

TOZ KÖMÜRLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE YAĞ AGLOMERASYONU YÖNTEMİ VE YENİLİKLER

OIL AGGLOMERATION METHOD FOR THE CLEANING OF FINE-SIZED COALS AND INNOVATIONS

Ece KILINÇ AKSAY¹, Vedat ARSLAN², Hürriyet POLAT³

¹*Dokuz Eylül Üniversitesi, Torbalı Meslek Yüksekokulu, 35860, Torbalı, İzmir*

²*Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., 35160, Buca, İzmir*

³*İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 35430, Urla, İzmir*

Yayıma Geliş (Received): 03.06.10, Yayıma Kabul (Accepted): 15.03.11

ÖZ : Kömürün üretim teknolojisindeki gelişmeler, kömür üretimi sürecinde oluşan ince boyutlu (toz) kömürün miktarını arttırmaktadır. Bu tür toz kömürlerin zenginleştirilerek değerlendirilmesi, hem madencilik maliyetini azaltmakta, hem de önemli bir çevre problemini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca enerjiye olan gereksinim, her geçen gün teknolojinin ilerlemesiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Dolayısıyla, çevre problemi yaratan sınırlı enerji kaynaklarının, çevre dostu yöntemlerle değerlendirilmesi gerekmektedir. Yağ aglomerasyonu yöntemi, bu yöntemlerden biridir. Özellikle çok ince boyutlu kömür tanelerinin kazanılmasında flotasyona alternatif bir yöntemdir. Bu yöntem, yüksek devirli karıştırıcılar kullanılarak, kömür tanelerinin yağ tarafından ıslatılması ve birbirlerine bağlanarak iri taneler haline getirilmesi prensibine dayanır. Yağın, kömür-su sistemine verilmeden önce, su içerisinde gerek mekanik karıştırma ile gerekse çeşitli yüzey aktif reaktiflerin kullanımı ile emülsiyeye edilmesi (dağıtılması) veya kömür yüzeyinin yine çeşitli yüzey aktif reaktiflerle hava/yağ sever özellik kazandırılması, yöntemin başarısını hem teknik hem de ekonomik yönden arttırmaktadır. Yağ aglomerasyonu yöntemindeki bu yenilikler, günümüzde linyit gibi düşük kaliteli kömürlerin bile, bu yöntem ile başarıyla zenginleştirilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu makalede, yağ aglomerasyonu yönteminin temel prensipleri, yöntemi etkileyen parametreler ve farklı tip kömürler için yöntemin uygulamasına yönelik araştırmalar detaylı olarak açıklanmış, yöntem ile ilgili yenilikler tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aglomerasyon, Linyit, Toz kömür, Yağ

ABSTRACT: The developments in coal production technology have increased the amount of fine-sized (dust) coal produced in the process. Enrichment of coal dust not only reduced mining cost but also eliminates current environmental problems. Unfortunately, the energy requirement increases continuously in proportion to the progress in technology. Therefore, limited energy resources creating environmental problems should be processed with environment-friendly methods. Oil agglomeration method is one of the recovery methods used as an alternative method to flotation for recovery of fine-sized coal particles. This method is based on coating the surface of coal particles with oil droplets and enlarging coal particles by sticking them together using high-speed mixer. The efficiency of oil agglomeration is improved both technically and economically with mechanical emulsification of oil and the use of various surfactants before agglomeration or the increasing of hydrophobic (or oleophilic) features of coal surface by several surfactants. The innovations in oil agglomeration have been allowed that even low rank coals such as lignite are recovered successfully with the method nowadays. In the present study, the fundamental principles of oil agglomeration, parameters affecting the method and review of studies conducted are explained in detail and related innovations are presented.

Key Words: Agglomeration, Fine-sized coal, Lignite, Oil

GİRİŞ

Kömür üretim teknolojisindeki gelişen mekanizasyon, avantajlarının yanında bazı dezavantajları da beraberinde getirmiştir. Madencilik maliyetlerinin artmasıyla birlikte, üretilen kömürün boyutu küçülerek, oluşan toz kömür miktarı da artmıştır. Geçmiş yıllarda, oluşan bu ince kısmın (-0,5 mm) atılıyor olması ekonomik olmasına rağmen, günümüzde artan madencilik maliyetleriyle birlikte bu kısmın kazanılması, hem ekonomik hem de çevresel olarak zorunlu hale gelmiştir.

Kömürün zenginleştirilmesinde jig, ağır ortam, sallantılı masa, siklon gibi organik ve inorganik bileşenlerin yoğunluk farkına göre ayırımı yapan aygıtlar endüstriyel olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu aygıtlarda, ince boyutlarda kazanım verimi düşmekte, -0,5 mm boyutunun altında ise kazanım oldukça güçleşmektedir (Kemal vd., 2000). Bu tür ince boyutlu kömürlerin kazanımında ise santrifuj kuvvetlere dayalı gravimetrik zenginleştirme yöntemleri daha etkindir (Özbayoğlu ve Mamurekli, 1994; Aktaş, 2002).

Toz kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılan diğer bir yöntem flotasyon yöntemidir. -300 µm boyutundaki ince kömürlere uygulanabilen yöntem, kömürün organik ve inorganik bileşenlerinin yüzey özelliği farklılıklarından faydalanılarak yapılır (Aktaş, 2002). Okside olmuş kömürler ile şlam olarak kil minerallerinin varlığı flotasyonun etkinliğini azaltmaktadır. Ayrıca tane boyutunun küçültülmesi de yöntemin selektivitesini ve kazanım verimini düşürmektedir (Wojcik ve Taweel, 1984).

Toz kömürlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan ve flotasyona alternatif olarak geliştirilen bir diğer yöntem ise yağ aglomerasyonu yöntemidir. Özellikle flotasyonla zenginleştirilemeyen çok ince boyutlu tanelerin kazanılmasında oldukça etkili bir yöntemdir. Flotasyonla karşılaştırıldığında; yüksek verim ve seçicilik sağlaması, kil, kül ve oksidasyonun daha az etkin olması, basit uygulanabilmesi ve çoğu zaman düşük nemli ürünler vermesi nedeniyle filtrasyona veya termal susuzlandırmaya ihtiyaç duymaması yöntemin en önemli avantajlarıdır (Yoon, 1991; Yamık vd., 1994; Hacıfazlıoğlu, 2008).

Bu makalede, toz kömürlerin zenginleştirilmesinde etkin bir yöntem olan yağ aglomerasyonu yönteminin temel ilkeleri açıklanarak, çeşitli parametrelerin yönetime olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca farklı kömür tiplerinin yağ aglomerasyonu yöntemi ile zenginleştirilme başarısı, günümüze değin yapılan araştırmalar ışığında değerlendirilerek, yenilikler irdelenmiştir.

YAĞ AGLOMERASYONUNUN MEKANİZMASI

Yağ aglomerasyonu, ince taneler halinde dağılmış kömür ve su karışımından oluşan süspansiyona yağın ilave edilmesi ile başlar. Şekil 1'de yağ aglomerasyonu yönteminin genel bir akım şeması verilmiştir. Yağ, yağ sever özellik gösteren (yağ ile ıslanabilen) kömür taneleri için bağlayıcı bir sıvı ortamı oluştururken, su sever özellik gösteren mineral maddeler için de ayırıcı bir ortam oluşturmaktadır. Ancak, bu ortamların oluşması süspansiyonun karıştırılma süresine ve hızına bağlıdır. Karıştırma hızının artmasıyla, kömür tanelerinin birbirleriyle ve sistemdeki yağ ile teması artmaktadır. Sistemde kullanılan yağ, kömür taneleri arasında köprü görevini görmektedir. Böylece kömür taneleri, sistemdeki karıştırma hızının ve yağın etkisiyle birbirlerine yapışarak, daha iri boyutlu ve sağlam yapılı taneler (aglomerat) haline gelmektedir (Capes, 1980; Keller ve Burry, 1987; Capes ve Jonasson, 1988). Oluşan aglomeratlar, su ile ıslanabilen özellikteki pirit ve killi minerallerden, eleme veya flotasyon yöntemleri ile kolayca ayrılabilirler.

Sistem İçerisinde Dağılmış Ortamlar

Yağ aglomerasyonu, birden fazla fazın ve alt prosesin dahil olduğu kompleks bir prostestir. Sistemde, kömür taneleri ile yağ damlaları gibi dağılmış iki faz bulunmaktadır. Su, bu fazlar arasında her türlü etkileşimin gerçekleştiği ortam olarak kabul edilmektedir. Bu fazların fiziksel ve kimyasal özellikleri, yağ aglomerasyonu prosesini etkilemektedir (Kılınç, 2000).

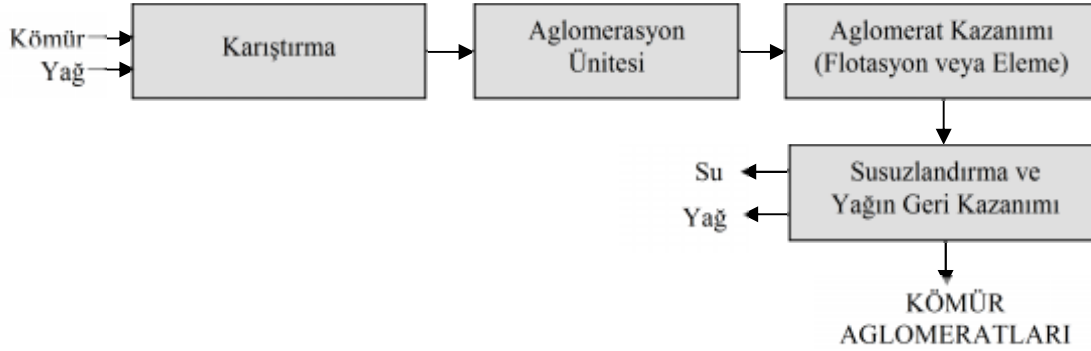
Kömür taneleri

Kömürlerin doğal yüzebilirliği eskiden beri bilinmekte olup, karbon oranı arttıkça kömürün hidrofobik (su sevmez) özelliği de artmaktadır. Kömürün yüzey özellikleri üç parametreye bağlı olarak karakterize edilebilir: a) kömürün kömürleşme derecesine bağlı olarak hidrokarbon yapısı, b) özellikle oksijen fonksiyonel gruplarını içeren polar grupların tipi ve sayısı, c) kömür yapısında bulunan inorganik maddelerin içeriğidir (Laskowski ve Parfitt, 1988). Bu nedenle, kömür yüzeyinin yapısı, flotasyon ve yağ aglomerasyonu gibi kömürün yüzey özelliklerine bağlı yöntemlerde oldukça önem kazanmaktadır (Arnold ve Aplan, 1989).

Kömürün Hidrokarbon Yapısı: Kömürün oluşum şekline ve sürecine bağlı olarak oluşan maseraller, kömürün hidrokarbon (organik) yapısını oluşturmaktadır. Maserat grupları, genel olarak vitrinit, inertinit ve eksinit grubu olarak tanımlanır. Bu

maserallerin kimyasal yapıları, birbirlerinden oldukça farklı özellik gösterir. Maserallerin hidrofobik özelliklerinin farklılığı yağ aglomerasyonu ve flotasyon gibi yüzey özelliklerine dayalı yöntemlerde kömürün

kazanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Yapılan araştırmalar, vitrinit gurubunun en iyi yüzebilme özelliği olan maseral grubu olduğunu göstermiştir.



Şekil 1: Yağ aglomerasyonu yönteminin genel akım şeması.
Figure 1: The general flow sheet of oil agglomeration method.

Vitrinit gurubunun miktarının artmasıyla, kömürün hidrofobik özelliğinin arttığı tespit edilmiştir (Winans ve Crelling, 1983; Buzkan, 1987; Arnold ve Aplan, 1989; Özpeker, 1991).

Kömürün Fonksiyonel Grupları: Özellikle düşük kaliteli kömürler, hidroksil, karboksil, metoksil, oksijen, nitrojen ve sülfür gibi grupları bünyesinde bulundurlar. Kömür yüzeyindeki bu fonksiyonel grupların yapısı, özellikle karboksilik, fenolik ve hidroksilik gruplar, kömürün yüzey şarjının ve bundan dolayı kömür-su arayüzeyindeki etkileşimi belirlemede önemli rol oynarlar (Laskowski ve Parfitt, 1988). Özellikle linyitlerin yüzey kimyası, karboksilik yüzey fonksiyonel grupları tarafından belirlenmektedir. Kömür oksidasyonu, kömürün yüzey özellikleri açısından en önemli grupları oluşturan eter zinciri, fenolik ve karboksilik fonksiyonel gruplarının oluşumu ile oluşmaktadır. Bu oksidasyonu yaratan gruplar, kömürün doğal hidrofobik özelliğini azaltmakta ve yağ aglomerasyonu yöntemini olumsuz yönde etkilemektedir (Gürses vd., 1997).

Kömür fonksiyonel grupları arasında yer alan sülfür grubu ise, kömürün bünyesinde organik sülfür, piritik sülfür ve sülfat sülfür şeklinde bulunmaktadır. Organik sülfür, kömür oluşumu esnasında oluşmaktadır. Sülfat sülfür, kalsiyum veya demir kombinasyonu, piritik sülfür ise piritte veya markazite bağlı olarak bulunmaktadır.

Kömürün mineral madde içeriği: Kömür, organik ve inorganik minerallerin bulunduğu kompleks bir yapıdadır. Kömürler içinde, 50-60 tür mineral gözlenmektedir. Bunlardan en önemlileri; killer, karbonatlar, silikatlar, tuzlar ve demir mineralleridir (Arnold ve Aplan, 1989). Diğerlerinin büyük

çoğunluğu, %1'in altında gözlenir. Bu minerallerin pek çoğu hidrofilik (su sever) özellikte olmalarının yanında, yüzey hidroksil grupları ve dolayısıyla yüklü alanlar içerirler. Killer, kısmen pH'ya bağlı olarak, hem pozitif hem de negatif yükün yoğun olduğu alanlar içerir. Bundan dolayı, elektrostatik etkileşimlerde önemli rol oynarlar (Owen, 1988). Ayrıca kömür bünyesinde bulunan sülfür, özellikle organik sülfür, fiziksel yöntemlerle tamamen uzaklaştırılmamaktadır. Pirit ve dolayısıyla piritte bağlı sülfür ise kısmen uzaklaştırılabilmektedir. Çünkü pirit kömür gibi hidrofobik özelliğe sahiptir. Dolayısıyla fiziksel yöntemlerle dahi ayrılması oldukça güçtür (Laskowski ve Parfitt, 1988; Atak ve Önal, 1991).

Yağ taneleri

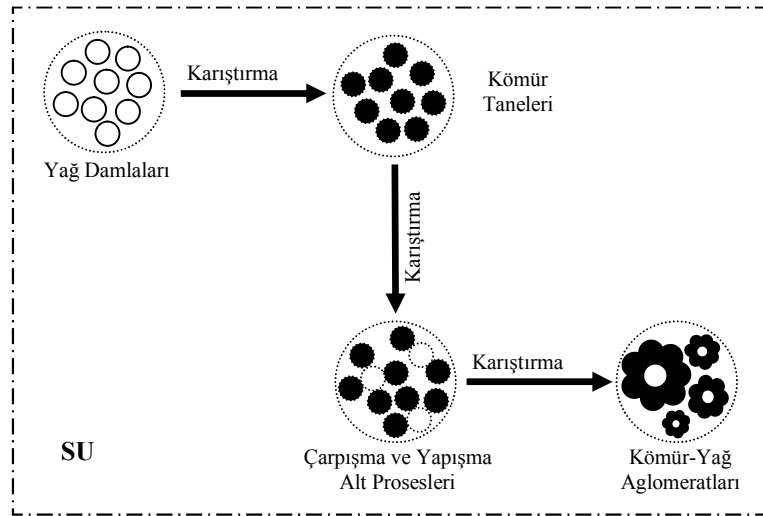
Su içinde çözünmeyen doygun hidrokarbonlar, yağ aglomerasyonu ile zenginleştirme yönteminde de yaygın olarak kullanılır (Sun, 1954; Moxton vd., 1987; Onlin ve Aplan, 1987; Ghianani vd., 1989). Bu tür yağların kullanım amacı, kömür yüzeyinde hidrofobik bir tabaka yaratarak tanenin hidrofobik özelliğini arttırmaktır. Bu tür yağlar, genel olarak polar olmayan yapıdadır. Hekzan, Kerosen, Stodart solvent, Diesel fuel oil, No 2 fuel oil, No 6 fuel oil, Parafin O-119, Parafin O-120 ve özellikle damıtılmış kömür-zift karışımı gibi çeşitli hafif ve ağır yağların yanında bitkisel yağlarda aglomerasyonu yönteminde kullanılabilmektedir (Capes, 1980; Garcia vd., 1996, 1997, 1998).

Alt Prosesler

Su içinde dağılmış olarak bulunan fazlar; çarpışma ve yapışma alt prosesleri nedeniyle ilişkidirler. Bu proseslerin sonucunu, dağılmış

fazların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında, sisteme ilave edilen kimyasal maddeler de büyük ölçüde etkiler. Aglomerasyonun başarısı, çarpışma ve yapışma alt proseslerinin başarı olasılığına bağlıdır. Şekil 2’de yağ aglomerasyonu sistemindeki fazlar ve alt prosesler şematik olarak gösterilmiştir.

Çarpışma alt prosesi: Çarpışma alt prosesini, suda dağılmış fazların; boyutu, sayısı, yoğunluğu ve şekli gibi özellikleri etkiler. Başarılı bir çarpışma; sonunda yapışma olsun veya olmasın, iki kömür tanesinin ya da kömür tanesi ile yağ damlasının birbirine yeterince yakın mesafeye gelmesidir (Kılınç, 2000).



Şekil 2: Yağ aglomerasyonu sistemindeki fazların ve alt proseslerin şematik gösterimi

Figure 2: The schematic diagram of phases and sub-processes in oil agglomeration system

Yapışma alt prosesi: Başarılı bir yapışma için, iki tane ya da bir tane ile bir damla arasındaki ince su tabakasının drenajı (aradan çekilmesi) gerekmektedir. Çarpışma olasılığı, esas olarak partiküllerin fiziksel özelliklerinden etkilenirken, yapışma olasılığı hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri tarafından etkilenir (Polat, 1995; Polat vd., 2003). Yüzeyin kimyasal özellikleri iki partikül arasında yapışmanın olup olmayacağını belirler (Kılınç, 2000).

Yağ Aglomerasyonuna Etki Eden Parametreler

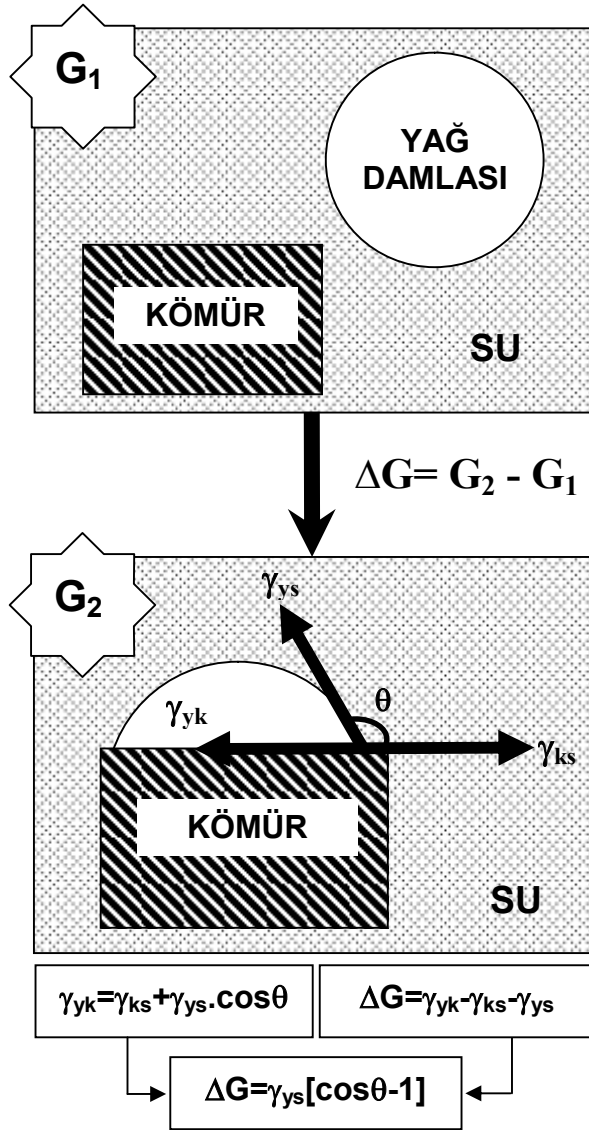
Genel olarak; kömür-su süspansiyonları içindeki tanelerin boyutlarının büyütülmesi, süspansiyonun kararlılığının (stabilitesinin) bozulmasına bağlıdır. Bu, bir kaç yöntemle yapılabilir. Birinci yöntem; süspansiyona elektrolit ilave ederek taneciklerin yüzey elektrik yükünün (zeta potansiyelinin) düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin bir araya gelmesinin sağlanmasıdır (Koagülasyon). İkinci yöntem; yüksek molekül ağırlıklı polimerler kullanılarak tanecikler arasında köprü kurulmasıyla taneciklerin bir araya gelmesinin sağlanmasıdır (Flokülasyon). Üçüncü yöntem ise, süspansiyondaki hidrofobik taneciklere adsorbe olan ve su ile karışmayan ikinci bir sıvı kullanarak kapiler kuvvetlerle hidrofobik

taneciklerin bir araya gelmesinin sağlanmasıdır (Yağ Aglomerasyonu) (Capes vd., 1977). İlk iki sistemde; özellikle ikincide, bağlayıcı kuvvetler zayıf olduğundan, oldukça zayıf ve gevşek aglomeratlar oluşurken, yağ aglomerasyonunda çok daha kompakt aglomeratlar oluşur (Capes, 1980).

Yağ aglomerasyonu yönteminde, sistemi denetim altında tutan en önemli parametreler;

- ◆ Kömür yüzeyinin özellikleri
- ◆ Katı miktarına bağlı olarak kullanılan bağlayıcının (yağ) miktarı
- ◆ Karıştırma hızıdır (Kılınç, 2000).

Katı yüzeyinin özellikleri, temas açısının ölçülmesi ile tespit edilebilir. Açının (θ) sıfırdan farklı bir değer alması, yüzeyin hidrofobluk derecesi hakkında bilgi verir. Örneğin; kuvars için $\theta=0^\circ$, teflon için $\theta=90^\circ$ dir. Kömür ise, kömürleşme derecesine bağlı olarak, 60° civarında bir değer alır (Kılınç, 2000). Şekil 3'te görüldüğü gibi, kömür yüzeyinin etrafında bulunan ve ıslanmasını sağlayan suyun, yağ damlaları ile yer değiştirmesi hakkında, hesaplanan serbest enerjiye bakılarak bir fikir edinilebilir. Serbest enerjinin negatif değerleri için, yapışma simultanedir ve bu değer ne kadar negatif olduğu da yapışmanın derecesini verir.



Şekil 3: Yağ aglomerasyonunda sistemin serbest enerjisi [G=Serbest enerji; γ =Yüzey gerilimi, dyn/cm; θ =Temas açısı, derece]

Figure 3: The free energy of system in oil agglomeration [G=Free energy; γ =Surface tension, dyn/cm; θ =Contact angle, degree]

En önemli parametrelerden biri de aglomerasyonda kullanılması gereken yağ miktarıdır. Bu miktar meydana gelen aglomeratların şeklini ve yapısını belirler. Yağın az miktarda kullanılmasıyla yumak şeklinde gevşek floküle bir yapı oluşurken (Pendular bağlanma), yağ miktarının artırılmasıyla lifli şekilli daha kompakt bir yapı oluşur (Funikular bağlanma). Yağ miktarının biraz daha artırılmasıyla aglomeratların poroziteleri tamamen yağ ile doldurulur (Kapilar bağlanma) ve aglomeratlar küresel şekilli, oldukça kompakt bir yapıya sahip olurlar. Bu bağlanma şeklinde, oluşan aglomeratlar minimum su içeriğine

sahiptirler. Yağ miktarının daha da fazla ilavesi aglomeratları yağ çamuru haline dönüştürür (Capes ve Jonasson, 1988). Aglomerasyonda, yağlar kömürün ağırlıkça %10-50'si oranında kullanılmaktadır (Hacıfazlıoğlu, 2008).

Aglomerasyon işleminde yüksek devirde karıştırma, tanelerin sisteme ilave edilen yağla ve birbirleriyle çarpışıp, büyük ve sağlam yapılı aglomeratlar oluşturması açısından oldukça önemli bir parametredir. Aglomeratların, sistem içerisinde büyüme mekanizması ise üç şekilde oluşmaktadır. Bunlar;

- aglomeratların çarpışması ile büyümesi,
- aglomeratların yüzeyinin çok ince kömür taneçikleriyle kaplanması,
- karıştırma esnasında parçalanmış zayıf aglomeratların sağlam aglomeratlara yapışması

şeklinde. Bu üç büyüme mekanizması, süspansiyonda aynı zamanda oluşur. Ancak, deneysel şartlara bağlı olarak, mekanizmalardan birisinin daha etkin olduğu örneğin, şiddetli karışımlarda, karıştırmanın etkisiyle parçalanmış zayıf aglomeratların sağlam aglomeratlara yapışmasının daha etkin olarak gözlemlendiği ileri sürülmektedir (Lyklema, 1977; Keller ve Burry, 1987; Botsaris ve Glazman, 1988).

TOZ KÖMÜRLERİN YAĞ AGLOMERASYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK ARAŞTIRMALAR

Yağ aglomerasyonu yöntemi ilk olarak 1920 yılında araştırılmış ve Trent prosesi olarak ticarileştirilmiştir. Daha sonra Convertol, NRCC, Shell, Olifloc, CFRI, BHP prosesleri geliştirilmiştir (Mehrotra vd., 1983). Çizelge 1'de ticarileştirilen yağ aglomerasyonu yöntemlerinin gelişimi tarihsel olarak gösterilmiştir. Bu ticarileşen proseslerden günümüze kadar olan süreçte ise bitümlü kömürlerden linyit kömürlerin yağ aglomerasyonu ile kazanımıyla ilgili pek çok araştırma laboratuvar ölçekli olarak sürdürülmüştür.

Bitümlü Kömürlerin Yağ Aglomerasyonu ile Zenginleştirilmesi

Bhattacharyya vd. (1977), bitümlü kömürün yağ aglomerasyonu ile kazanımında %2,5 katı ve %4 oranında yağ (diesel oil) kullanımının en iyi sonucu verdiğini saptamışlardır. En uygun ortam pH'sının 7,5 olduğunu tespit etmişlerdir. Yüksek karıştırma (3000 devir/dakika) hızlarında, 2 dakikadan sonra aglomeratların yapısının bozulduğunu, ancak 2000 ve 2500 devir/dakika hızlarında, karıştırma süresi arttıkça kazanma verimlerinin arttığını saptamışlardır.

Swanson vd. (1977), %13 küllü yüksek kaliteli kömürler üzerinde, gazyağı kullanarak, 500 devir/dakika karıştırma hızında aglomerasyon çalışmaları yapmışlardır. Oluşan aglomeratların çaplarının, yağ miktarı arttıkça, karıştırma hızı

azaldıkça, besleme malının tane iriliği arttıkça ve dar tane sınıfında malzeme kullanıldıkça arttığını tespit etmişlerdir. Katı oranının artmasının, aglomerat çapının değişmesine neden olmadığını göstermişlerdir.

Lai vd. (1989), bitümlü kömürlerin aglomerasyonu, Izooktan kullanarak, yüksek karıştırma hızlarında (3000 devir/dakika), yüksek kazanma verimleri (%85) elde etmişlerdir. Yağ miktarının

artmasıyla, aglomeratların kül içeriklerinin de attığını saptamışlardır. Yüksek yağ konsantrasyonlarında, iri boyutlu tanelerin bağlı tanelerle gelişmiş güzel aglomere olduğunu, ancak düşük konsantrasyonlarda kazanma veriminin azaldığını tespit etmişlerdir. Tane boyutunun azalması ile kazanma verimleri değişmezken, aglomeratların kül ve kükürt içeriklerinin arttığını saptamışlardır.

Çizelge 1: Ticarileştirilen yağ aglomerasyonu proseslerinin tarihsel gelişimi.

Table 1: The historical development of commercialized oil agglomeration processes.

Proses	Yıl	Araştırmanın Özellikleri	Ticari Uygulaması
Trent	1920	%30 (ağırlıkça) yağ kullanımı, aglomeratların eleme ile ayırımı	600 ton/gün, ABD, 1922
Convertol	1952	%3-15 (ağırlıkça) yağ kullanımı, yağın karıştırılması için özel bir değirmen, yüksek katı oranı	Almanya, 1952-1965
NRCC	1960	Düşük katı oranı, döner tamburlar yardımıyla aglomerasyon, artıkdaki düşük nem içeriği, peletleme	Yok
Shell	1970	Shell peletleme ayırması, En fazla %30 oranında katı	10 ton/saat, Japonya, 1972-1975
Olifloc	1973	Çok ince ve yüksek kül içerikli kömürlerin deşlamajı, yağ aglomerasyonu için yüksek hızlı karıştırıcıların kullanımı	25 ton/saat, Almanya
CFRI	1976	%4-15 oranında katı, kolay yıkanabilme özelliği olmayan kömürlerin kullanımı	Yok
BHP	1976	Ağır yağların ön emülsifikasyonu (ısıtma ile)	5 ton/saat, (yarı ticari), Avustralya, 1978

Ayrıca dağıtıcı olarak kalgon (sodyumhexametafosfat) kullanmışlar, tane boyutunun inceliğiyle dağıtıcının etkisinin azaldığını saptamışlardır. Yüksek pH'larda (pH=9) yüksek kazanma verimi, düşük kül ve kükürlü aglomeratlar elde etmişlerdir.

Hoşten ve Uçbaş (1989), Zonguldak taşkömürünün aglomerasyonunda, gazyağı ve solvent nafta (kok fırını yan ürünü) kullanmışlardır. Düşük yağ konsantrasyonlarında (%8) oluşan aglomeratların gevşek olduğunu, yüksek konsantrasyonlarda da (>%20) aglomeratların küreselliğinin bozulduğunu ve iri salkımlar haline geldiğini saptamışlardır. Belirli bir öğütme inceliğinde yağ miktarı arttıkça, aglomeratlardaki kül oranının da azalmakta olduğunu belirlemişlerdir. Kömür boyutunun daha çok inceliği halinde ise kül miktarının arttığını saptamışlardır. %30 katı oranının aglomerat oluşumu için uygun olduğunu ve gazyağının biraz daha iyi sonuç verdiğini saptamışlardır.

Garcia vd. (1996, 1997, 1998), yüksek kaliteli kömürler üzerinde hafif bitkisel yağlar kullanmışlardır. Bu tür yağların, arayüzey gerilimlerinin düşük olduğunu saptamışlar, bundan dolayı da yüksek kazanma verimlerinde düşük kül ve kükürlü temiz kömür elde etmişlerdir.

Ünal vd. (2000), gazyağı miktarının kullanılan toplam Zonguldak bitümlü kömürünün %15'i olarak alındığında, aglomeratların geri kazanım oranının %98,99 ve kül içeriğinin %8,32 olduğunu bulmuşlardır. Gazyağı, diesel oil ve Kerkük ham petrolünün Zonguldak kömürünün aglomerasyonu için iyi bağlayıcılar olduğunu ve bağlayıcı yağ miktarının en önemli parametre olduğunu saptamışlardır.

Baruah vd. (2000), Hindistan kömürleri ile yaptıkları çalışmada Ksilen ve Hekzan kullanmışlardır. Aglomerasyon prosesi için Ksilen'in daha selektif olduğunu belirlemişlerdir.

Cebeci vd. (2002), Zonguldak kömürü ve gazyağı kullanarak yaptıkları yağ aglomerasyonu çalışmasında optimum gazyağı konsantrasyonunun %20, pH'nın 7,5 ve aglomerasyon süresinin 15 dakika olduğunu belirlemişlerdir. Ortamda NaCl konsantrasyonunun artmasıyla kazanma veriminin arttığını saptamışlardır.

Aktaş (2002), Zonguldak kömürleriyle yaptığı çalışmada yağ (diesel oil) miktarının (%5-30) arttırılmasıyla kazanma veriminin ve tenörünün arttığını bulmuştur. Karıştırma süresi ve karıştırma hızı, tenör ve verimde önemli bir değişiklik yaratmamıştır. Katı oranının artmasıyla (%5-25), tenör azalırken verim

artmıştır. Ortam pH'sındaki değişimin aglomerasyon performansını etkilediğini bulmuştur. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin kullanımı verimi azaltmış, tenör de ise önemli bir değişim yaratmamıştır.

Gence (2006), %49,49 küllü Zonguldak kömürünün heptan, pentan, toluen ve hegzan ile aglomerasyonu araştırmış ve en yüksek verimi hegzan ile elde etmiştir. Aglomeratlar flotasyon yöntemi ile kazanılmıştır. Deneyler sonucunda, %10,87 küllü temiz kömür %92,17 yanabilir verimle kazanmıştır.

Uslu vd. (2006), Yusufeli bitümlü kömürünün gazyağı (%27) kullanarak aglomerasyonu ile piritik kükürdü %5,26'dan %1,33'e düşürmüşlerdir.

Hacıfazlıoğlu (2008), yağ tipinin ve miktarının diğer parametrelere göre aglomerasyon verimi üzerinde daha etkili olduğu ve gazyağının (heptan ve hegzana göre) en yüksek verimi sağladığını saptamıştır. Optimum gazyağı miktarının %15, optimum katı oranının %20, optimum karıştırma hızı ve süresinin 800 devir/dakika ve 10 dakika olduğunu bulmuştur.

Yarı Bitümlü ve Linyit Kömürlerinin Yağ Aglomerasyonu ile Zenginleştirilmesi

Pawlak vd. (1985, 1986, 1987), -0,6 mm tane boyutunun altındaki yarı bitümlü kömürler üzerinde, selektif aglomerasyon ve aglomerasyon-flotasyon (aglofloat) yöntemlerini denemişlerdir. Çalışmalarında bitümen, kerosen ve diesel oil ile karışımlarından oluşan ağır yağların yanı sıra bazı hafif yağları da kullanmışlardır. Yüksek kaliteli kömürler için hafif yağların, düşük kaliteli kömürler için de yüksek viskoziteli ağır yağların uygun olduğunu saptamışlardır. Linyitin yağ aglomerasyonunda ise artığa kaçan temiz kömür miktarının, yağ miktarına bağlı olduğu ve yüksek yağ konsantrasyonlarında, atığın kül oranının yükseldiğini saptamışlardır. Ayrıca, termal yöntemler kullanarak aglomeratlardan yağın geri kazanımı üzerine çalışmışlar ve kullanılan yağ, 350 °C'de %50-60 oranında geri kazanılmıştır.

Yamak vd. (1994), Seyitömer linyitine ağırlıkça %20 gazyağı ilavesiyle aglomerasyon uygulamışlardır. Ancak Seyitömer kömürünün yeterince hidrofob olmaması nedeniyle olumlu sonuçlar alınamamıştır.

Cebeci ve Eroğlu (1998), Yozgat-Ayırdağ linyit kömürlerinin aglomerasyonunda çeşitli ağır yağlar ile yüzey aktif maddelerin karışımlarını kullanmışlardır. En iyi sonucu %70 fuel oil+%15 Acorga M5640+%15 2-ethyl hegzanol veya diğer alkol içeren reaktiflerle elde etmişlerdir. %35,27 küllü kömürden %90 verimle %17 kül orana sahip temiz kömür elde etmişlerdir.

Kılınç (2000), Tunçbilek linyit kömürlerinin saf hidrokarbon tipi yağlarla aglomerasyonunu araştırmıştır. Optimum koşullar, %10 Dekan kullanarak, %10 katı oranında, -100 µm tane boyutunda, 2000 devir/dakika hızda ve 15 dakika süre ile karıştırılması sonucunda elde edilmiştir. Ayrıca, yağın aglomerasyon öncesi mekanik

olarak emülsiyeye edilmesinin aglomerasyonun başarısını önemli derecede arttırdığını saptamıştır. PEO/PPO tri-block co-polimer grubu noniyonik yüzey aktif madde kullanımının ise yine bu tekniğin etkinliğini önemli ölçüde arttırdığını bulmuştur.

Laskowski ve Yu (2000), gazyağı ile katyonik reaktif karışımlarıyla elde edilen katyonik emülsiyonların okside olmuş kömürleri aglomere ettiğini belirlemişler ve aglomeratları eleme yoluyla kazanmışlardır.

Gürses vd. (2003), aglomerat kazanımının, yağ miktarının ve aglomerasyon süresinin artmasıyla arttığını belirlemişlerdir. Yağ miktarındaki artış, verimi arttırırken, aglomeratların kül ve piritik sülfür içeriğini de arttırmıştır. Hem verim hem de selektivite yönünden prosesin başarısının, aglomeratların oluşum hızının kontrolüne ve aglomerasyon parametrelerine bağlı olduğunu saptamışlardır.

Ünal ve Erşan (2005), Sivas-Divriği-Uluçayır linyitlerinin yağ aglomerasyonunda gaz yağı ve mikrodalga enerjisi kullanılarak linyit kömürünün ekstraksiyonundan elde edilen öz-yağı ile gazyağının karışımı kullanılmıştır. Gaz yağı miktarının artmasıyla, tenör ve kazanma verimi artmıştır. Gazyağına çeşitli oranlarda öz-yağın ilavesi ile aglomerasyon verimi %95,88'den %98,55'e çıkarılmıştır. Mikrodalga süresinin artmasıyla tenörün arttığı, tane boyutunun artmasıyla verimin arttığı bulunmuştur.

Ünal ve Erşan (2007), Sivas-Divriği Uluçayır linyitlerinin aglomerasyonunda gaz yağı, diesel yağı, fuel oil, haşhaş yağı ve ayçiçeği yağını denemişlerdir. Maksimum kazanma veriminin haşhaş yağı ile sağlandığını bulmuşlardır. En iyi aglomerasyon şartlarının düşük pH ortamında sağlandığını belirlemişlerdir. Noniyonik yüzey aktif madde (Igepal-CA 630) kullanımı ile aglomerat tenörünün arttığı ancak kazanma veriminin azaldığını belirlemişlerdir.

Temel vd. (2009), Adıyaman-Gölbahşı linyitinin aglomerasyonunda deniz suyu ve sodalı göl suyu kullanımının aglomeratlardan toplam sülfürün uzaklaştırılmasında ve NaCl, MgCl₂ ile FeCl₃ kullanımının da aglomeratların kül içeriğinin azaltılmasında pozitif etkisinin olduğunu belirlemişlerdir.

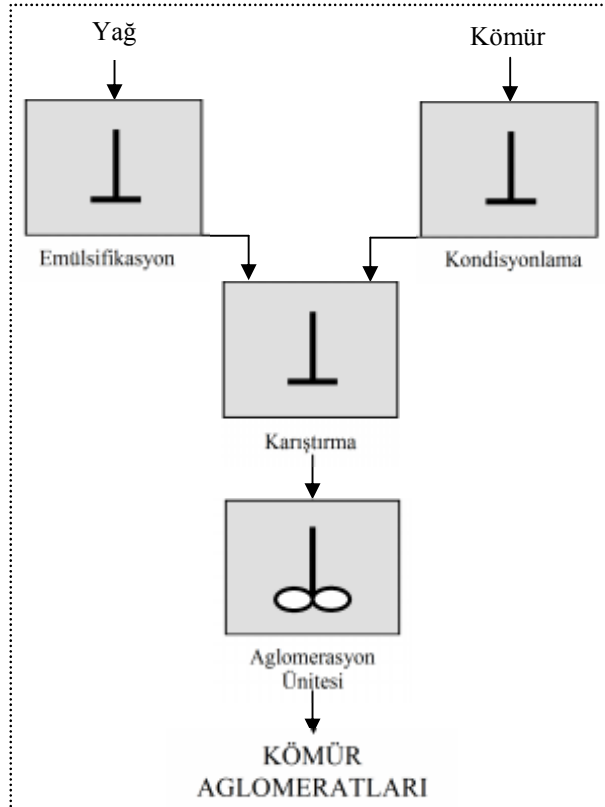
TOZ KÖMÜRLERİN YAĞ AGLOMERASYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDEKİ YENİLİKLER

Toz kömürlerin kazanılmasında yüksek verim ve düşük maliyete olan ihtiyaç, yağ aglomerasyonu yönteminde bazı yenilikleri de beraberinde getirmiştir. Yağın, kömür-su sistemine verilmeden önce, su içerisinde gerek mekanik karıştırma ile gerekse çeşitli yüzey aktif reaktiflerin kullanımı ile emülsiyeye edilmesi (dağıtılması) veya kömür yüzeyinin yine çeşitli yüzey aktif reaktiflerle hava/yağ sever özellik kazandırılması

yöntemin başarısını teknik ve ekonomik yönden arttırmaktadır.

Yağ-Su Emülsiyonunun Aglomerasyona Etkisi

Yağ aglomerasyonunda kullanılan yağlar, su içerisinde çözünmemelerinden ve oldukça yüksek viskozitelerinden dolayı kömür partikülleri ile temasa geçebilmeleri oldukça zordur (Polat, 1995). Ayrıca, yağın ortama kütle fazı şeklinde verilmesi durumunda oluşacak arayüzey alanı küçük olacağından, düşük verim elde edilecektir (Demirel, 1977). Bu nedenlerle, bu tür yağların çok küçük damlacıklar halinde dağıtılmaları gerekmektedir. Yağın dispersiyonu, mekanik karıştırma ile sağlanabilmektedir. Sistem içindeki damlacık sayısının artması, kömür taneleri ile yağ damlacıkları arasındaki çarpışmayı artırır. Ancak, yağ-su emülsiyonunun yalnızca mekanik karıştırma ile elde edilmesi genellikle stabil değildir (Polat ve Chander, 1992; Chander vd., 1995). Yüzeysel aktif reaktiflerin yağın dağıtılmasında önemli rol oynadığı bilinmektedir. Şekil 4'de aglomerasyon sisteminde yağın emülsifikasyonu ile kömür aglomeratları üretiminin şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 4: Aglomerasyon sisteminde yağın emülsifikasyonu ile kömür aglomeratları üretiminin şematik gösterimi.

Figure 4: The schematic diagram of production of coal agglomerates by the emulsification of oil in agglomeration system.

Yüzeysel Aktif Maddelerin Aglomerasyona Etkisi

Sistem içinde dağılmış halde bulunan ortamların (kömür ve yağ taneleri) yüzeysel özelliklerini değiştirmek amacıyla, çeşitli yüzeysel aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu maddeler, kömür-su ve yağ-su arayüzeylerine adsorbe olarak, aglomerasyon mekanizmasının sonucunu etkilerler. Aglomerasyondaki yüzeysel aktif maddelerin rolü oldukça karmaşıktır. Arayüzeylerde oluşan adsorbsiyonun miktarı ve mekanizması, yüzeysel aktif maddenin tipi, konsantrasyonu, sisteme verilmiş şekli, sistemin karıştırılma hızı, kömür ve yağ tanelerinin boyutu, kömürleşme derecesi gibi birçok parametreye bağlıdır (Polat, 1995; Kılınç, 2000).

Kömür-su arayüzeyine yüzeysel aktif maddelerin adsorbsiyonu

Yüksek kaliteli kömürler, doğal olarak hidrofobik olmaya eğilimlidirler. Fakat linyit gibi düşük kaliteli kömürlerin hidrofobik özelliği, yağ ve yüzeysel aktif maddeler gibi hidrofobik özelliğe sahip toplayıcı sıvıların eklenmesi ile artırılabilir.

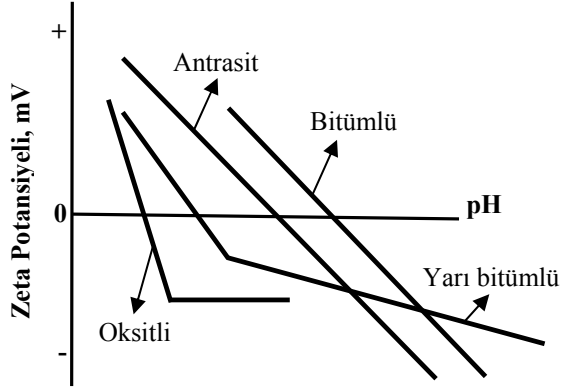
Özellikle, iyonik yapılu yüzeysel aktif maddeler, kömür yüzeyinin özelliklerini değiştirerek, kömürün yüzeysel şarjını düşürmekte önemli rol oynamaktadırlar. Lin ve Liu (1996), zeta potansiyelinin azalmasıyla, oluşan aglomeratların sağlamlığının arttığını tespit etmişlerdir.

Şekil 5'te farklı özelliklerdeki kömürler için Zeta potansiyeli-pH diyagramı verilmiştir. H^+ ve OH^- , potansiyeli tayin eden iyonlardır ve diğer elektrolitlerin yokluğunda bu iyonlar baskındır. pH azaldığında tüm H^+ iyonları adsorblanır, kömür yüzeyinin pozitif yüklü olmasına neden olur. pH'ın artmasıyla kömür yüzeyine adsorblanan H^+ iyonları OH^- iyonları ile yer değiştirir ve yüzeysel negatif hale gelir. Özellikle düşük kaliteli veya okside olmuş kömürler negatif yüzeysel özelliklerine sahiptirler ve pH'ları genellikle 2-5 aralığındadır. Buna bağlı olarak, özellikle katyonik yüzeysel aktif maddelerin kömürün hidrofobik özelliğini arttırdığını tespit edilmiştir (Sun, 1954; Campbell ve Sun, 1970; Aplan, 1989).

Yağ-su arayüzeyine yüzeysel aktif maddelerin adsorbsiyonu

Yağın, kömür yüzeyine yayılmasında yüzeysel aktif maddelerin oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir (Burkin ve Bramley, 1963; Polat, 1995). Yüzeysel aktif reaktifler, düşük konsantrasyonlarda bile, yağ/su yüzeysel gerilimlerini önemli ölçüde azaltırlar (Polat, 1995). Bundan dolayı yüzeysel aktif reaktifler, yağı emülsiyeye ederek, oluşan damlacık sayısını arttırmaktadırlar. Bu nedenle; kömür taneleri ile yağ damlacıklarının çarpışması ve tanelerin yağla yapışma olasılığı artar. Yu (1990), yağ/su emülsiyonunda en iyi stabilitenin, noniyonik yüzeysel aktif reaktifler tarafından sağlandığını tespit etmiştir. Son yıllarda, PEO/PPO tri-blok copolimer grubu noniyonik yüzeysel aktif reaktifler yağın

emülsiyeye edilmesine yardımcı olarak kullanılmaktadır (Polat, 1995; Polat vd., 1997; Kılınç, 2000). Bu reaktifler yağ-su arayüzüne adsorplanarak arayüzey gerilimini düşürmekte ve dolayısıyla yağ damlalarının sayısını arttırmaktadır.



Şekil 5: Farklı tip kömürler için zeta potansiyeli-pH diyagramı (Laskowski ve Parfitt, 1988)

Figure 5: The diagram of zeta potential-pH for the different types of coal (Laskowski ve Parfitt, 1988)

SONUÇLAR

Kömür, enerji sektörünün en önemli hammaddesidir. Türkiye, geniş kömür rezervlerine sahip olmasına karşın bu rezervlerin çoğunluğu, düşük kaliteli, yüksek kül, nem ve kükürt içeriğine sahiptir. Çevre ile ilgili artan endişeler ve gelişmekte olan yeni enerji üretim teknolojilerinin talepleri, kömürün daha temiz hale getirilmesini zorunlu hale getirmektedir.

Gravimetrik yöntemler genel olarak kömürün zenginleştirilmesinde başarı ile kullanılmasına rağmen toz kömür kazanımında yeteri kadar etkin değildir. Toz kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılabilen flotasyon yönteminde ise kömürün tane boyutunun azalması, yöntemin selektivitesini ve verimini azaltmaktadır. Yağ aglomerasyonu ise diğer zenginleştirme yöntemlerine alternatif bir yöntemdir. Yağ aglomerasyonu yönteminde de, flotasyon gibi kömürdeki organik ve inorganik kısımların yüzey özellikleri farklılığından yararlanır. Ancak bu yöntem, özellikle flotasyonla zenginleştirilemeyen çok ince boyutlu tanelerin kazanımında oldukça etkindir.

Toz kömürlerin aglomerasyonunda, taneler hidrokarbon tipi bir yağla yüksek devirlerde karıştırılarak, kömür içindeki organik yapıyı kısmı, karıştırılmanın etkisi ile zerrecikler haline gelen yağ damlaları sayesinde toplanarak aglomere olurlar. Oluşan aglomeratlar, su ile ıslanabilen özellikteki pirit ve killi minerallerden, eleme veya flotasyon yöntemleri ile kolayca ayrılabilirler.

Yağ aglomerasyonu ile ilgili araştırmalar, yöntemin özellikle yüksek kaliteli kömürler üzerinde

oldukça etkili olduğunu göstermiş ve daha selektif bir kazanım sağlanabilmiştir. Yüksek kazanım verimlerinde, daha düşük küllü ve daha sağlam aglomeratlar elde edilmiştir. Linyit gibi düşük kaliteli kömürler ise düşük hidrofobik özellikleri ve yüksek kül içerikleri nedeniyle, yağ tarafından daha zor ıslanabilmişlerdir. Bu sonuç, linyit kömürlerinin aglomerasyon başarısını yüksek kaliteli kömürlere göre bir miktar azaltmıştır. Ancak son yıllarda yağın su içerisinde emülsiyeye edilerek ortama verilmesi ve çeşitli yüzey aktif maddelerin kullanımı yöntemin başarısını arttırmıştır.

Yağ aglomerasyonunun en büyük dezavantajı, yağ sarfiyatının fazla olmasıdır. Toz kömürlerin aglomerasyonunda yağ miktarının azaltılması veya yağın geri kazanılabilir olması, yöntemi oldukça ekonomik hale getirecektir. Gerek kömürün hidrofobik özelliğini arttıran gerekse yağın su içerisinde dağılmasına yardımcı olan yüzey aktif maddelerin kullanımına yönelik gelişmeler, oldukça kaliteli kömür aglomeratları üretiminin yanı sıra yağ sarfiyatının da bu yolla azaltılması yönünden umut vericidir.

Son gelişmeler yağ aglomerasyonu yönteminin başarısını, yüksek verim ve düşük maliyet unsurları yönünden arttırmıştır. Bu nedenle, yağ aglomerasyonu tekniği, özellikle tane boyutunun inceliğinden dolayı çevre problemi yaratan enerji kaynaklarımızın veya geniş rezerve sahip düşük kaliteli, okside olmuş kömür kaynaklarımızın değerlendirilmesi için büyük önem taşımaktadır.

SUMMARY

Coal is the most important raw material of energy industry. Over the years, coal production technology has developed very rapidly. However, these technological developments have increased the quantity of fine-sized coal (-0.5 mm) and mining cost. Therefore, the evaluation of the fine-sized coal for economical and environmental cases has become mandatory. Although conventional devices such as jig, shaking table, heavy media separation, hydrocyclone are used extensively for coal recovery in industrial scale, the performance of these devices are very low for recovering the fine-sized coal. Recent studies have focused on the recovery method of the fine-sized coals. Several methods making use of different surface properties of organic and inorganic compounds in coal can be employed for the enrichment of the fine-sized coal. Oil agglomeration is one of these methods especially used as an alternative to flotation for recovery of the fine-sized coal particles.

The basic principle of this method is based on coating the surface of the coal particles with oil droplets and enlarging these coal particles by adhering them together by using high-speed mixer. Oil agglomeration starts with the adding of oil in coal-water suspension. While oil constitutes a binding liquid for hydrophobic

(or oleophilic) coal particles, it rejects hydrophilic mineral matters distinctively. The formation of agglomerates depends on the agitation time and speed. The contact of the coal particles with oil droplets increases with the raising of the mixing speed. In this way, the oil droplets act as a bridge which combines coal particles. Thus, the coal particles become enlarged and compact agglomerates. These agglomerates can separate easily from pyrite and clay minerals by screening or flotation. Generally, the fine-sized coals below 75 microns can be recovered selectively by oil agglomeration. Coal concentrates containing low ash, moisture and high calorific values could be produced with high recovery by agglomeration.

According to recent studies, oil agglomeration is very effective for high rank coals. Agglomerates having low ash content and compact structure are produced with high recovery. However, in comparison to high rank coals, the agglomeration of low rank coal such as lignite and oxidized coal with oil are difficult due to their low hydrophobic characteristics. In consequence, micro-agglomerates are produced with the agglomeration of this type coals. The diameters of agglomerates increase with the raising of oil dosage. The use of high oil dosages increases the cost of agglomeration.

Recent studies have showed that the efficiency of oil agglomeration is improved both technically and economically with emulsification of oil by mechanical agitation and surfactants and/or the increasing of hydrophobic (or oleophilic) features of coal surface by several surfactants. Innovations in oil agglomeration allow low rank coals such as lignite to be recovered successfully. In this study a review on the fundamental principles of oil agglomeration is given and related innovations are presented.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Aktaş, Z., 2002**, Some Factors Affecting Spherical Oil Agglomeration Performance of Coal Fines, *International Journal of Mineral Processing* 65, 177-190.
- Aplan, F., 1989**, Coal Flotation–The Promise and The Problems, *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*, Ed. by Chander and Klimpel, SME, Littleton, Co., pp.95-104.
- Aplan, F., Arnold, B. J., 1991**, Flotation, *Coal Preparation*, 5th Edition, 450-485.
- Arnold, B. J., Aplan, F. F., 1989**, The Hydrofobicity of Coal Macerals, *Fuel* 68, 651-658.
- Atak, S., Önal, G., 1991**, Kömür Hazırlama ve Tesisleri, *Kömür*, Bl (10), 237-291.
- Baruah, K. M., Kotoky, P., Baruah, J., Bora, C. G., 2000**, Cleaning of Indian Coals by Agglomeration with Xylene and Hexane, *Separation and Purification Technology* 20, 235-241.
- Bhattacharyya, R. N., Moza, A. K., Sarkar, G. G., 1977**, Rule of Operating Variables in Oil Agglomeration of Coal, *Agglomeration* 77, AIME, 931-938.
- Botsaris, G. D., Glazman, Y. M., 1988**, Stability and Coal Rheology, *Interfacial Phenomena in Coal Technology*, Surfactant Science Series, v.32.
- Buzkan, İ., 1987**, Kömür Petrografisi Teknikleri ve Endüstriyel Uygulamaları, *Madencilik*, No 26, Sayı 4, 31-39.
- Burkin, A. R., Bramley, J. V., 1963**, Flotation with Insoluble Reagents II. Effects of Surface Active Reagents on The Spreading of Oil at Coal-Water Interfaces, *Journals of Applied Chemistry* 13, 417-422.
- Campbell, J. A. L., Sun, S. C., 1970**, Bituminous Coal Electrokinetics, *Transactions of AIME*, Vol.247, 111-114.
- Capes, C. E., McIlhinney, A. E., Sirianni, A. F., 1977**, Agglomeration from Liquid Suspension-Research and Applications, *Agglomeration* 77, AIME, Series 2, 911-929.
- Capes, C. E., 1980**, Principles and Applications of Size Enlargement in Liquid Systems, *Fine Particles Processing*, AIME, Vol.2, 1442-1462.
- Capes, C. E., Jonasson, K. A., 1988**, Application of Oil-Water of Coals in Beneficiation, *Interfacial Phenomena in Coal Technology*, Surfactant Science Series, v.32.
- Cebeci, Y., Eroğlu, N., 1998**, Determination of Bridging Liquid Type in Oil Agglomeration of Lignites, *Fuel* 77 (5), 419-424.
- Cebeci, Y., Ulusoy, U., Şimşek, S., 2002**, Investigation of The Effect of Agglomeration Time, Ph and Various Salts on The Cleaning of Zonguldak Bituminous Coal by Oil Agglomeration, *Fuel* 81, 1131-1137.
- Chander, S., Polat, H., Polat, M., 1995**, High Efficiency Coal Cleaning by A High Shear Treatment-Flotation Process, *Proceedings of The High Efficiency Coal Preparation Symposium*, 197-205.
- Demirel, H., 1977**, Toz Kömürün Küresel Aglomerasyonla Kazanılması, *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik V. Kongresi*, Ankara, 3-22.
- Garcia, A. B., Martinez-Torazona, M. R., Vega, J. M. G., 1996**, Cleaning of Spanish High-Rank Coals by Agglomeration with Vegetables Oils, *Fuel* 75(7), 885-890.
- Garcia, A. B., Vega, J. M. G., Martinez-Torazona, M.R., 1997**, The Removal of Inorganic Elements

- from High Rank Coal by Agglomeration with Vegetable Oils, ICCS, 511-514.
- Garcia, A. B., Martinez-Torazona, M. R., Vega, J. M. G., Wheelock T.D., 1998**, On The Role of Oil Wetting The Cleaning of High Rank Coals by Agglomeration, *Fuel* 77(5), 387-392.
- Gence, N., 2006**, Coal Recovery from Bituminous Coal by Aggloflotation with Petroleum Oils, *Fuel* 85, 1138-1142.
- Ghianani, M. C., Ciccio, R. P., Santa, F., 1989**, Oils as Collectors in Low-Rank Coal Flotation, *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*, SME, Littleton, CO, 266-270.
- Gürses, A., Doymuş, K., Bayrakçeken, S., 1997**, "Evaluation of Response of Brown Coal to Selective Oil Agglomeration by Zeta Potential Measurements of The Agglomerates", *Fuel* 76 (14/15), 1439-1444.
- Gürses, A., Doymuş, K., Doğan, Ç., Yalçın, M., 2003**, Investigation of Agglomeration Rates of Two Turkish Lignites, *Energy Conversation and Management* 44, 1247-1257.
- Hacıfazlıoğlu, H., 2008**, Azdavay Kömürünün Yağ Aglomerasyonu ve Bazı Önemli Çalışma Parametrelerinin Etkilerinin Belirlenmesi, *Madencilik*, Cilt 47, Sayı 4, 3-11.
- Hoşten, Ç., Uçbaş, Y., 1989**, Zonguldak Taşkömürleri Üzerinde Yağ Aglomerasyonu Çalışmaları, *Türkiye 11. Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi*, 355-364.
- Keller, D. V., Burry, W., 1987**, An Investigation of A Separation Process Involving Liquid-Water-Coal Systems, *Colloids and Surfaces* 22, 37-50.
- Kemal, M., Arslan, V., 2000**, Toz Kömürlerin Değerlendirilmesinde Yeni Teknolojiler, *V. Kömür Teknolojisi ve Kullanım Semineri*, 139-153.
- Kılınç, E., 2000**, Toz Kömürlerin Yağ Aglomerasyonu ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Lai, R. W., Gray, M. L., Richardson, A. G., Chiang, B.H., 1989**, Size Reduction and Selective Agglomeration of Coal: Technical Feasibility Cleaning Pittsburg Seam Coal with Isooctane, *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*, Editör: S. Chander and R. R. Klimpel, AIME, Littleton, CO, 120-129.
- Laskowski, J. S., Parfitt, G. D., 1988**, Elektrokinetics of Coal-Water Suspensions, *Interfacial Phenomena in Coal Technology*, *Surfactant Science Series*, v.32, 280-323.
- Laskowski, S. J., Yu, Z. M., 2000**, Oil Agglomeration and Its Effect on Beneficiation and Filtration of Low-Rank/Oxidized Coals, *International Journal of Mineral Processing* 58, 237-252.
- Lin, Y., Liu, H., 1996**, Zeta Potential of A Subbituminous Coal and Its Effect on Particle Agglomeration, *Minerals and Metallurgical Processing*, 31-39.
- Lyklema, J., 1977**, The Colloidal Background of Agglomeration, *Agglomeration* 77, AIME, Series 2, 22-36.
- Mehrotra, V.P., Sastry, K.V.S., Morey, B.W., 1983**, Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals. *International Journal of Mineral Processing*, 175-201.
- Moxton, N. T., Bensley, C. N., Keast-Jones, R., Nicol, S. K., 1987**, Insoluble Oils in Coal Flotation: The effects of Surface Spreading and Pore Penetration, *International Journal of Mineral Processing* 21, 261-274.
- Onlin, T., Aplan, F. F., 1987**, Use of Oily Collectors for The Flotation of Coals of Various Ranks, *SMS Annual Meeting*, 108,
- Owen, J.W., 1988**, Enhancement of Mechanical Dewatering, *Interfacial Phenomena in Coal Technology*, *Surfactant Science Series*, vol.32.
- Özbayoğlu, G., Mamurekli, M., 1994**, Super-clean Coal Production from Turkish Bituminous Coal, *Fuel* 73 (7), 1221-1223.
- Özpeker, I., 1991**, Kömür Oluşumu Petroğrafisi ve Sınıflandırılması", *Kömür*, 8-69.
- Pawlak, W., Turak, A., Ignasiak, B., 1985**, Selective Agglomeration of Low Rank Bituminous and Subbituminous Cretaceous Coals, 4th *International Symposium on Agglomeration*.
- 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 Contractors'Conference on Clean Liquid and Solid Fuels*, Polo Alto.
- Pawlak, W., Turak, A., Janiak, J., Briker, Y., Ignasiak, B., 1987**, Coal Upgrading by Selective Agglomeration, 12th *Annual Conference on Fuel Science and Conversion EPRI*, California.
- Polat, H., 1995**, The Use of PEO/PPO Tri-Block Copolymers to Enhance Fine Coal Cleaning by Flotation, PhD Thesis, The Pennsylvania State University, Department of Mineral Engineering, USA.
- Polat, M., Chander, S., 1992**, Kinetics of Emulsification in The Presence of Fine Particles, Dispersion and Aggregation: Fundamentals and Applications, *Engineering Foundation Conferences*, Editör: Moudgil, B.M., Somasundaran, 515-536.
- Polat, H., Polat, M., Chander, S., 1997**, Adsorption Behavior of PEO/PPO Tri-Block Copolymers on

- Coals of Different Rank, Proceedings of The XX IMPC-Aachen, 725-734.
- Polat, M., Polat, H., Chander, S., 2003**, Physical and Chemical Interactions in Coal Flotation, International Journal of Mineral Processing 72, 199-213.
- Sun, S. C., 1954**, Hypothesis for Different Floatabilities of Coals, Carbons and Hydrocarbon Materials, Transactions of AIME, Vol.199, 67-75.
- Swanson, A. R., Bensley, C. N., Nicol, S. K., 1977**, Some Fundamental Aspects of The Selective Agglomeration of Fine Coal, Agglomeration 77, AIME, Vol.2, 939-951.
- Temel, A. H., Bozkurt, V., Majumder, A. K. 2009**, Selective Oil Agglomeration of Lignite, Energy and Fuels 23, 779-784.
- Uslu, T., Şahinoğlu, E., Alp İ., Deveci, H., 2006**, Müzret (Yusufeli-Artvin) Bitümlü Kömürünün Gazyağı ile Aglomerasyonu, Türkiye 15. Kömür Kongresi, Zonguldak.
- Ünal, İ., Aktaş, Z., Olcay, A., 2000**, Bitümlü Kömür ve Linyitin Yağ Aglomerasyonu, Türkiye 12. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, Zonguldak.
- Ünal, İ., Erşan, G. M., 2005**, Oil Agglomeration of A Lignite Treated with Microwave Energy: Effect of Particle Size and Bridging Oil, Fuel Processing Technology 87, 71-76.
- Ünal, İ., Erşan, G. M., 2007**, Factors Affecting The Oil Agglomeration of Sivas-Divriği-Uluçayır Lignite, Energy Sources, 29, Part A, 983-993.
- Winans, R. E., Crelling, J. C., 1983**, Chemistry and Characterization of Coal Macerals, ACS Symposium, Series 252.
- Wojcik, W. Al Taweel, A. M., 1984**, Beneficiation of Coal Fines by Aggregative Flotation, Powder Technology 40, 179-185.
- Yamık, A., Tosun, Y. İ., Güneş, N., 1994**, Kömürden Külün ve Kükürdün Arındırılması, Türkiye 9. Kömür Kongresi, Zonguldak, 201-210.
- Yoon, R. H., 1991**, Advanced Coal Cleaning, Coal Preparation Book, Part:2, Editör: Joseph W. Leonard & Byron C. Hardince, 966-1005.
- Yu, Q., Ye, Y., Miller, D. J., 1990**, A Study of Surfactant/Oil Emulsions for Fine Coal Flotation, Coal Preparation, Vol.5, 147-166.