

ARAŞTIRMA MAKALESİ

ARDIŞIK YÖNTEMLERLE SİLOPİ ASFALTİTLERDEKİ MİNERAL MADDENİN GİDERİLMESİ

İbrahim DOYMAZ, Jale GÜLEN, Sabriye PİŞKİN

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya - Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL

Geliş Tarihi:28.02.2002

REMOVAL OF MINERAL MATTER FROM SILOPI ASPHALTITES BY STEPWISE METHODS

SUMMARY

In this study, it is aimed to decrease ash amount and to increase calorific value of Silopi asphaltites with using flotation and demineralization treatments. The samples were treated with NaOH and various acid solutions such as HCl, HNO₃, H₂SO₄ and HF. The best results are 40.50% ash removed and 35550 kJ/kg of calorific value with experiment done 5% NaOH+40% HF. Furthermore, FTIR spectrums were used to determine the structural variations of treated asphaltites.

ÖZET

Bu çalışmada, flotasyon ve demineralizasyon işlemleri ile Silopi asfaltitlerinin ısı değerini artırmak ve kül miktarını düşürmek amaçlanmıştır. Örnekler NaOH ve HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve HF gibi değişik asit çözeltileriyle muamele edilmektedir. %5 NaOH + %40 HF ile ön işleme tabi tutulan asfaltitlerde kül giderimi %40.50 ve ısı değeri ise 35550 kJ/kg ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca muamele edilen asfaltitlerin yapısal değişimlerini saptamak için FTIR spektrumları çekilmiştir.

1. GİRİŞ

Türkiye'nin Güneydoğu Bölgesi'nde özellikle Siirt, Şırnak, Mardin ve Hakkari illeri sınırları içerisinde önemli sayılabilecek oranda asfaltit rezervine sahiptir (yaklaşık 77.5 milyon ton) [1,2]. Kökenleri petrol olan asfaltitlerin metamorfizma yoluyla oluşmaktadır. Asfaltitlerin kökeni petrole dayandığı, kömürün içerdiği oksijen miktarının asfaltit maddelerindeki oksijen oranından çok daha fazla olduğu kanıtlanmıştır [3-5]. Bu asfaltitlerin ısı değeri 30000 kJ/kg olmasına karşılık kül içeriği yüksektir (%34.35). Yüksek mineral madde içerikli asfaltitlerin kullanım öncesinde bazı ön işlemlere tabi tutularak mineral madde içeriğinin düşürülmesi buna karşılık ısı değerlerinde bir artışa gidilmesi ekonomik yönden önemlidir. Flotasyon tekniği ile mineral madde içeriklerinin düşürülmesi yaygın olarak kullanılmaktadır [6,7]. Ancak flotasyon verimi düşük olduğu durumlarda ise kimyasal demineralizasyon uygulanarak mineral madde içeriğinin düşürmek mümkün olmaktadır. Kimyasal demineralizasyonda NaOH, KOH gibi alkali, HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF gibi asidik çözeltiler ve H₂O₂ ile bunların değişik konsantrasyonları kullanılmaktadır [8-13]. Yapı içinde bulunan mineral maddenin uzaklaştırılması, asfaltitin kalitesini yükseltir. Mineral madde karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt gibi elementler dışında inorganik elementlerin karışımını içermektedir. Mineral maddenin büyük bir kısmını, silikatlar veya sişit'ler (kaolinit tipi), kuartz, dolomit, kalsit, siderit, ankerit, pirit ve karbonatları içerir

[14-16] . İnorganik maddeyi birincil olarak Al, Ca, Fe, S, Si ve ikincil olarak K, Mg, Na, P, Ti gibi bileşenler oluşturur [15].

Bu tür ön işlemlerin reaksiyon mekanizması kullanılan asit ve alkaliye göre öncelikle karbonatlı minerallerin yapıdan uzaklaştırılması, daha sonra kil minerallerinin çözünürleştirilmesi ve en son olarak organik yapıda şelat şeklinde bulunan (Ca, K, Na ve Mg gibi) elementlerin uzaklaştırılması şeklindedir [17].

Bu çalışmada, Silopi asfaltitlerinin zenginleştirilmesi için flotasyon ve demineralizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Silopi asfaltitlerinin flotasyon işlemlerinin süresi 1, 2, 3, 4 ve 5 dakika alınarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre en iyi verim 1 dakika flotasyon süresi olduğundan demineralizasyon işlemleri bu asfaltit numunesi kullanılarak yapılmıştır. Demineralizasyon işlemlerinde alkali olarak NaOH, asidik çözelti olarak HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve HF kullanılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneylerde -250 µm boyutuna getirilmiş Silopi asfaltitleri kullanılmıştır. Kullanılan asfaltitin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Silopi asfaltitin kimyasal analiz sonuçları

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)	Isıl değer (kJ/kg)	Kükürt (%)
0.64	34.35	28.79	36.86	30 000	6.34

Asfaltit önce 1, 2, 3, 4 ve 5 dakika süren flotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Denemeler oda sıcaklığında yapılmıştır. Denemeler sırasında, toplayıcı reaktif olarak motorin, köpük yapıcı reaktif olarak çam yağı kullanılmıştır. Endüstriyel ölçüdeki uygulamalarla paralellik sağlamak amacıyla çeşme suyu kullanılmıştır. Yapılan denemelerde %20 pulp oranı, 1200 dev/dak karıştırma hızı uygulanmıştır. Elde edilen konsantreler 105°C'de 4 saat süre ile kurutulmuştur. Bu konsantrelerin kül ve ısıl değer analizleri yapılmıştır. Isıl değer analizleri IKA-Calorimeter C4000 cihazında gerçekleştirilmiştir.

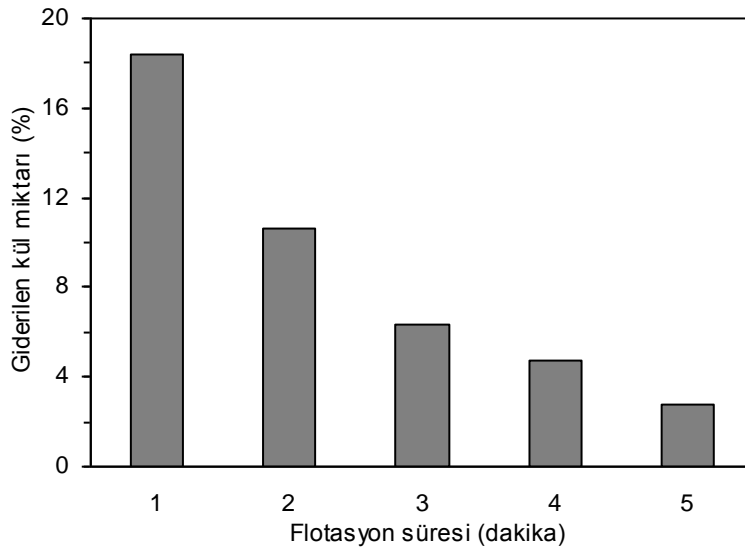
Daha sonra 1 dakika sürede flotasyona tabi tutulmuş konsantreler %5 NaOH çözeltisi ile ön işlemleri uygulanmıştır. Bunu takiben örnekler %10 HNO₃, %10 HCl, %10 H₂SO₄ ve %40 HF ile demineralizasyona tabi tutulmuştur. Sonra sıcak su ile yıkanan örnekler 105°C'de 4 saat süreyle kurutulmuş ve kül, ısıl değer analizleri yapılmıştır. Ayrıca fonksiyonel gruplar açısından Ftir spektrumları çizilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Asfaltitin flotasyon sonrası elde edilen konsantrelerdeki kül miktarı ile ısıl değerleri Tablo 2'de verilmektedir. Bu işlemle giderilen kül miktarının flotasyon süresi ile değişimini Şekil 1'de görülmektedir. En yüksek konsantre verimi ve en yüksek kül giderimi 1 dakika flotasyon sonucunda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ısıl değerde diğer farklı flotasyon sürelerine göre daha yüksektir. Giderilen kül miktarı %18.43 ve ısıl değer ise 30975 kJ/kg'dır. Flotasyon süresi arttıkça giderilen kül ve ısıl değer miktarları düşmektedir.

Tablo 2. Asfaltit'in ön karıştırmasız yapılan flotasyon sonuçları
(V_{motorin} : 1.004 ml, $V_{\text{camyağı}}$: 0.085 ml)

Flotasyon süresi (dak)	Konsantre (g)	Konsantrede kül miktarı (%)	Giderilen kül miktarı (%)	Isıl değer (kJ/kg)
1	18.08	28.02	18.43	30975
2	7.17	30.69	10.65	30870
3	3.85	32.16	6.37	30385
4	4.36	32.72	4.74	29135
5	3.15	33.41	2.73	29104



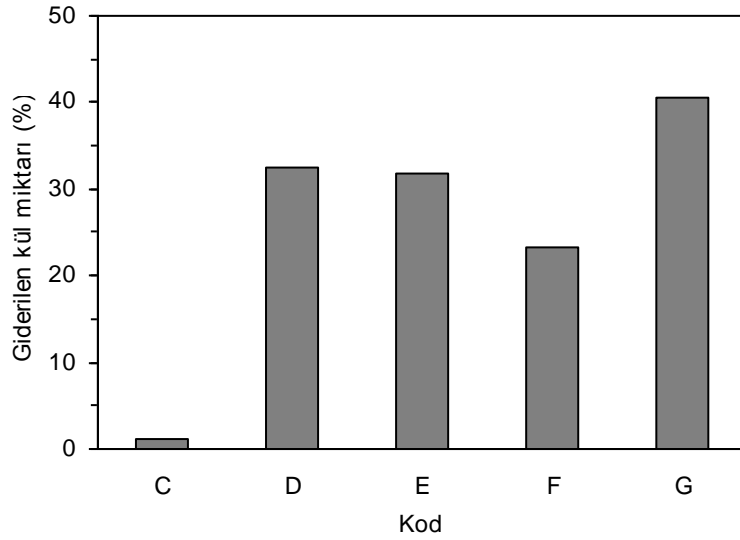
Şekil 1. Şırmak asfaltitlerinden giderilen kül miktarının flotasyon süresine bağlı olarak değişimi

1 dakika flotasyon işleminden elde edilen asfaltit konsantrelerinin değişik çözeltilerle demineralizasyon işleminden sonra kül ve ısıl değerleri Tablo 3'de gösterilmektedir. NaOH ön işleminin tek başına kül giderimine etkisi azdır [17]. Bu yolla yapılan işlemde sonra kül gideriminde küçük bir düşme görülmekte, buna karşılık ısıl değerde bir artma görülmektedir (Tablo 3). NaOH ön işleminden sonra yapılan asidik ön işlemler sonucu kül içeriğinin düşmesi, NaOH ön işlemi sırasında asitte çözünabilir tuzlar oluştuğunu gösterir: Örneğin kömürlerde yapılan çalışmalar sonucunda yapısında bulunan kaolinit türü mineraller NaOH ile ön işleme sırasında asitler tarafından kolayca çözünen $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{SiO}_2$ tipli kristal yapılara dönüşmektedir [9,17]. Bu tür yapısal değişimler ardışık bazı asit ön işlemi ile kömür demineralizasyon olayının temel mekanizmasını oluşturmaktadır.

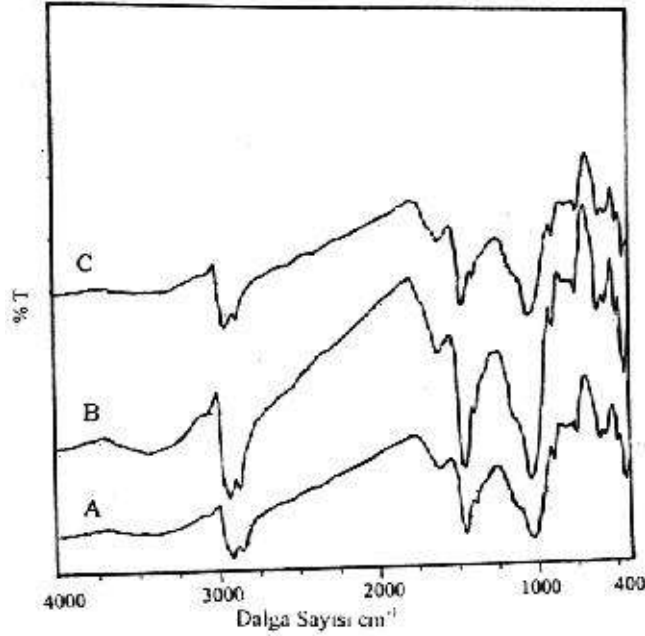
Tablo 3. 1 dakikada yapılan flotasyon işleminden elde edilen asfaltit konsantresinin demineralizasyon sonuçları

Kod	Demineralizasyon reaktifi	Kül miktarı (%)	Giderilen kül miktarı (%)	Isıl değer (kJ/kg)
C	%5 NaOH	27.67	1.25	31995
D	%5 NaOH + %10 HNO ₃	18.92	32.47	35005
E	%5 NaOH + %10 HCl	19.13	31.72	34949
F	%5 NaOH + %10 H ₂ SO ₄	21.48	23.34	33032
G	%5 NaOH + %40 HF	16.67	40.50	35550

Demineralizasyon denemelerinde en iyi sonuç NaOH işleminden sonra HF ile muamele edilen asfaltitlerdeki kül miktarı %16.67'e düşürülmüş ve %40.50 oranında kül giderimi sağlanmıştır. Buna karşılık ısıl değeri 30000 kJ/kg'dan 35550 kJ/kg'a yükselmiştir. Asfaltit üzerine yapılan zenginleştirme işlemlerinde (flotasyon, demineralizasyon) en yüksek verime HF ile ulaşılmıştır. Ayrıca bu işlemlerle asfaltitin zenginleştirilebileceği saptanmıştır. Diğer verimler sırayla HNO₃, HCl ve H₂SO₄ ile ön işleme tabi tutulan asfaltitlerde elde edilmiştir. Şekil 2'de uygulanan işleme bağlı olarak giderilen kül miktarı gösterilmiştir.

**Şekil 2.** Değişik çözeltiler kullanılarak yapılan demineralizasyon işleminden sonra giderilen kül miktarları

Yapı analizlerinin incelenmesi için Ftir spektrumları çekilmiştir. Şekil 3'de orijinal Asfaltit numunesinin (A), 1 dakika flotasyon örneğinin (B) ve aynı örneğin sodyum hidroksit ile muamele edildikten sonraki (C) spektrumları görülmektedir.



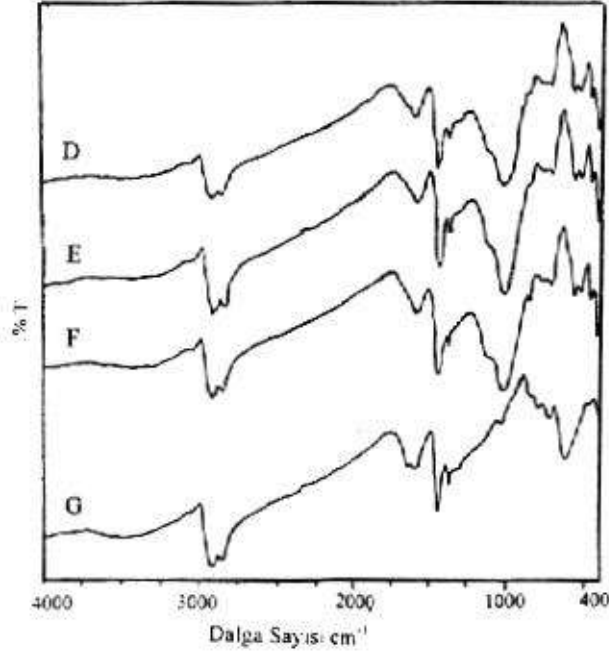
Şekil 3. Orijinal ve değişik işlemlerden geçirilmiş Şırnak asfaltitin Ftir spektrumları

Asfaltit spektrumunda $2924-2862 \text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler alifatik alkanlarda asimetrik uzamayı; 1604 cm^{-1} serbest su bandını, 1450 cm^{-1} alifatik CH grubunu ve 1028 cm^{-1} deki pik alifatik C-O bandını göstermektedir. 873 cm^{-1} de band C-H aromatikliğinin, 729 cm^{-1} metil-etil-sülfür veya C-S-C grubunun varlığını ifade eder. 585 cm^{-1} 'deki pik ise merkaptan CS grubuna aittir.

Asfaltitin 1 dakika flotasyon örneğinde orijinal numunede görülen $2924-2862 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerde CH_2 asimetrik bandının değişmediği görülmektedir. Sodyum hidroksitle muamele edilen asfaltitteki pikler orijinal numunede elde edilen piklerle benzerlik göstermektedir.

1 dakikalık flotasyon işleminden elde edilen konsantrenin sodyum hidroksitle ve daha sonra çeşitli asitlerle muamele edildikten sonra Ftir spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. D, E, F ve G sembolleri sırasıyla HCl, HNO_3 , H_2SO_4 ve HF'in Ftir eğrilerini ifade etmektedir. Asfaltitin HCl, HNO_3 ve H_2SO_4 ile yapılan etkileşimlerde benzer spektrumlar elde edilmiştir.

Asfaltitin HF acidi ile yapılan muamelesi sonucunda bazı farklı pikler ortaya çıkmıştır. 1028 cm^{-1} deki pik C-O-C eter yapısı parçalanmıştır. Ayrıca parmak izi bölgesinde ($863-760 \text{ cm}^{-1}$) değişiklikler olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4. 1 dakika flotasyon konsantresinin NaOH ile muamelesinden sonra değişik asitlerle demineralizasyona ait Ftir spektrumları

4. SONUÇLAR

1 dakikalık flotasyon işleminden sonra elde edilen kömürün kül içeriği %34.35'ten %28.02'ye düşmüş, ısıl değeri ise 30000 kJ/kg'dan 30975 kJ/kg'a yükselmiştir. Asfaltit üzerinde yapılan demineralizasyon işlemlerinde en yüksek verime HF ile ulaşılmıştır. HF'in özelliğinden dolayı silikatları ortamdan uzaklaştırdığından diğer asitlerle yapılan işlemlere göre bir avantaj teşkil etmektedir. Ayrıca HF'in, asfaltit yapısında bulunan eter bağlarını parçalamasına karşın diğer asitlerle yapılan işlemlerde yapının korunduğu Ftir spektrumlarından saptanmıştır. Kül gideriminde HF dışında sırasıyla HNO₃, HCl ve H₂SO₄ etkili olduğu görülmüştür. Isıl değer açısından bir değerlendirme yapıldığında en yüksek ısıl değere HF ile işleme tabi tutulan örnekte (%14.6'lık bir artışla) ve en az ise (%6.64'lık bir artışla) H₂SO₄ ile elde edildiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] HAMAMCI C., KAHRAMAN F., DÜZ M.Z., "Desulfurization of Southeastern Anatolian Asphaltites by the Meyers Method", Fuel Processing Technology, 50, 171-177, 1997.
- [2] BALLICE, L., "Classification of Volatile Products Evolved from Temperature - programmed Pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey", 63, 267-281, 2002.

- [3] KURAL O., "Diğer Önemli Karbonlu Ürünlerin Tanıtılması", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Orhan Kural (Ed.), 1988, 255-257.
- [4] KURAL O., PIŞKİN S., "Asfaltitlerin Değerlendirilmesi ve Konya İlgin Kömürlerinde Katkı Maddesi Olarak Kullanılması", Türkiye 6. Kömür Kongresi, Zonguldak, Mayıs, 1988, 261-273.
- [5] ÖNAL G., GİRGİN S., "A Study on the Beneficiation of Asphaltite", Proceedings of the 9th Balkan Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, September, 2001, 379-383.
- [6] PIŞKİN S., AKGÜN M., "The Effect of Premixing on the Floatation of Oxidized Amasra Coal", Fuel Processing Technology, 51, 1-6, 1997.
- [7] ATEŞOK, G., ÇELİK M.S., "A New Flotation Scheme for A Difficult-to-Float Coal Using Pitch Additive in Dry Grinding", Fuel, 79, 1509-1513, 2000.
- [8] ÖNAL Y., CEYLAN K., "Effects of Treatments on the Mineral Matter and Acidic Functional Group Contents of Turkish Lignites", Fuel, 74, 7, 972-977, 1995.
- [9] SHARMA D.K., GIHAR S., "Chemical Cleaning of Low Grade Coals Through Alkali-Acid Leaching Employing Mild Conditions Under Ambient Pressure", Fuel, 70, 663-665, 1991.
- [10] ÇULFAZ M., AHMED M., GÜRKAN S., "Removal of Mineral Matter and Sulfur from Lignites by Alkali Treatment", Fuel Processing Technology, 47, 99-109, 1996.
- [11] WANG J., TOMITA A., "Removal of Mineral Matter from Some Australian Coals by Ca(OH)₂/HCl Leaching", Fuel, 77, 15, 1747-1753, 1998.
- [12] SÜTÇÜ H., DOYMAZ İ., PIŞKİN S., "Enrichment of Bituminous Coal Shales", International Symposium and Exhibition, Municipal and Industrial Wastes and Their Treatment in 20s, Istanbul, Turkey, May, 2001, 585-589.
- [13] NASCU H.I., COMSULEA D.I., NIAC G., "The Distribution of Inorganic Elements Between Coal and Mineral Matter in Rumanian Lignite", Fuel, 74, 1, 119-123, 1995.
- [14] KARAYIĞİT A.I., QUEROL, X., "Mineralogy and Elemental Contents of Sırnak Asphaltite, Southeast Turkey", Energy Sources, 24, 8, 703-713, 2002.
- [15] BOLAT E., SAĞLAM S., PIŞKİN S., "Chemical Demineralization of Turkish High Ash Bituminous Coal", Fuel Processing Technology, 57, 93-99, 1998.
- [16] REIFENSTEIN A.P., KAHRAMAN H., COIN, C.D.A., CALOS N.J., MILLER G., UWINS P., "Behaviour of Selected Minerals in an Improved Ash Fusion Test: Quartz, Potassium Feldspar, Sodium Feldspar, Kaolinite, Illite, Calcite, Dolomite, Siderite, Pyrite and Apatite", Fuel, 78, 1449-1461, 1999.
- [17] KARACA H., ÖNAL Y., CEYLAN K., "Linyitlerin Ön İşlemlerle Demineralizasyonu", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, İstanbul, 1992, 139-143.

