



Academic Research Journal of Technical Vocational Schools

artes@cumhuriyet.edu.tr

Founded: 2022

Available online, ISSN: 2822-5880

Publisher: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Investigation of Enrichment of a Lignite Sample by Flotation Method

Turan Kılıncı^{1,a,*}, Yakup Cebeci^{2,b}

¹ Department of Mining and Mineral Extraction, Sivas Vocational School of Technical Sciences, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

² Department of Chemical Technologies, Faculty of Engineering, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

*Corresponding author

Research Article

History

Received: 20/12/2022

Accepted: 11/01/2023

ABSTRACT

In this study, lignite samples were enriched by flotation method using kerosene first and then Hostafлот X-231 as collector. While the highest efficiency of 36.48% was obtained in the experiments using kerosene, the highest efficiency value was achieved in the experiments using Hostafлот X-231. In the final stage, a concentrate of 97.86% was obtained by using the combination of kerosene and Hostafлот X-231. The conditions in which the highest yield values are obtained; pH:8 was determined as 5000 g/t kerosene concentration and 100 mg/l Hostafлот X-231 concentration. In addition, a first-order flotation equation was created by using time-dependent weight yield values and the flotation rate constant ($k=0.0454 \text{ s}^{-1}$) was determined.

Keywords: Flotation, Lignite, Kerosene, Flotation kinetics.

Bir Linyit Örneğinin Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesinin İncelenmesi

Süreç

Geliş: 20/12/2022

Kabul: 11/01/2023

Öz

Bu çalışmada, linyit örnekleri toplayıcı olarak, önce gazyağı, daha sonra Hostafлот X-231 kullanarak flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmiştir. Gazyağı kullanılan deneylerde en yüksek %36,48 verim elde edilirken, Hostafлот X-231 kullanarak yapılan deneylerde, en yüksek %59,66 verim değerine ulaşılmıştır. Son aşamada ise gazyağı ve Hostafлот X-231 kombinasyonu kullanılarak, %97,86 'lık bir verimle konsantre elde edilmiştir. En yüksek verim değerlerinin elde edildiği koşullar; pH:8, 5000 g/t gazyağı konsantrasyonu ve 100 mg/l Hostafлот X-231 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Ayrıca zaman bağımlı ağırlıkça verim değerleri kullanılarak birinci dereceden flotasyon denklemi oluşturulmuş ve flotasyon hız sabiti ($k=0.0454 \text{ s}^{-1}$) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Flotasyon, Linyit, Gazyağı, Flotasyon kinetiği.

Copyright



This work is licensed under Creative Commons Attribution 4.0 International License

^a tkilinc@cumhuriyet.edu.tr

^b <https://orcid.org/0000-0001-8580-032X>

^c cebeci@cumhuriyet.edu.tr

^d <https://orcid.org/0000-0001-5344-8392>

How to Cite: Kılıncı T., Cebeci Y., (2022) Investigation of Enrichment of a Lignite Sample by Flotation Method, Academic Research Journal of Technical Vocational Schools, 1(2): 67-71

Giriş

Flotasyon ile zenginleştirme; değerli mineral ile gangin yüzey özellikleri arasındaki farka dayanan, fiziko-kimyasal bir ayırma işlemidir (Bahrami ve ark., 2020). Kömür genellikle doğal olarak yüzebilecek bir mineral olarak tanımlanır. Kömürün doğal hidrofobikliği, kömürleşme derecesine, petrografik bileşimine ve oksidasyon derecesine göre değişir (Aplan,1976; Aplan ve Arnold, 1991; Brown, 1962). Bu anlamda linyitler hidrofildir ve düşük yüzebilirliklerinin nedeni; hidroksil, karboksil, karbonil, düşük karbon ve yüksek kül içeriği gibi polar grupların yüksek içeriğinden kaynaklanmaktadır (Pawlak ve ark., 1986; Mısra ve ark., 1991). Son yıllarda mekanize madencilik yöntemleri nedeniyle büyük miktarlarda toz kömür halinde üretilmektedir. Hem artan enerji talebi hem de çevresel kısıtlamalar nedeniyle bu toz haldeki kömürlerin kazanılması zorunlu hale gelmiştir. Bu toz halindeki kömürler aynı zamanda mineral madde de içermektedir. Bu ince kömürlerden yararlanabilmek için külü oluşturan için mineral maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir.

Kömür flotasyonunda kollektör (toplayıcı) olarak, katran yağları, fuel oil, mazot, gazyağı kullanılmaktadır. Toplayıcı olarak kullanılan yağlar flotasyon pülpünde kömür yüzeyini bir film tabakası şeklinde kaplayarak yüzeyi daha hidrofobik yapar ve hava kabarcığı ile parçacık arasındaki birbirine yapışma kuvvetini artırır (Moxon ve ark., 1987; Cebebi,2002; Şimşek ve ark., 2022).

Linyitlerin yüzdürülmesi hidrofilik yapıları nedeniyle çok zordur. Bu nedenle, linyitlerin kabul edilebilir bir verimle yüzdürülmesi için aşırı miktarda yağ (örneğin; 5-50 kg/t fuel oil) gerekmektedir (Aplan ve Arnold, 1991). Yağ damlacıklarının kömür parçacıklarının yüzeyine yayılabilmesi için aralarındaki itme enerjisinin ve yağların yüzey-su ile olan ara yüzey geriliminin yeterince düşük olması gerekir. Bunun yanı sıra yağ damlacıklarının viskozitesinin, damlacığın suda iyi şekilde dağılabilmesi ve yüzeye yayılabilmesi için yeterince düşük olması gerekmektedir. Ancak bu özelliklerin, değişik yağ karışımları ile sağlandığı belirtilmektedir (Chiani ve diğ., 1989; Şimşek ve ark., 2022).

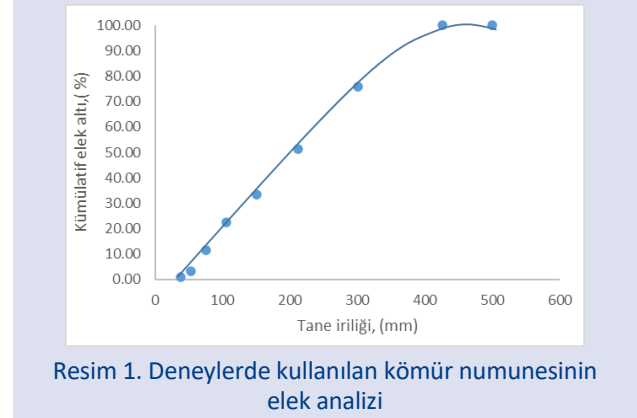
Son yıllarda, flotasyon işleminin verimini ve seçiciliğini arttırmak amacıyla çeşitli kollektör kombinasyonları veya karışımlarının kullanılmasına odaklanılmıştır. (Saleh, ve ark., 2000). Linyitlerin değerlendirilmesine yönelik artan talep nedeniyle bu alanda daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada, linyit örneği ile önce gazyağı sonra Hostaflo X-231 kullanarak, daha sonra her iki toplayıcı bir arada (gazyağı + Hostaflo X-231) kullanarak flotasyon deneyleri yapılmıştır. Deney sonunda elde edilen bulgular ağırlıkça verimi, yanabilir verim ve kül atımı açısından değerlendirilmiştir. En iyi verim değerlerinin elde edildiği toplayıcı konsantrasyonu ve pH değerleri belirlenmiştir. Birinci dereceden kinetik denklem yardımıyla flotasyon hız sabiti belirlenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Material

Deneylerde düşük rank özellikleri gösteren linyit örneği Yozgat bölgesinden alınmıştır. Temsili linyit örneği -0,5 mm'ye öğütülmüştür. XRD analizlerinde örnekte; kaolinit, pirit, kalsit ve kuvarsın ana mineral maddeler olduğu belirlenmiştir. Kuru bazda yapılan analiz sonuçlarına göre kömür örneğinde 17,72 kül ve %0,74 kükürt bulunmaktadır. Üst kalorifik değer 5922 kcal/kg olarak bulunmuştur. Flotasyon deneylerinde kullanılan numunenin boyut dağılımı Resim 1'de verilmiştir.



Kömür numunesi için yapılan analizlerde nem ve üst ısı değer kuru bazda, diğer değerler havada kuru bazda ölçülmüştür (Çizelge 1).

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan kömür numunesinin kimyasal analizi

Analiz	Değer
Nem (%)	2,94
Kül (%)	17,72
Kükürt (%)	0,74
Üst ısı değeri (kcal/kg)	5922

Deneylerde Kullanılan Reaktifler

Deneylerde toplayıcı olarak gazyağı (20°C 'de 78 g/cm³ yoğunluk ve 15 °C 'de 1.17 cP viskozite ile), Hostaflo X 231, Hostaflo LSB, Hoe F 2496, toplayıcı olarak kullanılmıştır. Bu reaktifler hakkında daha fazla bilgi ilgili ticari kataloglarda bulunabilir (Maden Kimyasalları El Kitabı, 1986). Ayrıca köpürtücü olarak çamyacı, pH değiştirici olarak NaOH ve H₂SO₄ kullanılmıştır. Çalışmalarda tüm reaktifler ağırlıkça %1 oranında hazırlanmıştır.

Metot

Flotasyon deneyleri Denver tipi flotasyon makinesi kullanılarak 1,5 lt hacmindeki hücrelerde aşağıdaki koşullarda yapılmıştır. Deneylerde pH değeri 8-8,5 olan musluk suyu kullanılmıştır.

- Katı oranı: %4
- Karıştırma hızı: 1000 dev/dak
- Köpürtücü: 100 g/ton

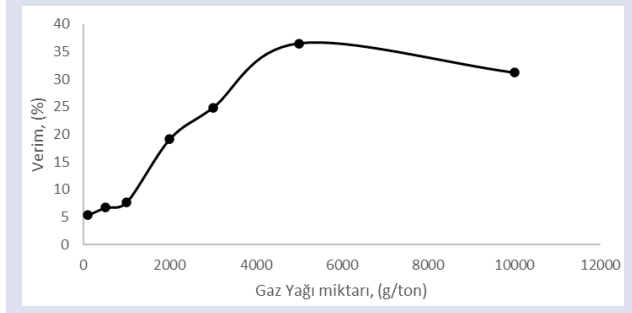
Deneylerde kondisyon süresi, köpürtücü ve pH için 3'er dakika, gazyağı ve toplayıcı için 5'er dakika verilmiştir. Ayrıca köpük alma süresi de 3 dakikadır.

Bulgular ve Tartışma

Gazyağının Etkisi

Farklı miktarlardaki gazyağının kullanıldığı deneysel bulgular Resim 2’de verilmiştir.

Gazyağı miktarı arttıkça, verim değeri de artmaktadır. Gazyağı miktarı 5000 g/ton olduğunda en yüksek verim değeri (%36,48) elde edilmiş, daha sonra azalma eğilimi göstermiştir.

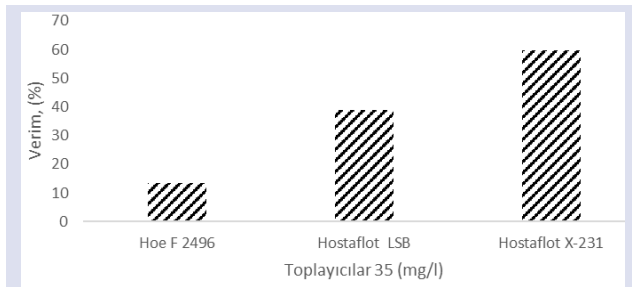


Resim 2. Gazyağı miktarlarının flotasyon verimine etkisi

Genel olarak gazyağı ile düşük verim değerlerinin elde edilmesi, gazyağının tane yüzeyine yayılmasının sınırlı olması ve kömür yüzeyindeki gözeneklerini doldurma eğilimine bağlanmaktadır. Gazyağının daha yüksek miktarlarda ise (10000 g/ton) pülp içerisinde homojen dağılmadığı ve aglomere etkisiyle ilişkilendirilmektedir.

Hostafлот X 231’in Etkisi

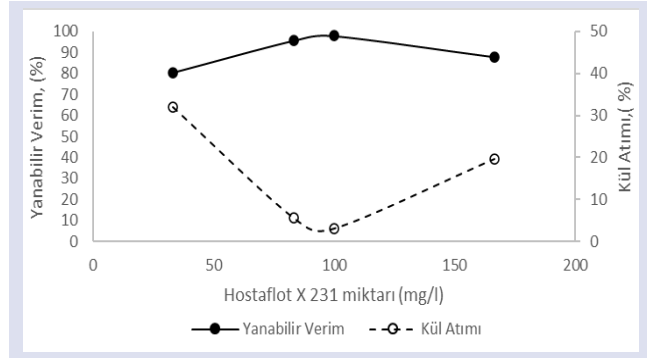
Linyitlerin flotasyonunda sadece gazyağının etkisinin kabul edilebilir bir ağırlıkça verim değerine ulaştırmadığı görülmüştür. Bu nedenle gazyağı ile Hoechst firmasına ait değişik toplayıcılarla ön deneyler yapılmış, bu deneylere ait bulgular Resim 3’te verilmiştir.



Resim 3. Ön deneylerinin bulguları

Deneylerde; gazyağı miktarı 5000 g/t, diğer toplayıcıların (Hostafлот X 231, Hostafлот LSB, Hoe F 2496) miktarı ise 35 mg/l alınmıştır. En yüksek ağırlıkça verim değeri; %59,66 Hostafлот X-231 kullanılarak elde edilmiştir.

Daha sonra yapılan deneylerde gazyağı (5000 g/t) ile Hostafлот X-231 (100 mg/l) kombinasyonunun flotasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Toplayıcı miktarının etkisinin incelendiği deneylere ait sonuçlar Resim 4’te verilmiştir. Deneyler sonucunda 100 mg/l toplayıcı miktarında, en yüksek yanabilir verim değeri %97,86 ve en düşük kül atımı değeri %3,01 elde edilmiştir.

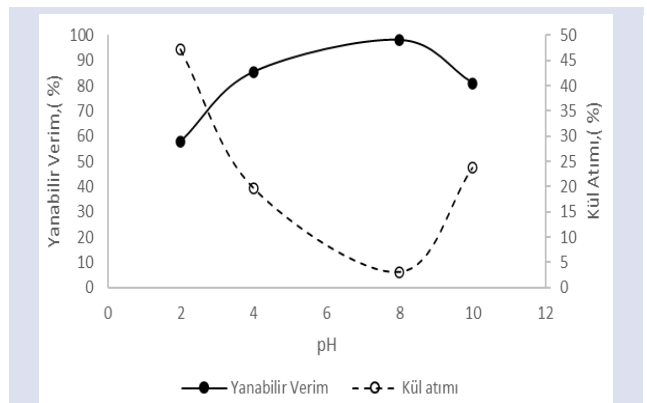


Resim 4. Hostafлот X-231 miktarının yanabilir verim ve kül atımı üzerindeki etkisi

Yağ ve farklı kimyasal toplayıcıların birlikte kullanılmasının flotasyon üzerinde pozitif etkisinin olduğu bilinmektedir (Aplan ve Arnold, 1991, Saleh 2000). Gazyağı+ toplayıcı kombinasyonu kullanılan deneylerde verim değerinin artması linyit yüzeyine adsorbe olan toplayıcının polar grupların varlığının bir sonucu olarak linyit yüzeyi ile gazyağının hidrofobik etkileşiminin artmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca yüzey aktif maddeler yağ/su ara yüzey gerilimini azaltmakta bu da gazyağının kömür yüzeyine yayılmasını kolaylaştırmaktadır. Kimyasal reaktif karışımlarının flotasyon üzerine etkisi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır (Hanumantha ve Forsberg,1997; Helbig ve Baldauf, 1997).

pH’in Etkisi

Gazyağı (5000 g/t) ile Hostafлот X-231 (100 mg/l) kombinasyonu kullanılarak pH’nın etkisi araştırılmıştır. Resim 5’te pH’ın etkisinin incelendiği deneylerin bulguları verilmiştir. Non iyonik karakterde olan Hostafлот X-231’ in nötr pH değerlerinde, linyitlerin yüzebilirliği üzerindeki etkisinin maksimum olduğu belirlenmiştir. En iyi verim değeri pH 8’de 100 mg/l toplayıcı kullanarak %97,97’dir.



Resim 5. pH’ın etkisi

Resim 5’te görüldüğü gibi, düşük pH değerlerinde ve yüksek pH değerlerinde yanabilir verim değeri düşük, nötr pH değerlerinde ise yüksektir. Düşük ve yüksek pH değerlerinde, yanabilir verimin düşük olması kömür yüzeyi ile gazyağı arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle non iyonik karakterde olan Hostafлот X-231’ moleküllerinin kömür yüzeyinde yetersiz adsorpsiyonu

nedeniyle olabileceği düşünülmektedir. Nötr pH değerlerinde yüksek yanabilir verim değeri, hem kömür yüzeyi ile gazyağı + Hostafлот X-231' molekülleri arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin azalmasına hem de hidrofobik etkileşim nedeniyle gazyağı moleküllerinin kömür yüzeyine yayılmasının artması ile açıklanabileceği belirlenmiştir. Konsantrelerin kül içeriğine bakıldığında, pH değeri arttıkça konsantrelerin kül atımının azaldığı görülmektedir. Bu azalma, gazyağı ve Hostafлот X-231 kombinasyonunun; kül oluşturan mineraller üzerinde yüksek oranda adsorpsiyon eğilimine sahip olduğunu göstermektedir.

Flotasyon Kinetiği

Flotasyon kinetiği, verim ve hız fonksiyonlarının kullanıldığı matematiksel modeller olarak tanımlanabilir (Yuan ve ark, 1996, Sripriya ve ark, 2003, Bahrami ve ark 2020). Kinetik model kimyasal reaksiyon kinetiği ile flotasyon mekanizması arasındaki benzerliğe dayanılarak geliştirilmiştir (Saklara ve ark., 1998). Kinetik modelinin genel şekli Eşitlik 1 'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{dC}{dt} = -k.C^n \quad (1)$$

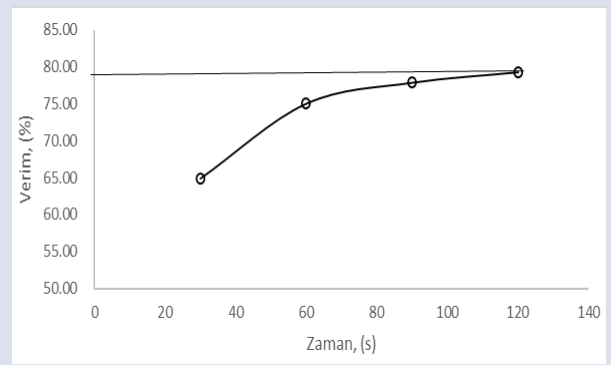
C; katı konsantrasyonunu, t; zamanı, n değeri; denklemin derecesini, k ise; flotasyon hız sabitini ifade etmektedir. Eşitlik 1 'in integralinin alınmasının sonucunda oluşan birinci derece kinetik denklem; Eşitlik 2'de verilmiştir. (De-gang ve ark. 2018; Aydın ve diğ., 2020)

$$R = R_{\infty}(1 - e^{-k.t}) \quad (2)$$

$$\ln \left[\frac{R_{\infty} - R}{R_{\infty}} \right] = -k.t \quad (3)$$

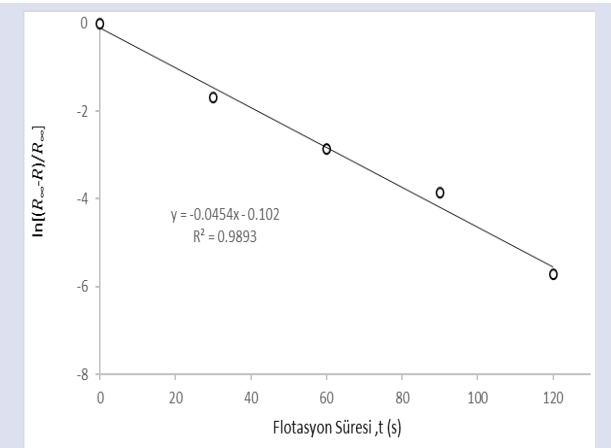
R; t zamanındaki verim, R_{∞} ($t \rightarrow \infty$); maksimum verim, k; birinci derece flotasyon kinetik hız sabiti olarak ifade edilmektedir. Eşitlik 2, tekrar düzenlendikten sonra logaritması alınarak Eşitlik 3 oluşturulmuştur. Kümülatif Flotasyon süresine ile hesaplanan $\ln[(R_{\infty} - R)/R_{\infty}]$ değeri kullanılarak çizilen düz bir çizgi şeklindeki grafiğin eğimi birinci derece kinetik hız sabitini (k) vermektedir (Aydın ve diğ., 2020).

Bu bölümdeki yarı kesikli flotasyon kinetik deneyleri, 100 mg/l toplayıcı ve 5000 g/ton gazyağı konsantrasyonunda yapılmıştır. 30, 60, 90, ve 120'nci saniyelerde köpük alma süreleri için elde edilen sonuçlar Resim 6'da verilmiştir. R_{∞} kümülatif verim eğrisinin sabitlenmeye başladığı nokta olarak ifade edilmektedir. Şekil 6'daki grafikten yararlanılarak 110. saniye sonunda verim değerlerinin değişiminin en az olduğu ve bu noktadan sonra sabitlenmeye başladığı kabul edilmiş ve R_{∞} değeri %79,6 olarak bulunmuştur.



Resim 6. Linyit veriminin flotasyon süresi ile değişimi

Birinci dereceden kinetik hız sabiti (Resim 7'de verilen doğrunun eğimi) 0.0454 s^{-1} olarak bulunur. Doğrusal regresyondan elde edilen korelasyon katsayısı 0,9893 bulunmuştur.



Resim 7. Flotasyon süresi ile $\ln[(R_{\infty} - R)/R_{\infty}]$ değişimi

Sonuç

1. Gazyağı ile yapılan deneyler sonunda kabul edilebilir bir verim değeri elde edilememiştir. En yüksek ağırlıkça verim değeri 5000 g/t gazyağı konsantrasyonunda %36,48 olarak elde edilmiştir.
2. Hostafлот X-231 kullanılan deneylerde, 100 mg/l toplayıcı konsantrasyonunda en yüksek ağırlıkça verim değeri (%59,66) bulunmuştur.
3. Gazyağı ve Hostafлот X-231 kombinasyonunda en yüksek yanabilir verim (%97,86) ve en düşük kül atımı (%3,01) değerleri elde edilmiştir
4. Gazyağı ve Hostafлот X-231 kullanılan deneylerde optimum pH değerinin 8 olduğu görülmüştür.
5. Yüksek verim değerlerinde, kül atımının ise düşük olduğu görülmüştür.

Flotasyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmada, konsantrenin büyük bir kısmının 60 saniyeden sonra kazanıldığını, birinci derece kinetik denklemine göre flotasyon hız sabitinin ise $k=0.0454 \text{ s}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

Kaynaklar

- Aplan FF. 1976. Flotation A. M. Guadin, Memorial volume, Fuerstenaue. M.C., ed. AIME. 1235-1264, New York
- Aplan FF, Arnold B J., 1991. Coal preparation, section 3, flotation, AIME, Colorado
- Aydın BŞ, Aydın D, Gül A., 2020. Refrakter olmayan sülfürlü altın-gümüş cevherinin flotasyon davranışının incelenmesi, Nohu J. Eng. Sci., 9(2): 1039-1053. Doi:10.28948/ngumuh.693562
- Bahrami A, Ghorbani Y, Gulcan E, Kazemi F, Kakaei H, Farajzadeh S. 2020. Effects of the particle size distribution on the flotation kinetics of bituminous coal, Iranian Journal of Chemical Engineering, 17(2), 3-13. doi. 10.22034/ijche.2020.184831.1303
- Brown D J.1962. Coal flotation, froth flotation-50 th anniversary volume. D. W. Fuerstenaue. Ed., AIME. New York.
- Cebeci Y. 2002. The investigation of the floatability improvement of Yozgat Ayırdam lignite using various collectors, Fuel, Volume 81, Issue 3, February, Pages 281-289. doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00165-X
- Chiani M, Carbini P, Ciccu R, Satta F. 1989. Oils as collectors in low-rank coal flotation. Advances in coal and mineral processing using flotation.
- De-gang X, Cong L, Yi-wan C, Yong-fang X. 2018. Non-first-order Kinetics Modelling Method for Stibnite Flotation Process, IFAC (International Federation of Automatic Control) Papers Online, vol. 51-21, pp. 317-322.
- Hanumantha Rao K, Forssberg K.S.E.1997. Mixed collector systems in flotation, Int J Miner Process, 51, pp. 67-69. doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00039-2
- Helbig C, Baldauf H. 1997. Studies on efficiency and adsorption mechanism of mixtures anionic and cationic reagents in flotation, XXIMPC. Aachen, Germany, pp.331-342.
- Misra M, Kumar S, Chatterje F.1991. Flotability and dielectric characterization of the Intrinsic moisture of coal of different ranks, Coal Prepr,9, pp. 131-140
- Moxon NT, Benesly C. N, Keast-Jones R, Nicol S.K. 1987. Insoluble oils in coal flotation. The effect of surface spreading and pore penetration. Int. of Mineral Processing 21. 261-267
- Pawlak W, Turak A, Janiak J, Briker Y, Ignasiak B. 1986. Oil agglomeration of low-rank coals and development of methods for recovery of oil from agglomerates, 11th Annual EPRI Contractor's Conference on Clean Liquid and Solid Fuels, California, vol. 20.1-20
- Saklara S, Ersayın S, Bayraktar İ. 1998. Flotasyon modelleri, Madencilik Dergisi, 37-2.3-20
- Saleh, A., M., Ramadan, A. M., Moharam, M. R., 2000. Study on effect of collector type and collector mixing in coal flotation, XXI. Int. Mineral Processing Congress, Rome, Italy.177-184
- Sripriya R, Rao P. V. T, Choudhury B. R.2003. Optimization of operating variables of fine coal flotation using a combination of modified flotation parameters and statistical technique, Int. J. Miner. Process, 68 (1), 109-127. doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00063-7
- Şimşek S, Kılınç T, Cebeci Y. 2022. Investigation of the performances of classic flotation oils and their mixture in the enrichment of Soma lignite coal by flotation, Journal of Applied Surfaces and Interfaces 11, 1-7. doi.org/10.48442/IMIST.PRSM/jasi-v10i1-3.30901
- Yuan X M, Palsson B I, and Forsberg, K.S. E.1996. Statistical interpretation of flotation kinetics for a complex sulphide ore, Miner. Eng., 9 (4), 429-442. doi.org/10.1016/0892-6875(96)00028-3