

BAKTERİLERLE ŞARTLANDIRMA VE FLOTASYON YÖNTEMİYLE AŞKALE LİNYİTLERİNDEKİ PİRİTİK KÜKÜRDÜN ARITILMASI

Zeki M. DOĞAN(*)
Gülhan ÖZBAYOĞLU(**)
Cahit HIÇYILMAZ(***)
Musa SARIKAYA(****)
Gülşay ÖZCENGİZ(*****)

ÖZET

Aşkale linyitindeki kükürt içeriğinin büyük bir kısmı piritik kükürt halinde olup, çok az miktarda da organik ve sülfat kükürdü mevcuttur. Eksi 28 meşe ufaltılmış Aşkale linyiti Thiobacillus ferrooxidans türü bakterilerle şartlandırıldıktan sonra flotasyon yöntemiyle yüzdürülmüş ve piritik kükürt ve kül içeren fraksiyon artıktaki bırakılmıştır. Bu yöntemle piritik kükürdün % 78'e yakın bir kısmı artıktaki bırakılarak linyitin piritik kükürttan arıtılması sağlanmıştır.

ABSTRACT

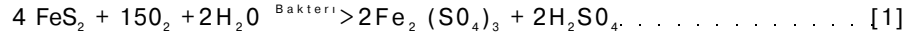
Aşkale lignite contains pyritic sulphur in large proportion whereas sulphate and organic sulphur in smaller proportions. Flotation has been applied to a sample of Aşkale lignite ground to -28 mesh in order to float lignite from pyritic sulphur and ash fraction after conditioning with Thiobacillus ferrooxidans. In this way, it was possible to remove, almost 78 % pyritic sulphur from Aşkale lignite.

- (*) Prof. Dr., ODTÜ Maden Müh. Böl., ANKARA
(**) Doç. Dr., ODTÜ Maden Müh. Böl., ANKARA
(***) Arş. Gör., ODTÜ Maden Müh. Böl., ANKARA
(****) Arş. Gör., ODTÜ Maden Müh. Böl., ANKARA
(*****) Arş. Gör., ODTÜ Çevre Müh. Böl., ANKARA

1. GİRİŞ

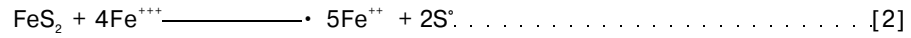
Kömürlerde kükürt sülfat, organik ve piritik olmak üzere üç türde bulunmaktadır. Sülfat kükürdü suda çözünür haldedir. Organik kükürt ise kömürün bünyesine bağlı olduğundan fiziksel yollarla giderilmesi mümkün değildir, bu bakımdan ancak yakma gibi kimyasal yöntemler geçerlidir. Piritik kükürt içeriği genellikle kömürlerde bulunan pirit mineralinden kaynaklanmaktadır. Piritik kükürdün gravite, manyetik, elektrostatik ve flotasyon gibi cevher hazırlama yöntemleriyle kısmen giderilmesi mümkündür. Ancak piritin kömür içinde mikron boyutunda taneler halinde bulunması ince öğütmeyi gerekli kıldığından bu yöntemlerin başarılı olarak uygulanmasını kısıtlamaktadır.

Son yıllarda yapılan araştırmalarda Thiobacillus türü bakteriler kullanmak suretiyle kömürde bulunan piritik kükürdün % 70 - % 80 oranında özütlenmesinin mümkün olduğu ortaya çıkmıştır. Piritin özütlenmesine bakterilerin katkısı aşağıdaki tepkimelerde gösterilmiştir (1).

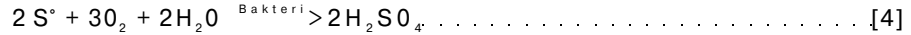


Suda çözünmeyen pirit, bu tepkime sonucu ferrik sülfat ve H₂SO₄ meydana getirmektedir.

Piritin bakteri ile özütlenmesi sonucu husule gelen Fe⁺⁺⁺ iyonu piriti oksitlemekte ve kükürt ile Fe⁺⁺ iyonu teşekkül etmektedir.



Fe⁺⁺ iyonu ve kükürt bakterilerle oksitlenerek sırasıyla Fe⁺⁺⁺ ve H₂SO₄ meydana gelmektedir.



Kömürde bulunan piritik kükürdün bakterilerle özütlenerek çözeltilmeye alınması 5 ilâ 10 gün gibi uzun bir süreyi gerektirmektedir.

Torma ve Murr (2) Thiobacillus ferrooxidans kullanarak New Mexico, Carthage kömürüyle yaptıkları bakteriyel özütleme deneylerinde pH 20'de, % 25 katı oranında, 35°C da - 400 meş (37 mikron) tane boyutundaki numuneden % 90 piritik kükürdü 10 günde artırmışlardır. Aynı şartlarda "Ohio" kömüründen % 75 piritik kükürt giderilebilmiştir.

Dugan ve Apel (3) "Thiobacilli" türü bakteriler kullanarak pH 2.0 - 2.5'ta, çözeltiye $(NH_4)_2SO_4$ ilâve ederek % 20 katı oranında -200 meş'lik kömür numunesinden piritik kükürdün % 97'sini 5 günde giderebilmişlerdir. Böylece orijinal kömürdeki % 4,6'lık toplam kükürt, % 1,5 toplam kükürt seviyesine inmiştir.

Detz ve Barvinchak (4), Th. ferrooxidans ve sulfobolus acidocalderous türü bakterileri beraberce kullanarak piritik kükürdün % 90'ını 6 günde çözeltiyeye almışlar ve bu işlemin endüstriyel çapta maliyetini 10-14 dolar/ton olarak hesaplamışlardır.

Bakterilerle yüzeysel şartlandırma ve küresel aglomerasyon yönteminde esas, piriti $Fe_2(SO_4)_3$ olarak çözeltiyeye almadan pirit yüzeylerini bir dereceye kadar oksitleyerek hidrofilitik (suda ıslanan) pirit yüzeyleri oluşturmaktır. Bu konuda yapılan ilk araştırmada Capes ve arkadaşları (4) Thiobacillus ferrooxidans türü bakteriler kullanarak 1 ilâ 3 günlük şartlandırma ve sonradan küresel aglomerasyon yöntemi uygulamak suretiyle -400 meşe ufaltılmış kömürdeki piritik kükürdün % 80 ilâ % 90'ını gidermeyi başarmışlardır. Bu işlemde piritin bastırılması, bakteriyel şartlandırma ile pirit yüzeyinde bazik demir hidroksit adsorplanması ile izah edilmektedir.

Kempton ve arkadaşları (5), Thiobacillus ferrooxidans kullanarak % 7 katı oranında çok inceye öğütülmüş kömürdeki piritik kükürdün % 90'ını şiddetli çalkalamayı içeren 15 dakika süreli koşullandırma ve sonra da küresel aglomerasyon yöntemi uygulayarak gidermişlerdir. Şartlandırma süresi bakterilerin çoğalması için yeterli olmadığından araştırmacılar fiziksel bir olay olan bu işleme biyolojik adsorplama adını vermişlerdir.

Bu araştırmada piritin bakteriyel şartlandırma ile hidrofilitik hale getirilmesinden sonra flotasyon işlemi uygulanmış ve doğal olarak hidrofobik (suda ıslanmayan) yapıya sahip olan kömürü yüzdürmek suretiyle piritten ayrışması amaçlanmıştır.

Bu araştırma TBTAK MAG - 615 sayılı projenin bir kısmından ibarettir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Linyit Numunesi

Erzurum - Aşkale linyit numunesinin mineralojik analizi sonunda, donuk ve kırılğan bir görünümde olduğu tanelerin genellikle köşeli ve tane boyutunun 60 ile 750 /x m (mikron) arasında değiştiği gözlenmiştir. Kömür sarı renkte, serbest, euhedral ve küresel biçimde piritler içermekte olup, serbest tane boyutunun 40 ile 50 {J. m (mikron) arasında olduğu tesbit edilmiştir.

Bu linyitin kükürt ve kül içeriği aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 1- Erzurum - Aşkale Linyiti Kül ve Kükürt İçeriği

	%
Kül	30,47
Piritik kükürt	2,88
Sülfat kükürdü	0,19
Organik kükürt	0,24
Toplam kükürt	3,31

Toplam kükürdün dağılımı, % 86,83 piritik kükürt, % 5,73 sülfat kükürdü ve % 7,44 organik kükürttür.

2.2. Bakteri - Besiyeri

Yapılan bakteriyel deneylerde termofilik bir bakteri olan UV — mutajenezis yolu ile elde edilmiş ThiobaciUus ferrooxidans TH1 susu inokulum olarak kullanılmıştır. Stok ThiobaciUus ferrooxidans kültürü, TH besiyerinde muhafaza edilmiştir.

TH besiyerinin bileşimi Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2— TH Besiyeri

	g/l
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	0,4
K_2HPO_4	0,4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	27,8

Besiyerinin pH'sı H_2SO_4 ile 1,5 - 2,5 'a ayarlanmıştır.

2.3. Bakterilerle Şartlandırma Deney Yöntemi

Bakterilerle şartlandırma için üreme fazındaki 7-10 günlük kültürden 500 ml'lik deney edenlerine belirli miktarda inokulum aktarılarak inkübe edilmiştir.

Belirli tane boyuna ufaltılmış olan kömür numunesi, pH 2,0'de damıtık su ile iyice yıkanarak alkali maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkanmış kömür 40-45° C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş kömür yirmişer gram tartılmak sure-

tiyle deney erlenlerine dağıtılmış, aynı içeriğe sahip ve aynı koşullarda inkübe edilen % 20 katı oranındaki palplar bakteriyel şartlandırma sonucu birleştirilerek daha sonra yapılan her bir flotasyon deneyi için 140 gramlık kömür numunesi temin edilmiştir.

500 ml'lik deney erlenlerinin herbirine 20 gram kurutulmuş kömürle bakteriler için gerekli besiyeri ilave edilmiştir. Kömür ve besiyerini meydana getiren tuzları içeren süspansiyonlar, pH 2,0 'de damıtık su ile 95 ml'ye ve sonra da beşer ml bakteri inokulum ilavesiyle 100 ml'ye tamamlanmıştır. Erlenlerin ağızları pamuk tamponla kapatılıp Gallenkamp marka orbital karıştırımlı inkübatörde dakikada 130 devirde, 30°C'da karıştırmaya tabi tutulmuşlardır. Deneylerde 4 gün ve 4 saat inkübasyon süreleri uygulanmış ve arkadan da flotasyon yöntemiyle piritik kükürdün giderilmesine çalışılmıştır.

2.4. Flotasyon Deney Yöntemi

Flotasyon deneyleri Denver laboratuvar tipi Sub-A'flotasyon selülünde, dönme hızı 1500 devir/dakikada ve bu hızdaki hava miktarı 2,75 litre/dakikada yapılmıştır.

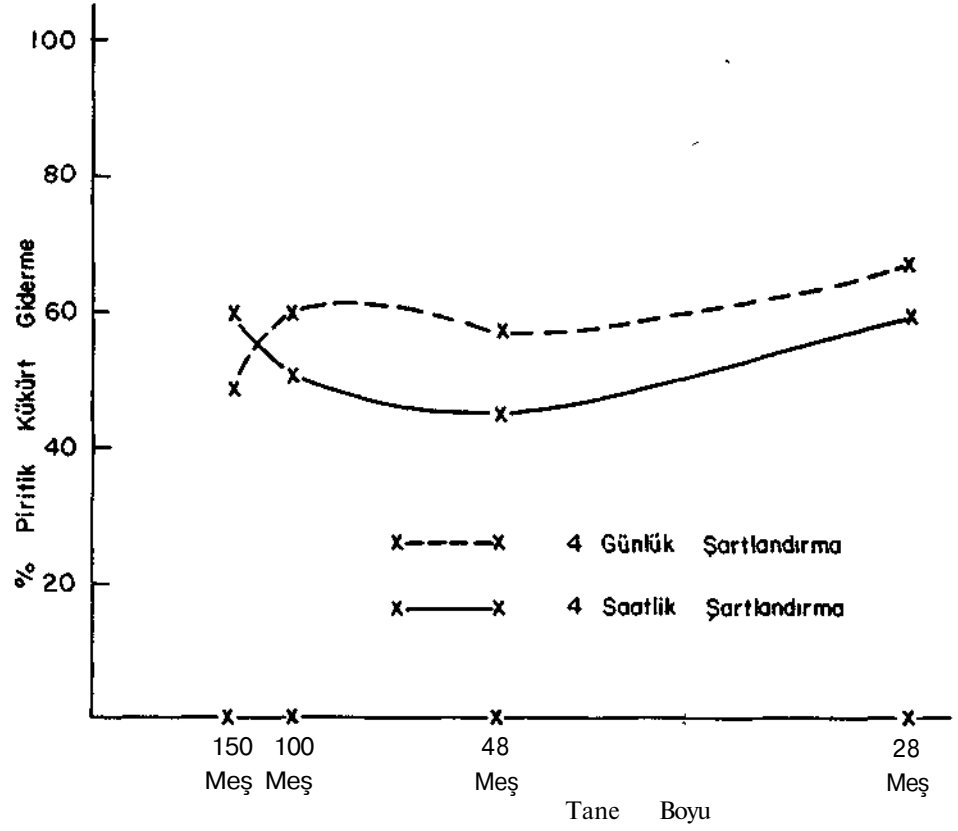
Bu deneyler % 15 palp yoğunluğunda icra edilmiş, toplayıcı olarak 900 gram/ton gazyağı ve köpürtücü olarak da 230 gram/ton MIBC (Metal İzo Butil Karbinol) kullanılmıştır. Gazyağı ve MIBC için birer dakika şartlandırma yapılmış ve köpük 3 dakika boyunca toplanmıştır.

3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Deneylerde önce şartlandırma suretiyle taneboyunun piritik kükürdün giderilmesine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3 ve Şekil 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3— Bakteriyel Şartlandırma Süresiyle Tane Boyutunun Piritik Kükürdün Giderilmesine Etkisi

Bakteriyel Şartlandırma		Flotasyon		Sonuçlar		
Deney No	Tane Boyu Meş	Şartlandırma Süresi	pH	% Kömür Randımanı	Kalan Piritik S%	% Piritik Kükürt Giderme
1	- 28	4 saat	6,0	78,95	1,51	58,57
5	- 48	4 saat	6,0	86,57	1,83	44,83
6	- 100	4 saat	6,0	86,73	1,76	46,91
30	- 150	4 saat	6,0	68,00	1,68	60,30
2	- 28	4 gün	6,0	67,67	1,38	67,53
3	- 48	4 gün	6,0	82,31	1,50	57,09
27	- 100	4 gün	6,0	78,29	1,46	60,20
4	- 150	4 gün	6,0	87,23	1,67	49,45
1 Tekrar	- 28	4 saat	9,0	78,95	1,25	65,73



Şekil 1. Bakteriyele şartlandırma ile tane boyunun piritik kükürt giderilmesine etkisi.

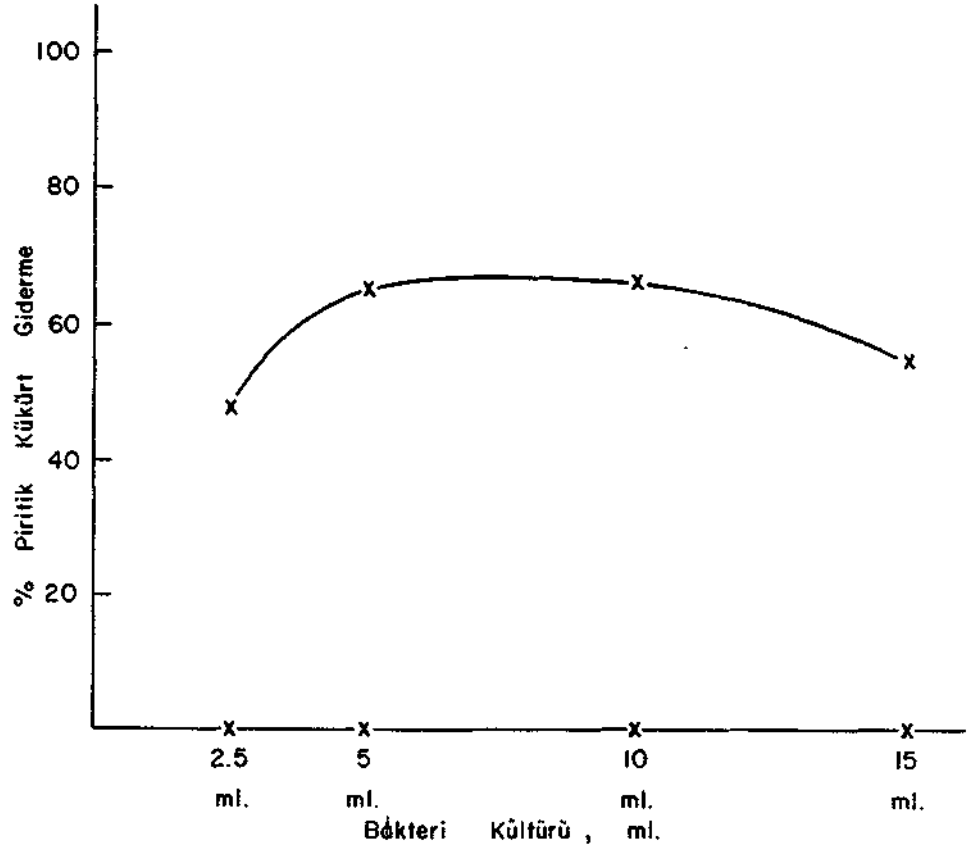
Şekil 1 ve Çizelge 3'te gösterilen sonuçlardan 4 saat süreli bakteriyele şartlandırma ile - 28 meş'lik tane boyunun yeterli olacağı anlaşılmaktadır.

Bakteri kültürü miktarının optimizasyonu için yapılan deneyler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 4— Bakteri Kültürü Miktarının Piritik Kükürt Giderilmesine Etkisi

Deney No.	Bakteriyele Şartlandırma		Flotasyon		Sonuçlar	
	Bakteri Kültürü mi.	Şartlandırma Süresi	pH	% Kömür Randımanı	Piritik S %	% Piritik Kükürt Giderme
19	2,5	4 saat	9-10	51,94	1,48	48,06
21	5,0	4 saat	9-10	73,18	1,32	66,24
17	10,0	4 saat	9-10	66,42	1,40	67,66
18	15,0	4 saat	9-10	82,74	1,56	55,15

Aynı sonuçlar grafik olarak Şekil 2'de verilmiştir. Tablo 4'de görüldüğü üzere en iyi sonuç 5 ml. bakteri kültürü ile alınmıştır. 10 ml. bakteri kültürü ile % piritik kükürt giderilmesinde % 1,42 artış olmasına rağmen kalan piritik kükürt % 0,08 daha fazla ve % kömür randımanı ise % 6,76 daha düşüktür.



Şekil 2. Bakteri kültürü miktarının piritik kükürt giderilmesine etkisi.

Bakteriyel şartlandırmadan sonra yapılan flotasyon devresinde pH 6,0 dan 9,0'a çıkartılarak 1 no'lu deney tekrarlandığında kömür randımanı % 78,95 olarak aynen kalmış, diğer taraftan kömürde kalan piritik kükürt 1,25'e düşmüş ve piritik kükürt giderme yüzdesi ise % 58,57'den % 65,73'e çıkmıştır.

Bakteriyel şartlandırma, sallantılı inkübatör yerine dakikada 1500 devirde flotasyon selülünde 4 saat süreyle yapıldığında daha iyi sonuç alınmıştır. Zira kömürde piritik kükürt % 0,82'ye düşmüş, % 78 kömür randımanı ile, % 77,63 piritik kükürt giderme sağlanmıştır.

Bu sonuçları karşılaştırmak için aynı linyit numunesiyle 10 gün süreli bakteriyel özetleme deneyi yapılmış ve ancak % 56,6 piritik kükürt giderme sağlanmış ve kömürde piritik kükürt % 1,24'e düşürülebilmektedir. Bakteriyel özetleme deneyinde kömür randımanı % 100'e yakın olmasına rağmen kömürdeki külde hiçbir azalma olmamaktadır.

4. SONUÇLAR

- Bakterilerde özetleme işleminde kömürdeki pirit oksitlenerek çözeltilmeye alınmak suretiyle giderilmektedir. Bakterilerle özetleme işlemi 5-10 gün gibi uzun süre almaktadır.
- Piritik kükürdün giderilmesinde uygulanan bakteriyel şartlandırma ve flotasyon yönteminde bu süre 4 saate indirilmiştir.
- Bakteriyel şartlandırma ve flotasyon yöntemi piritik kükürtle birlikte külü de giderdiğinden kömürün kalitesi düzelmektedir.
- Bakteriyel şartlandırma ve flotasyonla, Aşkale linyitinde mevcut % 2,88 'lik piritik kükürt % 0,82 seviyesine % 78 kömür randımanı ile düşürülmüş ve piritik kükürt giderme oranı % 77,63'e ulaşmıştır.

KAYNAKLAR

1. SILVERMAN, M.P., "Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation", J. Bacteriology, Vol. 94, 1967, pp. 1046-1051
2. TORMA, A.E. ve MURR, L.E., "Desulfurization of Coal by Microbiological Leaching", Final Report on Project No. EMD 2-67-3319, 1981.
3. DUGAN, P.R. ve APEL W.A., "Microbial Desulfurization of Coal", in L.E. Murr, A.E. Torma and J.A. Brierly, (Eds), Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Phenomena, Academic Press, New York, 1978, pp. 223-252.
4. CAPES, C.E. et al., "Bacterial Oxidation in Upgrading Pyritic Coals", CIM Bulletin Vol. 66, Nov. 1973, pp. 88-91.
5. KEMPTON, A.G. et al., "Removal of Pyrite from Coal by Conditioning with Thiobacillus ferrooxidans followed by Oil Agglomeration", Hydrometallurgy, Vol. 5, pp. 117-125.