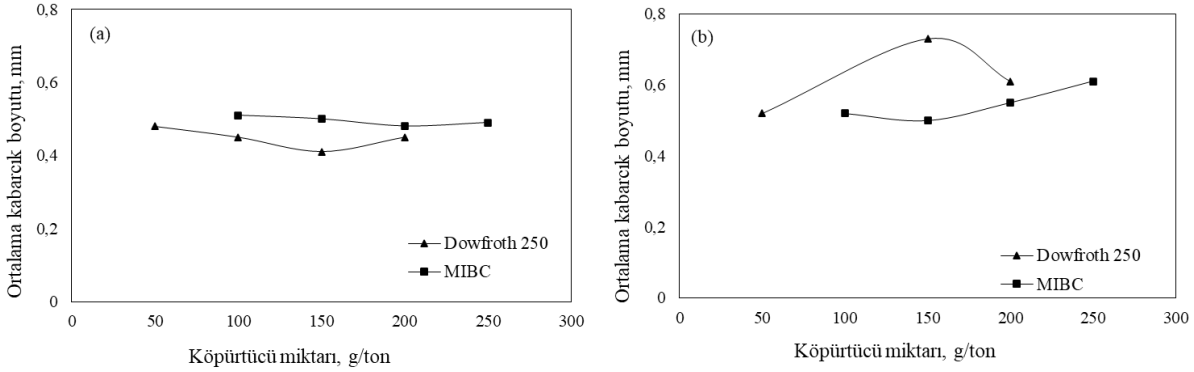
Kömür-kaolin karışımlarında her iki köpürtücü için yaklaşık %15 kül içeriğine sahip kömür konsantreleri elde edilmiştir. Dowfroth 250 miktarının artması ile birlikte yanabilir verim önemli ölçüde artarken, 200 g/ton köpürtücü konsantrasyonunda yaklaşık %68 yanabilir verim değeri elde edilmiştir. Kömür ve yanıcı maddenin geri kazanımının, köpürtücü konsantrasyonuyla önemli ölçüde arttığı bilinmektedir [17]. Buna kabarcık boyutu ve hızındaki dikkate değer bir azalma neden olmaktadır [20]. Düşük köpürtücü miktarlarında ise köpük tabakası kolayca bozulmaktadır ve köpükteki mineraller pülpe geri dönmektedir [21]. MIBC kullanıldığında ise 200 g/t üzerinde yanabilir verim değerinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Kömür-montmorillonit karışımlarında ise kaolin içerikli numunelere göre daha yüksek kül içeriğine sahip konsantreler daha düşük yanabilir verim değerlerinde elde edilmiştir. Bu karışımlarda MIBC için yanabilir verim değerleri %25-37; Dowfroth 250 için ise %15-41 aralığında değişmektedir. Yapılan çalışmalar genel olarak köpürtücü türünün verimden ziyade flotasyon hızını etkilediğini göstermektedir. Flotasyon hızındaki artış tane etrafındaki sıvı filminin kalınlığının azalması sonucunda tanelerin kabarcıklara tutunma olasılığının artması ile ilişkilendirilmiştir. Sıvı filmin kalınlığının azalması adsorbe olan toplayıcı miktarının artmasına neden olmaktadır [21]. Sonuç olarak her iki kil mineralini içeren kömür karışımları için, Dowfroth 250 ile daha iyi sonuçlar elde edildiği söylenebilir. Literatürde Dowfroth 250 ile oluşan köpüğün daha akışkan ve hareketli bir yapıya sahip olduğu ifade edilmektedir [22].

Flotasyon performansı, oluşan kabarcığın boyutu ile yakından ilişkilidir. Mineral ve kabarcığın çarpışma ve tutunma olasılığı küçük kabarcıklar varlığında artmaktadır. Yapılan çalışmalarda köpük yükselme hızının artan köpük boyutu ile; mineral-kabarcık çarpışma olasılığının ise daha küçük kabarcıkların oluşması ile arttığı belirlenmiştir [21]. Bu nedenle ortalama kabarcık boyutunun belirlenmesi ve kontrol edilmesi flotasyon performansı açısından çok önemlidir. Aynı zamanda, görüntü analiz teknikleri ile flotasyon köpüğünün incelenmesi sonucu flotasyon konsantrasyonunun kalitesi de belirlenebilmektedir [23]. Köpürtücü miktarının kabarcığın boyutu üzerinde belirgin bir etkisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca daha önce ifade edildiği gibi kil mineralleri de köpük kararlılığını değiştirerek ortalama kabarcık boyutu üzerinde etkili olmaktadır.

Kil türü ve köpürtücü miktarına bağlı olarak belirlenen ortalama kabarcık boyutları Şekil 5'te sunulmuştur. Montmorillonit ilaveli kömür numunesiyle gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde Dowfroth 250 ile, kaolin ilaveli kömür numunesiyle gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde ise MIBC ile daha büyük kabarcıklar elde edilmiştir. Kaolin ilaveli kömür numunesiyle oluşan kabarcıkların



boyutlarında artan köpürtücü konsantrasyonlarına bağlı etkili bir değişim gözlenmemektedir. Montmorillonit ilavesinde 150 g/ton köpürtücü konsantrasyonunun üzerinde Dowfroth 250 ile ortalama kabarcık boyutları küçülürken, MIBC ile büyümektedir. Genel olarak montmorillonit ilavesiyle daha büyük kabarcıklar elde edildiği gözlenmektedir. Köpürtücüden beklenen daha küçük boyutlu kabarcıklar meydana getirmesidir. Böylece, flotasyon selülü içindeki havanın daha iyi dağılması sağlanabilir [24]. Ayrıca, küçük boyutlu kabarcıklar ile artan yüzey alanı toplanabilen hidrofobik tane miktarının artması anlamını taşımaktadır [25]. Şekil 4'te de montmorillonit ilavesiyle daha düşük yanabilir verim değerleri elde edilmesi bu sonucu destekler niteliktedir.



Şekil 5. Kil türü (kaolin-a ve montmorillonit-b) ve köpürtücü miktarına bağlı olarak ortalama kabarcık boyutlarının değişimi (%10 kil oranı için)

Figure 5. Variation of the mean bubble size depending on the clay type (kaolin-a and montmorillonite-b) and amount of frother (for 10% clay ratio)

#### 4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER (RESULTS and SUGGESTIONS)

Bu çalışmada, kil minerallerinin (kaolin ve montmorillonit) ve flotasyon reaktiflerinin Tunçbilek bölgesi linyit kömürünün flotasyon performansına ve ortalama kabarcık boyutuna etkisi araştırılmıştır.

Kömür numunesi için zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta pH 2,1 olarak belirlenmiştir. Optimum bastırıcı miktarı kaolin içerikli numuneler için 200 g/t olarak tespit edilmiştir. Montmorillonit içerikli deneylerde ise bastırıcı miktarındaki değişimin konsantre külü ve yanabilir verim üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Genel olarak kaolin içerikli numunelerde yanabilir verim %40-55, montmorillonit içerikli numunelerde ise %30-47 aralığında değişmektedir.

Montmorillonit ilavesiyle gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde Dowfroth 250 ile; kaolin ilavesiyle gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde ise MIBC ile daha büyük kabarcıklar elde edilirken; montmorillonitin flotasyonda daha büyük kabarcıklar oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Dowfroth 250 ile kömür flotasyonunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

#### Etik Standartlar Bildirimi (Declaration of Ethical Standards)

Çalışma etik standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

#### Yazar Katkı Beyannamesi (Credit Authorship Contribution Statement)

**Vildan Önen:** Deneylerin tasarlanması, orjinal taslak yazma-düzenleme-revizyon, **Ayşe Zeynep Çağlar:** Araştırma, deneysel çalışmaların yürütülmesi **Hasan Ali Taner;** Analizler, orjinal taslak düzenleme, görselleştirme.

**Çıkar Çatışması Beyannamesi (Declaration of Competing Interest)**

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

**Destek / Teşekkür (Funding / Acknowledgements)**

Bu çalışmanın yürütülmesi esnasında herhangi bir kurum veya kuruluştan maddi bir destek alınmamıştır.

**Veri Kullanılabilirliği (Data Availability)**

Uygulanamaz.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- [1] J. W. Leonard III, *Coal preparation*, Society of Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, CO (USA), 1991.
- [2] F. F. Aplan, "The historical development of coal flotation in the United States", *Advances in flotation technology*, pp. 269-287, 1999.
- [3] Z. Xu, J. Liu, J. W. Choung, and Z. Zhou, "Electrokinetic study of clay interactions with coal in flotation", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 68, pp. 183-196, 2003.
- [4] H. A. Taner ve V. Önen, "Killerin pülp ortamındaki davranışı ve flotasyona etkisi", *Madencilik Dergisi*, Cilt 55, ss 45-51, 2016.
- [5] Y. Xing, X. Xu, X. Gui, Y. Cao, and M. Xu, "Effect of kaolinite and montmorillonite on fine coal flotation", *Fuel*, vol. 195, pp. 284-289, 2017.
- [6] Y. Xing, M. Xu, F. Guo, J. Luo, Y. Zhang, Y. Cao and X. Gui, "Role of different types of clay in the floatability of coal: Induction time and bubble-particle attachment kinetics analysis", *Powder Technology*, vol. 344, pp. 814-818, 2019.
- [7] B. Wang and Y. Peng, "The interaction of clay minerals and saline water in coarse coal flotation", *Fuel*, vol. 134, pp. 326-332, 2014.
- [8] B. J. Arnold and F. F. Aplan, "The effect of clay slimes on coal flotation, part I: The nature of the clay", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 17, No. 3-4, pp. 225-242, 1986.
- [9] H. A. Taner, "Kil minerallerinin yapısal özelliklerinin metal sülfürlerin flotasyon performansına etkisi", Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya, 2019.
- [10] O. Molatlıhegi and L. Alagha, "Ash depression in fine coal flotation using a novel polymer aid", *International Journal of Clean Coal and Energy*, vol. 5, No. 4, pp. 65-85, 2016.
- [11] L. Huynh, A. Feiler, A. Michelmores, J. Ralston and P. Jenkins, "Control of slime coatings by the use of anionic phosphates: A fundamental study", *Minerals Engineering*, vol. 13, No. 10-11, pp. 1059-1069, 2000.
- [12] W. J. Oats, O. Özdemir and A. V. Nguyen, "Effect of mechanical and chemical clay removals by hydrocyclone and dispersants on coal flotation", *Minerals Engineering*, vol. 23, No. 5, pp. 413-419, 2010.
- [13] Y. Yu, L. Ma, M. Cao and Q. Liu, "Slime coatings in froth flotation: A review", *Minerals Engineering*, vol. 114, pp. 26-36, 2017.
- [14] M. Zhang, N. Xu and Y. Peng, "The entrainment of kaolinite particles in copper and gold flotation using fresh water and sea water", *Powder Technology*, vol. 286, pp. 431-437, 2015.
- [15] X. Chen and Y. Peng, "Managing clay minerals in froth flotation—A critical review", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 39, No. 5, pp. 289-307, 2018.
- [16] Y. Peng, Y. Mao, W. Xia and Y. Li, "Ultrasonic flotation cleaning of high-ash lignite and its mechanism", *Fuel*, vol. 220, pp. 558-566, 2018.

- [17] H. Zhu, J. Zhu, F. Min, A. L. Valdivieso, M. A. C. Arroyo and H. Wang, "Effect of frother addition mode on coal flotation in downflow flotation column", *Journal of Cleaner Production*, vol. 278, No. 123844, 2021.
- [18] Y. Cheng, F. Min, H. Li, J. Chen and X. Fu, "Effect of reagent interaction on froth stability of coal flotation", *Fuel*, vol. 318, No. 123417, 2022.
- [19] A. Z. Çağlar, "Kil minerallerinin kömürün flotasyon performansına ve köpük boyutuna etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya, 2019.
- [20] M. Maldonado, J. J. Quinn, C. O. Gomez and J. A. Finch, "An experimental study examining the relationship between bubble shape and rise velocity", *Chemical Engineering Science*, vol. 98, pp. 7-11, 2013.
- [21] S. Saklara, S. Ersayın ve İ. Bayraktar, "Flotasyon modelleri", *Bilimsel Madencilik Dergisi*, Cilt 37, No 2, ss. 3-20, 1998.
- [22] H. Hacıfazlıoğlu, "Kolon flotasyonu ile bitümlü kömür atıklarından temiz kömür kazanımı", *AKÜ Fen Bil. Der.*, Cilt 2, ss. 11-19, 2008.
- [23] Z. Ekmekçi, M. Can, D. Sutterland, A. Aslan, E. Bağcı ve Ç. Ökten, "Flotasyonda palıp kimyasındaki değişimlerin köpük fazına etkilerinin görüntü analiz sistemi ile belirlenmesi", *TÜBİTAK Projesi*, Ankara, 2005.
- [24] S. M. Bulatovic, "*Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*", Elsevier, Boston, U.S.A., 2007.
- [25] C. Chen, Development of measurement of froth characteristics, Master of Science Thesis in the Master Degree Program, Chalmers University of Technology, Advanced Engineering Materials, Gothenburg, 2012.