

ŞIRNAK ASFALTİTLERİNDEN KÜLÜN FLOTASYON YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Deashing of Sırnak Asphaltites by Froth Flotation Method

Fatma Deniz AYHAN^o
Halime ABAKAYⁿ
Fikri KAHRAMAN^{*''''}

ÖZET

Bu çalışmada, flotasyon yöntemi ile Sırnak asfaltitlerinin külünün düşürülebilirle olasılığı araştırılmıştır. Bu amaçla, öğütme süresinin, katı oranının, pH' nın, toplayıcı miktarının, bastırıcı miktarının ve köpürtücü miktarının flotasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En iyi koşullar, katı oranı % 5, pH 8, toplayıcı miktarı 0 g/t, bastırıcı miktarı 150 g/t ve köpürtücü miktarı 100 g/t olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, Şırnak asfaltitlerine flotasyon yönteminin uygulanması ile % 76,61 yanabilir verimle, % 32,95 kül içerikli temiz asfaltit elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Asfaltit, Flotasyon, Kül, Külün Uzaklaştırılması.

ABSTRACT

In this study, the possibility of cleaning Sırnak asphaltite by froth flotation was investigated. For this purpose, laboratory tests were carried out in order to investigate the effects of grinding time, pulp density, pH, collector amount, depressant amount, frother amount on the overall performance of the flotation process. The best conditions determined were as follows: pulp density: 5 %, pH: 8, collector amount: 0 g/t, depressant amount: 150 g/t and frother amount: 100 g/t.

As a result, applying flotation method to Sırnak asphaltite; a clean asphaltite assaying 32,95 % ash with 76,61 % combustible yield was obtained.

Keywords : Asphaltite, Flotation, Ash, Ash Removal.

^o Dr., Dicle Üniversitesi, Maden Müh. Böl., 21280, DİYARBAKIR

ⁿ Maden Y. Mühendisi, Dicle Üniversitesi, Maden Müh. Böl., 21280, DİYARBAKIR

^(*) Doç.Dr., Dicle Üniversitesi, Maden Müh. Böl., 21280, DİYARBAKIR

1. GİRİŞ

Asfaltitler, koyu renkli (siyah, siyah-kahverengi), sert olmayan hidrokarbonlardır. Karbon sülfürdeki çözünürlükleri % 90-100, ergime dereceleri 120-315 °C arasında değişmektedir (Işıganer, 1985). Dünyanın pek çok yerinde asfaltit yatakları mevcuttur (Parnell, 1994a). Asfaltit, petrolün zaman, sıcaklık ve basıncın etkisi altında metamorfizmaya uğraması sonucu oluşmuştur (M.T.A., 1990; M.T.A., 1982). Mezozoik-Senozoik jeolojik zamana ait asfaltit yatakları büyük miktarda kil mineralleri, kuvars, albit, ortoklaz ve pirit içermektedirler (Parnell, 1991). Asfaltitler, üçüncü jeolojik zamana ait fayların birbiri üzerine binmesi sırasında meydana gelen kırılmalar sonucu faylanma düzlemlerinin içine girmiştir (Parnell, 1994b). Asfaltitler yüksek kül içerikli, Mo, Ni ve Ti içeren metallerce zengin maddelerdir (Saltoğlu vd., 1978; fcebküchner, 1969; Lebküchner vd., 1972).

Kömür madenciliğinde mekanizasyonun artışı ile tüvenan kömüre; alt, üst ve ara katlardan inorganik materyallerin karışması nedeni ile kömürde kül yapıcı minerallerin miktarı artmaktadır. Bu durum flotasyon devresinde önemli problemler oluşturmaktadır (Burdon vd., 1976; Mishra, 1978). Kömür, kül ve kükürt gibi safsızlıklar içermektedir. Kömürden temiz ürün elde edilmesi için içerisindeki inorganik safsızlıkların en aza indirilmesi gerekmektedir. Günümüz koşullarında çok ince tane büyüklüğündeki minerallere uygulanan yöntemlerden biri de flotasyondur (Oruç, 1996; Mamurekli, 1987). Kömürlerin yüzdürülme özelliği, boyut dağılımına, oksidasyon derecesine, yaşına ve petrografik yapısına bağlıdır (Brown, 1962; Oruç, 1996).

Asfaltitler genellikle Türkiye' nin Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde, ısınma amacı ile kullanılmaktadırlar. Bu nedenle, Şırnak Bölgesi asfaltitlerinin kül ve kükürtten arındırılarak çevreye uyumlu evsel bir yakıt haline getirilmesi olanakları araştırılmalıdır. Bu çalışmada, Şırnak asfaltitlerinin kül değerinin flotasyon yöntemi ile düşürülerek kalitesinin artırılması araştırılmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Deneysel çalışmalar, Şırnak ili asfaltit

yataklarında üretim yapılan 1 nolu ocaktan alınan 100 kg temsili asfaltit örneği üzerinde yapılmıştır. Temsili asfaltit örneğinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1' de verilmiştir.

Çizelge 1. Asfaltitin Kimyasal Analiz Sonuçları.

Analiz Edilen Bileşen	Havada	
	Kuru Kömürde	Kuru Kömürde
Nem, %	0,46	-
Kül, %	44,63	44,84
Uçucu Madde, %	37,84	38,01
Sabit Karbon	17,07	17,15
Toplam Kükürt, %	6,02	6,03
Alt Isı Değeri, kcal/kg	4796	4809
Üst Isı Değeri, kcal/kg	4987	4999

Asfaltitin tane boyut dağılımı ve tane boyutuna göre kül içeriğinin (kuru bazda) değişimi Çizelge 2' de verilmiştir.

Çizelge 2. Asfaltitin Elek-kül Analizi.

Tane Boyutu (mm)	Ağırlık %	Kül %
-50+20	28,95	44,40
-20+4,75	35,90	43,27
-4,75+0,5	26,54	44,16
-0,5+0,212	4,30	44,75
-0,212+0,075	2,85	45,57
-0,075	1,46	46,58
Toplam	100,00	44,01

2.2. Yöntem

Asfaltitin -50+20 mm, -20+4,75 mm, -4,75+0,5 mm tane boyutlarında ağır ortam ile yıkama çalışmaları yapılmıştır. Ancak bu tane boyutlarında asfaltit yeteri kadar serbestleşemediğinden, yıkama çalışmalarından olumlu sonuç alınamamıştır. Bu nedenle, 0,5 mm altına indirilen asfaltit De flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Flotasyon deneyleri 1 litre kapasiteli Denver tipi laboratuvar flotasyon cihazında, musluk suyu (pH: 7,5) kullanılarak yapılmıştır. Flotasyon başlangıç deney koşulları-aşağıdaki gibidir.

Katı oranı	%20
Karıştırma hızı	1000d/dk.
pH	8
Bastırıcı	Na ₂ SiO ₃ , 100 g/t
Kollektor	Gazyağı, 1250 g/t
Köpürtücü	Çamyağı, 50 g/t
Koşullandırma süresi	20 + 10 + 10 + 5dk.
Flotasyon süresi	4dk.

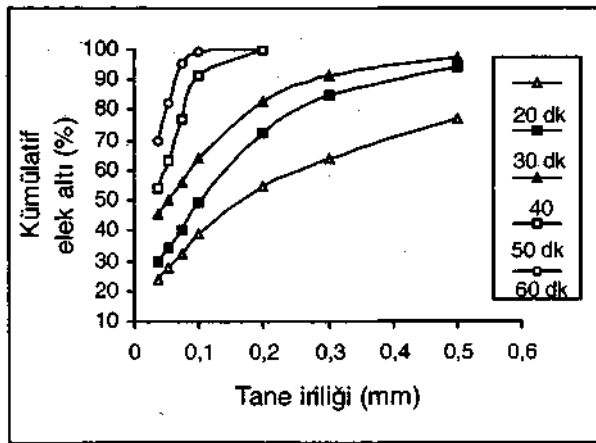
3. BULGULAR

3.1. Öğütme Süresinin Etkisi

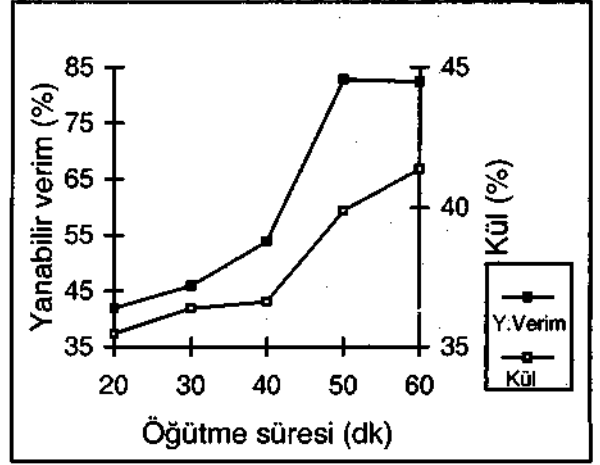
Asfaltit flotasyonu için en uygun tane boyutunu belirlemek amacı ile farklı öğütme sürelerinde öğütme yapılarak öğütme süresinin flotasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla bir dizi öğütme deneyi ve bu öğütme sürelerinde flotasyon deneyleri yapılmıştır. Öğütme ve eleme koşulları aşağıdaki gibidir.

Değirmen tipi	Bilyalı
Bilya yığın doldurma oranı	%47
Katı doldurma oranı	%24
Bilya net doldurma oranı	%23
Değirmen hızı	58 d/dk
Öğütme tipi	Kuru
Eleme tipi	Yaş
Eleme Miktarı	50 g.

Belirli sürelerde öğütülen asfaltitin karşılaştırmalı kümülatif elek altı eğrileri Şekil 1' de, bu öğütme sürelerinde yapılan flotasyon deney sonuçları ise Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 1 . Farklı sürelerde öğütülen asfaltitin kümülatif elek altı eğrileri



Şekil 2. Öğütme süresinin flotasyona etkisi

Yanabilir verim değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Vamvuka ve Agridotis, 2001).

$$Y.Verim (\%) = \frac{C (1 - x_c)}{F (1 - x_c)} \times 100$$

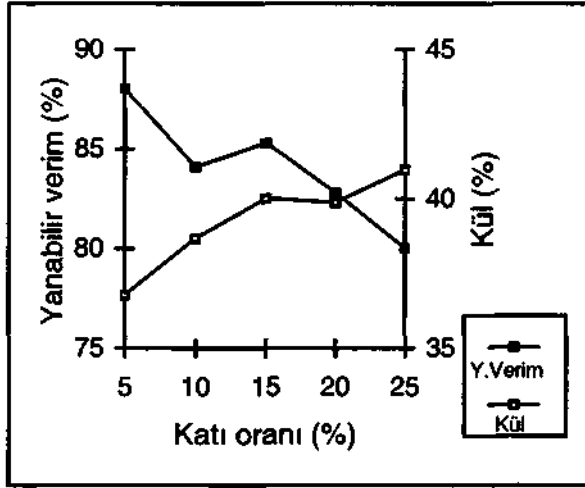
Burada;

- C : Konsantre miktarı
- F : Besleme miktarı
- x_c : Konsantrenin kül oranı
- x_c : Beslemenin kül oranı

Şekil 2' den görülebileceği gibi öğütme süresi arttıkça yanabilir verim artmaktadır. En yüksek yanabilir verim değerinin (% 82,83) elde edildiği 50 dakikalık sürede kömürün % 77'si 0,075 mm' nin altındadır. Asfaltitin tane iriliği küçüldükçe flotasyon yanabilir verimi artmıştır ve en iyi öğütme süresi 50 dakika olarak alınmıştır. Düşük öğütme sürelerinde elde edilen düşük verimler, flotasyon işlemine giren asfaltitin serbestleşmesinin yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Serbestleşmenin etkisini denemek amacı ile asfaltit örneğinin tamamı - 0,038 mm.'nin altına indirilmiştir. Aynı deney koşullarında bu tane boyutunda yapılan flotasyon deneyi sonucunda % 37,50 kül ve % 10,52 yanabilir verimle konsantre elde edilmiştir. Tane iriliğinin % 100' nün -0,038 mm' nin altına geçirilmesi ile yapılan flotasyon deneyinden olumlu sonuç alınamamış ve tane iriliğinin çok küçülmesi asfaltit flotasyonunu olumsuz yönde etkilemiştir. Asfaltitin hidrofob bir malzeme olması ve serbestleşme olsa bile yapılan flotasyon deneylerinde ince boyutta asfaltitin ıslanma kabiliyetinin büyük ölçüde azalması bu sonuca neden olmuştur.

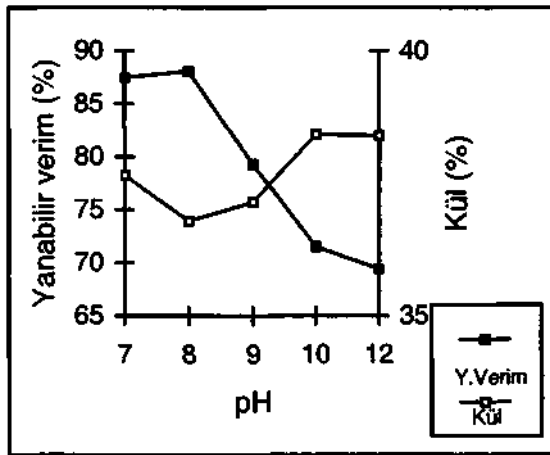
3.2. Katı Oranının Etkisi

Deney sonuçları Şekil 3' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katı oranı düştükçe kül oranı da düşmekte ve yanabilir verim artmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda, kaba kömür tanecikleri için yüksek pülp yoğunluğunda ve daha ince kömür tanecikleri için daha düşük pülp yoğunluklarında çalışılması gerektiği verilmiştir (Sun, 1979; Oruç, 1996; Öney, 1993). Burada elde edilen sonuçlarda daha öncekilerle paralel olup asfaltit flotasyonu için en iyi katı oranı % 5 olarak bulunmuştur.



Şekil 3. Katı oranının flotasyona etkisi

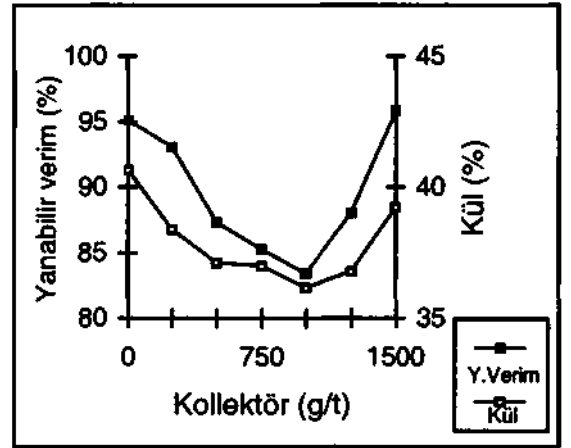
3.3. pH'nın Etkisi



Şekil 4. pH'nın flotasyona etkisi

Şekil 4' de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde yanabilir verim yüksek iken yüksek pH'da düşüktür. Düşük pH değerlerinde yüksek yanabilir verim, hidrofobik etkileşim nedeniyle kömür yüzeyi üzerinde gazyağı moleküllerinin yayılımının artmasına ve gazyağı ile kömür yüzeyi arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin azalmasına bağlanabilir (Cebeci ve Kılınç, 2001; Cebeci, 2002). pH 8'de en yüksek yanabilir verim (% 88,05) ve en düşük kül değeri (% 36,78) elde edilmesi nedeni ile pH 8 en iyi sonuç olarak belirlenmiştir.

3.4. Kollektor Miktarının Etkisi

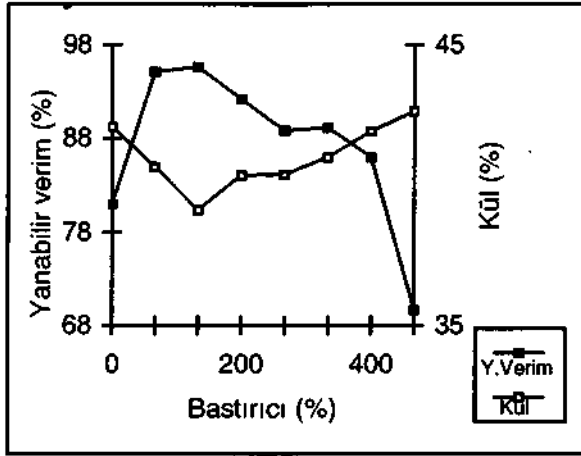


Şekil 5. Kollektor miktarının flotasyona etkisi

Şekil 5' de görüldüğü gibi kül ve verim ilişkisi açısından en uygun kollektör miktarı 0 g/t seçilmiştir. Kollektör kullanılmaması durumunda (0 g/t), konsantre % 95,11 yanabilir verim ve % 40,66 kül içeriği ile kazanılmıştır. Kollektör kullanılmaksızın yapılan flotasyon deneyinden elde edilen kaba konsantre, yüksek yanabilir verimle kazanıldığı için bu en iyi koşul olarak belirlenmiştir.

3.5. Bastıcı Miktarının Etkisi

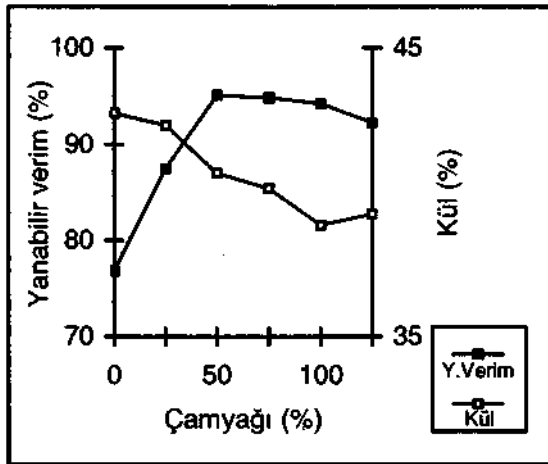
Bastırıcı türü olarak Na_2SiO_3 seçilmiş ve miktarının etkisi araştırılmıştır. Şekil 6'dan görüldüğü gibi en düşük kül (% 39,12) ve en yüksek yanabilir verimle (% 95,68) kazanılan kaba konsantre 150 g/t bastırıcı kullanılması durumunda elde edilmiş ve 150 g/t en iyi bastırıcı miktarı olarak saptanmıştır.



Şekil 6. Bastırıcı miktarının flotasyona etkisi

3.6. Köpürtücü Miktarının Etkisi

Köpürtücü olarak çamyağı kullanılmış ve değişik miktarların flotasyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Şekil 7 de verilmiştir.



Şekil 7. Köpürtücü miktarının flotasyona etkisi

Burada en iyi sonucun 100 g/t miktarında köpürtücü kullanılması durumunda gerçekleştiği gözlenmiştir.

3.7. En İyi Kaba Flotasyon Koşulları ve Temizleme Flotasyonu Sonuçları

Kaba flotasyon aşamasında elde edilen en iyi flotasyon koşulları şöyledir :

Tane iriliği	-0,075 mm, % 77
Katı oranı	% 5
pH	8
Bastırıcı	Na ₂ SiO ₃ 150g/t
Kollektor	Gazyağı, 0 g/t
Köpürtücü	Çamyağı, 100 g/t

Kaba flotasyon koşullarında % 38,88 kül ve % 93,85 yanabilir verimle kazanılan kaba konsantre 3 aşamalı temizleme flotasyonuna tabi tutulmuş ve deney sonuçları Çizelge 3 'de ve flotasyon deney akım şeması Şekil 8' de verilmiştir.

Çizelge 3. Üç Aşamalı Temizleme Flotasyon Sonuçları

Ürünler	% Ağırlık	% Kül	%Y. Verim
Konsantre	63,02	32,95	76,61
Ara ürün 3	4,89	42,71	5,08
Ara ürün 2	7,22	54,86	5,91
Ara ürün 1	9,56	63,94	6,25
Atık	15,31	77,83	6,15
Toplam	100,00	44,84	100,00

Asfaltit doğal yüzme kabiliyetine sahip olduğundan, belirlenen en iyi flotasyon sonuçları ile doğal koşullarda reaktif kullanmaksızın yapılan flotasyonun karşılaştırılması denenmiştir.

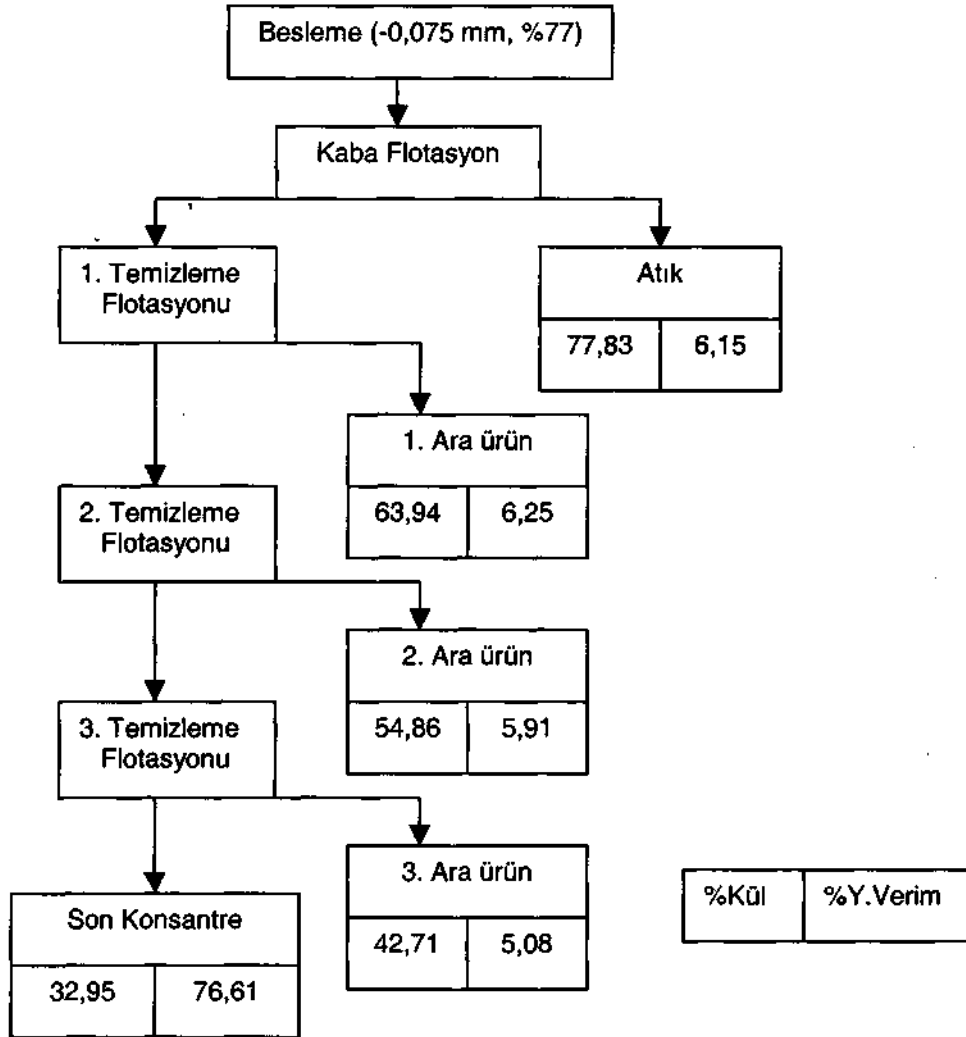
Reaktif kullanılmaksızın yapılan flotasyon deney koşulları şu şekildedir :

Karıştırma hızı	1000d/dk.
Tane iriliği	-0,075 mm, % 77
pH	Doğal pH (7,2-7,4)
Katı oranı	% 5

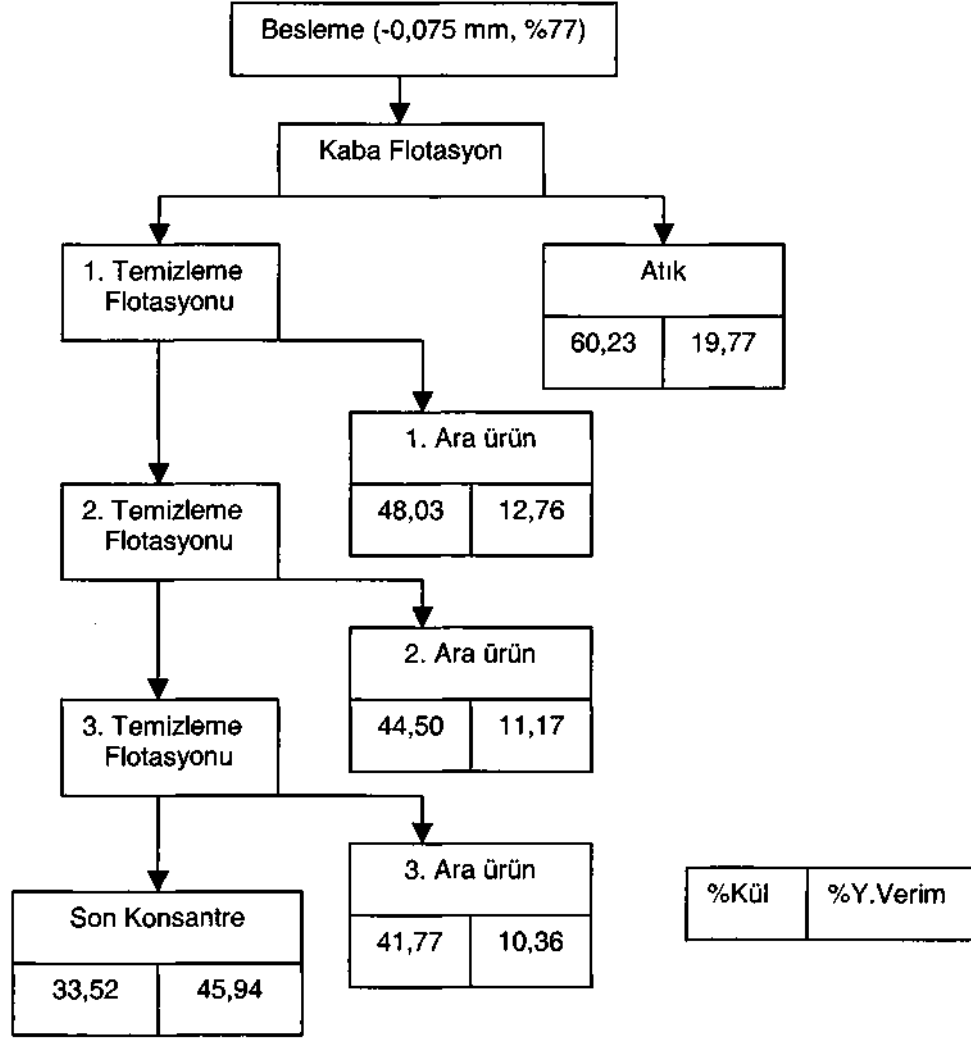
Bu koşullarda yapılan asfaltit flotasyonu sunucunda elde edilen kaba konsantre üç aşamalı temizleme flotasyonuna tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4' de verilmiştir.

Çizelge 4. Reaktif Kullanılmadan Yapılan Flotasyon Sonuçları

Ürünler	% Ağırlık	% Kül	% Y. Verim
Konsantre	38,12	33,52	45,94
Ara ürün 3	9,81	41,77	10,36
Ara ürün 2	11,10	44,50	11,17
Ara ürün 1	13,54	48,03	12,76
Atık	27,43	60,23	19,77
Toplam	100,00	44,84	100,00



Şekil 8. Üç aşamalı temizleme flotasyon deney akım şeması



Şekil 9. Reaktif kullanılmaması durumunda yapılan flotasyon deney akım şeması

Çizelge 4' de görüldüğü gibi % 33,52 kül ve % 45,94 yanabilir verimle konsantre kazanılmış ve flotasyon deney akım şeması Şekil 9' da verilmiştir.

Çizelge 3 ve Çizelge 4' deki sonuçlar karşılaştırıldığında reaktif kullanımının yanabilir verimi büyük ölçüde arttırdığı ortaya çıkmıştır.

4. SONUÇLAR

- Asfaltit flotasyonu için yapılan öğütme deneylerinde, asfaltitin % 77'sinin 0,075 mm'

den ince öğütülmesi durumunda en iyi sonuç alınmıştır.

Asfaltitin tamamının 0,038 mm' nin altına geçirilmesi durumunda yapılan deney sonucunda temiz konsantre % 37,50 kül içeriği ve % 10,52 yanabilir verim ile kazanılmıştır.

Asfaltit üzerinde % 5 katı oranı, pH 8, bastına miktarı 150 g/t, köpürtücü miktarı 100 g/t ve kollektör miktarı 0 g/t koşullarında yapılan kaba flotasyon deneyi sonucunda kaba konsantre % 38,88 kül içeriği ve % 93,85

yanabilir verim ile kazanılmıştır. Üç aşamalı temizleme flotasyonu sonucunda % 32,95 kül içeriği ve % 76,61 yanabilir verim ile temiz konsantre elde edilmiştir.

- Reaktif kullanılmaksızın yapılan flotasyon deneyinde temiz konsantre % 33,52 kül içeriği ve % 45,94 yanabilir verim ile kazanılmıştır.
- Reaktif kullanılarak yapılan flotasyon çalışması ile reaktif kullanılmaksızın yapılan flotasyon sonuçları karşılaştırıldığında, reaktif kullanımının yanabilir verimi büyük ölçüde arttırdığı ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

Brown, D.J., 1962; "Froth Flotation", 50 th. Ann. Vol., Am. Inst. Min. Metall. Engrs., Ina, New York, s. 518-537.

Burdon, R.G., Booth, R.W. ve Mishra, S.K., 1976; "Factors Influencing The Selection of Processes for The Benefication of Fine Coal", Proc. Seventh Int. Coal Preparation Congr., Australia, s. 25.

Cebeci, Y., Kılınc, T., 2001; "An Investigation on The Flotation of Yozgat Ayrıdam Lignites", Proceedings of the 9 th Balkan Mineral Processing Congress, İstanbul, s. 353-358.

Cebeci, Y., 2002; "The Investigation of The Floatability Improvement of Yozgat Ayrıdam Lignite Using Various Collectors", Fuel, sayı. 81, s. 281-289.

Lebküchner, R.F., 1969; "Occurrences of The Asphaltic Substances in SE Turkey", Maden Tetkik Arama Enst. Bull., sayı.72, s. 74-96.

Lebküchner, R.F., Orhun, F. ve Wolf, M., 1972; "Asphaltic Substances in Southeastern Turkey", American Association of Petroleum Geologists Bulletin, sayı. 56, s. 1939-1964.

Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Raporu, 1982; "Asfaltit Rezervlerimiz ve Değerlendirme İmkanları", Ankara, s. 10.

Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Raporu, 1990; "Asfaltitler ve Türkiye'deki Asfaltit Yatakları", Ankara.

Mamurekli, M., 1987; "An Investigation on The Production of Super Clean Coal from Zonguldak

Basin", Yüksek Lisans Tezi, O.D.T.Ü. Maden Müh. Bölümü, Ankara, s. 108.

Mishra, S.K., 1978; "The Slime Problem in Australian Coal Flotation", Australasian I.M.M., Mill Operators Conference, Mt.İsa, s. 159-168.

İşıganer, T., 1985; "Mardin-Silopi-Harbol (Aksu) ve Üçkardeşler Asfaltit Filonlarına ait Jeoloji Raporu", Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, s. 92.

Oruç, M., 1996; "Kömür Flotasyonuna Etki Eden Bazı Faktörler", Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniv. Maden Müh. Anabilim Dalı, Zonguldak, s. 72.

Öney, Ö., 1993; "The Enrichment of Zonguldak Fine Coal by Flotation", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Univ. Maden Müh. Bölümü, İzmir, s. 129.

Parneii, J., 1991; "Timing of Hydrocarbon-Metal Interactions During Basin Evolution", Source, Transport and Deposition of Metals", Proceedings of The 25 Years SGA Anniversary Meeting Nanncy, s. 573-576.

Parnell, J., 1994 a; "The Occurrence of Authigenic Minerals in Solid Bitumens", Journal of Sedimentary Research, sayı. A64, s. 95-100.

Parnell, J., 1994 b; "Hydrocarbons and Other Fluids: Paragenesis, Interactions and Exploration Potential Inferred from Pétrographie Studies", Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins Geological Society Special Publication, sayı.78, s. 275-291.

Saltoğlu, T., Akyüz, T., ve Alparslan, E., 1978; "Quantitative Determination of Molybdenum, Nickel, Vanadium and Titanium in The Asphaltites and asphaltite ashes by XRF-Spectroscopy", Turkish Mineral Resources Exploration Bulletin, sayı. 91, s. 89-93.

Sun, S.C., 1979;"Froth Flotation", (J.W. Leonard, D.R. Mitchell, editör), s. 66-89.

Vamvuka, D., Agridiotis, V., 2001; "The Effect of Chemical Reagents on Lignite Flotation", International Journal of Mineral Processing, sayı. 61, s. 209-224.