

KÖMÜR FLOTASYONUNDA BAKTERİ İLAVESİNİN PİRİTİK KÜKÜRT UZAKLAŞTIRMASINA ETKİSİ

EFFECT OF ADDITION OF BACTERIA IN COAL FLOTATION FOR PYRITIC SULPHUR REMOVAL

Ferihan GÖKTEPE, *Balıkesir Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Balıkesir*

ÖZET

Bu çalışmada flotasyon ve flotasyon ortamına bakteri ilavesi ile (bio-flotasyon) kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılma olasılığı araştırılmıştır. Deneylerde toplam kükürt oranı %5.2, piritik kükürt oranı %3.9 ve organik kükürt oranı %1.21 ile %18.44 oranında kül içeren kömür numunesi kullanılmıştır. Bütün deneyler Denver flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Kömürün boyut dağılımı d_{70} 125 μ m'dir. Başlıca değişkenler pH, reaktif çeşidi, pülp yoğunluğu ve değişik miktarlardaki *Thiobacillus ferrooxidans* tipi bakteri ile kondisyonlamak olmuştur. Bu değişkenlerin kömür numunesindeki kükürt ve kül içeriğine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki kollektör ve bakterinin birlikte kullanıldığı zaman %42 piritik kükürt uzaklaştırması %70 verimle, 3.5 % S ve 12 % kül içeren bir konsantrasyonla elde edilmiştir.

ABSTRACT

In this study, the possibility of sulphur removal of coal by flotation and addition of bacteria in flotation systems (bioflotation) was investigated. In the experimentation, coal sample with 5.2 % total sulphur and 3.99 % pyritic and 1.21 % organic sulphur with 18.44% ash was investigated. All the tests were carried out in Denver flotation cell. The size distribution of coal was d_{70} 125 μ m. The main parameters were pH, type of reagents, pulp density and conditioning by different amount of bacteria, *Thiobacillus ferrooxidans*. The effects of these parameters on the coal sample for sulphur and ash content was considered. The results showed that concentrate of 3.5 % S and 12 % ash content concentrate with 42 % of pyritic sulphur removal was achieved with 70 % recovery by weight when collector and bacteria were used together.

1. GİRİŞ

Kömür birçok safsızlık içeren heterojen bir malzemedir. Bunlar onun özelliklerini ve sonuçta da onun kullanım potansiyelini etkiler. Sorun yaratan kirlilikler, ana olarak kül oluşturan mineraller ve kükürttür. Bazı mineral safsızlıklar kömürün yapısı içinde dağılmış halde bulunurken, bazıları madencilik işlemlerinden kaynaklanmakta; bazıları ise organik yapının bir parçası olarak bulunmaktadır. En fazla ilgilenilen kirlilik kükürt olup, kömür içinde organik, sülfat ve piritik olmak üzere üç şekilde bulunur. Organik kükürt kömürün bir parçasıdır, inorganik kükürt ise pirit ve markasit mineralleri şeklinde, ya da sülfat şeklinde bulunur. Bunlardan piritik kükürt, inorganik kükürdün genelde ana kaynağıdır ve eğer makul derecede serbestleşmişse, temizleme yöntemlerinden gravite, manyetik ya da flotasyon yöntemleri ile kolayca ayrılabilir (Leonard, 1979 and Wilis, 1988). Flotasyon, genelde ince boyutta temizleme işlemlerinde en fazla kullanılan yöntemdir ve mineral safsızlıklar ile kömürün arayüzey özellikleri arasındaki farklılıktan yararlanır (Atkins et. al., 1985). Kömür flotasyonunu etkileyen ana faktörler, parça boyutu, pülp yoğunluğu, oksidasyon, kömürün yaşı, pH ve suyun karakteridir. Geleneksel flotasyonda kömür hidrofobik ve diğer içerikler hidrofiliktir. Ancak, piritin kömür ile benzer flotasyon özelliklerine sahip olduğu ve sonuçta da piritin temiz kömür ürününde konsantre olduğu görülmektedir (Leonard, 1979). Geleneksel flotasyonla optimum koşullarda bazen %50'ye varan piritik kükürt uzaklaştırılmasına ulaşılabilmektedir.

Kömür hazırlamada, geleneksel flotasyon işlemi sırasında Thiobacillus ferrooxidans tipi bakteri kullanarak piritin yüzey özellikleri değiştirilebilir ve hidrofilik yapılabilir (Pooley et.al.1983). Böylece, bioflotasyon tekniği ile çok ince boyutta dağılmış piritin bastırılmasının mümkün olabileceği ileri sürülmüştür (Leonard, 1979). Bakterilerin piriti okside edebilme yeteneğinde olduğu, böylece bastırılmasının mümkün olduğu Pooley ve arkadaşları (1983) tarafından belirtilmiştir. Atkins et.al. 1987 piritin, kısa bir süre bakteri ile muamelesinin onun köpük flotasyonu karakterlerini önemli bir şekilde etkilediğini göstermiştir. Cough (1985) tarafından atıfta bulunulan Attia ve Elzaky, 15 dakikadan daha kısa bir süre bakteri ile ön kondisyonlamanın pirit flotasyonunda kabaca % 40 azalmaya neden olduğunu belirtmiştir. Yine Doğan ve arkadaşları (1985) 4 saat gibi bir süre ile bakterilerle şartlandırma ile piriti hidrofil hale getirdikten sonra flotasyon işlemi uygulamışlar ve kömürü yüzdürerek, piritik kükürt içeriğini, %78 verimle, % 77 uzaklaştırabilmişlerdir. Böylece, bakteri ile muamele ve flotasyon işlemlerinin birlikte uygulanması ile kömürden piritik kükürdün fiziksel olarak uzaklaştırılmasının alternatif bir yol olarak görülebileceği öne sürülmüştür (Pooley et. al. 1983).

Kömürde en fazla karşılaşılan kirlilik olan İnorganik kükürt önemli bir faktör olup, araştırmacılar için başlıca araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmada, flotasyon sistemine bakteri ilavesi ile piritin bastırılması ve dolayısıyla kömürden kükürdün uzaklaştırılma olasılığı pH, pülp yoğunluğu, kondisyonlama süresi ve reaktif kullanılması gibi değişkenler ile incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzeme

Bu deneysel çalışmada toplam kükürt içeriği %5.2 olan bir kömür numunesi kullanılmıştır. Piritik kükürt yüksek kükürt içeriğinin ana kaynağıdır. Sülfattan gelen kükürtün önemli olmadığı saptanmıştır. Kömür numunesi -5 mm' ye kırılmış daha sonra ϕ 125 mikron boyutunu elde etmek için numune öğütülerek 60 °C'de kurutulmuş ve plastik torbalarda saklanmıştır. Kömürün kül, nem ve uçucu madde miktarı ve kükürt analizleri B.S. 1016'da tanımlandığı şekilde yapılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kömür numunesinin analizleri Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kömür numunesinin analiz sonuçları.

	Nem %	Uçucu madde %	Kül %	Toplam S %	Piritik S %	Organik S %
Kömür	0.92	33.13	18.44	5.20	3.99	1.21

Kömürdeki toplam kükürt analizi, İngiliz standartlarından BS 1016'da belirtildiği gibi, yüksek sıcaklıkta yakma metodu ile yapılmıştır. Piritik kükürt, çözündürme ve Fe'nin Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile analiziyle saptanmıştır. Toplam kükürt ve piritik kükürt arasındaki fark organik kükürt olarak hesaplanmıştır.

Kömür numunesinin boyut dağılımı ile her fraksiyonun kül ve kükürt içerikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Boyut incelendiğinde kül ve kükürt içeriğinin düştüğü görülmektedir. Ancak numunenin yaklaşık %40'ı 20 mikron altında olduğundan, kükürt dağılımının %35'i bu fraksiyonda kalmaktadır.

Çizelge 2. Kömür numunesinin boyut dağılımı ve bunların kül ve kükürt içerikleri.

Boyut (mm)	Ağırlık	Kül (%)	Toplam S (%)	S Dağılımı %
+ 0.300	4.83	24.55	4.94	4.73
-0.300 + 0.180	11.66	22.67	7.81	18.03
-0.180 + 0.125	8.67	17.32	6.02	10.33
-0.125 + 0.090	8.67	15.43	5.04	8.65
-0.090 + 0.063	6.73	14.24	4.57	6.09
-0.063 + 0.020	19.52	13.25	4.32	16.69
-0.020	39.92	20.13	4.49	35.48
Beslenen	100.00	18.44	5.20	100.00

Deneylerde yıllardır Cardiff Üniversitesi'nde çeşitli kükürt konsantreleri üzerinde yetiştirilen, demiri okside eden Thiobacillus ferrooxidans bakterisi kullanılmıştır. Bakteriler santrifüj ile ayrılıp yıkanmış ve 25 ml'lik bakteri 1000 ml (pH 2'lik) saf su içinde yeniden suspanse edilerek flotasyon hücresine değişik miktarlarda ilave edilmiştir.

2.2 Yöntem

Flotasyonda, laboratuvar ölçeğindeki Denver tipi flotasyon ünitesi 1 litrelik hücrede dakikada 900 devir hızla ve hava miktarı dakikada 5 litre olacak şekilde ayarlanarak kullanılmıştır. Köpürtücü olarak Aerofroth 65 (20 ul/l derişiminde) kullanılmış ve flotasyona 6 dakika devam edilmiştir. Numunenin kondisyonlanması pülpe kollektor ilavesinden sonra 2 dakika sürdürülmüştür. Değişkenler; değişik miktarda bakteri ilavesi, değişik kondüsyonlama süresi, pülp yoğunluğu, pH ve reaktif ilavesi olmuştur.

Bütün ürünler filtre edilmiş ve 60 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra ürünlerin kükürt ve kül içerikleri B.S. 1016'ya göre analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Pülp yoğunluğunun etkisi

Genelde, kömür flotasyonunda pülp yoğunluğu ortalama %7 olmak üzere %3 ile %25 arasında değişir. Somasundaran'a göre (1984) kömür flotasyonunda optimum pülp yoğunluğu %12 'dir. Pülp yoğunluğu parça boyutuna göre ayarlanır, daha iri boyutlarda daha yüksek pülp yoğunlukları ve daha ince boyutlarda ise daha düşük pülp yoğunluğu alınır. Daha temiz köpük ürünü genelde düşük pülp yoğunlukları ile elde edilirken, düşük pülp yoğunluklarında randıman daha düşük olmaktadır (Somasundaran, 1984).

Çizelge 3 pülp yoğunluğunun etkisini göstermektedir. Ortama bakteri çözeltilisinden 0.1 ml/l miktarında ilave edilmiş ve köpürtücü ilavesinden önce 10 dakika kondisyonlanmıştır. Pülp pH'sı ayarlanmamış ancak ölçümler pH'ın 4-5 arasında değiştiğini göstermiştir. Çizelge 3'te görüldüğü gibi, düşük pülp yoğunluklarında daha düşük kül ve kükürt içerikli konsantre elde edilmiş ve konsantre oranı pülp yoğunluğu arttıkça azalmıştır. Dolayısıyla, düşük pülp yoğunluğu daha iyi bir performansı gösterdiğinden, daha sonraki deneyler için 7.5% pülp yoğunluğu seçilmiştir. Bu yoğunlukta ancak %25 verimle piritik kükürtün %50'si uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 3. Kömürün değişik pülp yoğunluklarındaki flotasyon sonuçları.

Pülp yoğunluğu	Ürünler	Ağırlık (%)	Kül%	S%	PiritikS Uzaklaştırması %
5%	Konsantre	33.57	13.43	3.12	52.13
	Artık	66.43	25.81	5.58	
7.5%	Konsantre	23.35	14.79	3.20	50.12
	Artık	76.65	19.56	5.80	
10%	Konsantre	18.41	16.38	3.28	48.12
	Artık	81.59	19.30	5.57	
15%	Konsantre	10.00	17.38	3.62	39.60
	Artık	90.00	18.82	5.04	
	Beslenen	100	18.44	5.20	

3.2 Bakteri derişiminin etkisi

Pirit üzerinde temas açısı ölçümlerinin ortamın pH 'sına bağı olduğu ve pH 4.3'te maximum açının elde edildiği; buna karşılık, bakterili ortamda 10 dakika kondisyonlandıktan sonraki temas açısı ölçümlerinin çok belirgin bir şekilde etkilendiği literatürde Pooley ve arkadaşları tarafından (1983) belirtilmiştir. Böylece piritin bakteri ile kısa bir süre temasta bulunmasının, piritin doğal yüzeyliliğini bastırıldığını göstermişlerdir.

Flotasyon sisteminde bakterinin etkisini incelemek için %7.5 pülp yoğunluğunda pH ayarlaması yapılmadan (pH 4-5 arasında değişmiştir) ve kollektör kullanmadan bir seri deney yapılmıştır. Hazırlanan bakteri çözeltisi değişik miktarlarda flotasyon hücresine ilave edildikten sonra, 10 dakika kondisyonlama yapılmış ve köptürtücü yardımıyla flotasyon gerçekleştirilmiştir. 6 dakikalık periodun sonunda sadece ağırlıkça %18-24 arasında değişen bir verimle kömür konsantresi elde edilmiş, bakteri derişimi 5ml/l'ye kadar artırıldığında elde edilen konsantrenin kükürt oranının değişmediği görülmüştür (Çizelge 4). Bundan sonraki aşamada kollektör ilave edilerek flotasyon deneylerine devam edilmiştir.

Çizelge 4. Değişik miktarda bakteri ilavesinin kömür flotasyonuna etkisi.

Bakteri miktarı	Ürünler	Ağırlık (%)	Kul%	S%	PintikS Uzaklaştırması %
Bakteri sız	Konsantre	23.75	14.96	3.20	49.87
	Artık	76.25	19.37	5.82	
0.5ml/l	Konsantre	17.66	14.82	3.20	49.87
	Artık	82.34	19.54	5.63	
1ml/l	Konsantre	23.91	15.21	3.28	48.12
	Artık	76.09	19.58	5.80	
5ml/l	Konsantre	23.24	15.05	3.36	46.11
	Artık	76.76	19.35	5.76	
	Beslenen	100	18.44	5.20	

3.3 Kollektör ve bastırıcının etkisi

Kollektörün köptürtücü ile birlikte kullanımının kömür flotasyonunu önemli şekilde artırdığı bilinmektedir. Kollektörün amacı, kömür yüzeyini daha fazla hidrofobik yapmaktır. Teorik olarak, yüksek karbonizasyon dereceli kömürler oldukça fazla hidrofobiktir ve flotasyon için kollektör gerektirmezler. Bununla beraber, pratikte az miktarda fuel oil kuvvetli hidrofobik kömürlere bile ilave edilerek, daha yüksek kömür verimi elde edilmekte ve iri parçaların yüzmesi sağlanmaktadır (Atkins et.al. 1985 ve Leonard 1979).

Kollektör miktarının ve cinsinin etkisi pH ayarlaması yapılmadan %7.5 pülp yoğunluğunda ve 0.1 ml/l derişiminde bakteri kullanılarak incelenmiştir. Centifroth 4 ile parafinin kollektör olarak kullanılması halinde sonuçlar Çizelge5'te gösterilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi, her iki kollektörle de yaklaşık % 90 verimle, % 3.7 kükürt

içerikli ve %14 kül içerikli bir konsantre ile % 32'lik piritik kükürt uzaklaştırması sağlanabilmiştir. Aynı kollektörlerle bakteri ilavesi yapılmadan deneyler yapılmış ve çok farklı olmayan sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde Atkins et, al.(1985) sadece birkaç dakikalık Thiobacillus Ferrooxidans ile önkondisyonlamanın önemli miktarda piritin bastılmasına neden olduğunu belirtmişlerse de bu çalışmada önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 5. Kömür flotasyonuna kollektörün ve bakterinin birlikte etkisi.

Kollektor	Ürünler	Ağırlık	Kül%	S%	Piritik S Uzaklaştırması %
0. lml/l bakten lml/l Centifroth	Konsantre	87.74	14.31	3.94	31.58
	Artık	12.26	50.21	14.22	
0.1 ml/l bakten & lml/l parafin	Konsantre	89.57	14.45	3.92	32.08
	Artık	10.43	52.28	16.19	
Bakterisiz lml/l Centifroth	Konsantre	89.15	14.70	4.00	30.07
	Artık	10.85	50.18	15.06	
Bakterisiz lml/l parafin	Konsantre	83.44	13.54	3.68	38.09
	Artık	16.56	43.00	12.86	
	Beslenen	100	18.44	5.20	

3.4 Bakteri kondisyonlama süresinin etkisi

Geleneksel kömür flotasyonundan önce ayrı bir kondisyonlama süreci nadiren uygulanır. Ancak, yağlı kollektörler kullanıldığında Özellikle genç kömürler için kondisyonlama gereklidir (Leonard, 1979). Deneysel çalışmanın bu kısmında bakterilerle kondisyonlama süresi artırılmış ve bu sürenin etkisi incelenmiştir. Kondisyonlama süresi 10 ve 30 dakika olarak seçilmiş ve ortama 0.lml/l oranındaki bakteri ilave edilerek doğal pH'ta (4-6) etkisi incelenmiştir. Çizelge 6'da sonuçlar gösterilmektedir. Kondisyonlama süresinin 10 dakikadan 30 dakikaya çıkarılması flotasyon veriminde az bir gelişmeye neden olmuş ve %3.2 S içerikli konsantre elde edilmiştir.

Çizelge 6. Baktin kondisyonlama süresinin kömür flotasyonuna etkisi.

Kondisyonlama süresi/ Kollektor miktarı	Ürünler	Ağırlık (%)	Kül (%)	S (%)	Piritik S Uzaklaştırması %
10 dakika	Konsantre	17.66	14.82	3.20	49.87
	Artık	82.34	19.54	5.63	
30 dakika	Konsantre	23.35	14.79	3.20	50.12
	Artık	76.65	19.56	5.80	
30 dakika & 0 lml/l Centifroth	Konsantre	68.65	12.17	3.52	42.10
	Artık	31.35	32.42	8.88	
10 dakika & lml/l Centifroth	Konsantre	87.84	14.31	3.94	31.58
	Artık	12.26	50.21	14.18	
	Beslenen	100	18.44	5.20	

Bakteri ile 30 dakika kondisyonlandıktan sonra 0.1ml/1 derişiminde Centifroth 4'ım kullanılması ağırlıkça verimin belirgin bir şekilde artarak %70' e ulaşmasına neden olmuştur. 10 dakika süre İle bakteri ile kondİsyonlama yapılp, kollektör derişiminin 1ml/1 ye çıkarılması halinde, flotasyon veriminde daha da artış olmuş ve % 88 ağırlıkça venm, %4 kükürt ve 14% kül içerikli konsantre, %32 piritik kükürt uzaklaştırması ile elde edilmiştir. Dolayısıyla, kollektör miktarının artırılması ile verim artmış; ancak, kükürt ve kül içerikleri de artmıştır. Buna karşılık, düşük derişimde uzun kondisyonlama ile daha temiz bir konsantre elde edilmiştir.

3.5 pH'ın etkisi

Belirli pH aralıklarında flotasyonun zor olduğu iyi bilinmekte ve bundan hem verim hem de ürünlerinin kalitesi etkilenmektedir. Genelde pH 6 ile 8 arasında iken engellenen pmt flotasyonu nedeniyle daha yüksek venm elde edilir ve pH 9'un uzennde kömür verimi düşüktür (Leonard, 1979). Ekonomik açıdan pH ayarlaması için en sık kireç kullanılır. Güçlü hidrofobik kömürler, yani yüksek karbonizasyon dereceli kömürler, pH=3-1 I gibi geniş bir aralıkta yüzebilirken, daha genç kömürler ise sadece pH=7'de yüzebilmektedirler (Leonard, 1979).

Çizelge 7, pH'ın etkisini 0.1ml/1 derişimde kollektörün (Cenrifroth 4) her aşamada ilave edilip, ürünlerin ayrı ayrı toplanması halindeki sonuçları göstermektedir. CaOH kullanarak pH=8-12 arasında ayarlama yapılmıştır. Pülp pH'sı 8 den 12'ye arttıkça, verim düşmekte; ayrıca, hem konsantrenin hem de araürünün kül ve kükürt oranları da artmaktadır. En fazla %40 verimle %3 kükürt ve %10.7 kül içeriği ile %60'a varan piritik kükürt uzaklaştırması pH=8-9 'da sağlanmıştır.

Çizelge 7. Kömür flotasyonuna pH'ın etkisi.

pH	Ürünler	Ağırlık (%)	Kül (%)	S (%)	PiritikS Uzaklaştırması %
8	Konsantre	40.42	10.69	3.04	54.14
	Araürün	35.14	13.77	4.00	30.07
	Artık	24.44	39.00	10.50	
9	Konsantre	37.68	11.00	2.91	57.59
	Araürün	34.15	14.89	3.84	34.08
	Artık	28.18	35.97	9.91	
10	Konsantre	28.70	11.83	3.25	48.87
	Araürün	36.40	12.41	3.84	34.08
	Artık	34.90	29.99	8.20	
11	Konsantre	26.78	13.05	3.20	50.12
	Araürün	32.69	12.25	3.73	36.84
	Artık	40.53	28.47	7.70	
12	Konsantre	18.74	14.12	3.20	50.12
	Araürün	22.16	12.76	3.36	46.11
	Artık	59.10	23.36	6.52	
	Beslenen	100.00	18.44	5.20	

4. SONUÇLAR

Kollektor olarak Centifroth 4'ün bakterilerle birlikte %7.5 pülp yoğunluğunda kullanılması halinde yaklaşık % 70 verimle, % 3.5 kükürt ve % 12 kül içerikli bir konsantre, % 42 piritik S uzaklaştırması ile elde edilmiştir. Bakterisiz ortamda pH'ın 8-9'a ayarlanması % 40 verimle, % 58 piritik kükürt uzaklaştırmasına neden olmuştur.

Her ne kadar literatürde flotasyon sırasında piritin yüzey özelliklerinin ayarlanmasında biyolojik tekniğin kullanılması umut verici gösterilmişse de bu kömür numunesi ile, bu deney koşullarında bu etki tam olarak sağlanamamıştır. Piritçe zengin artık ürün elde edilebilmiştir; fakat, flotasyondan önce bakteri ile muamelenin mevcut koşullarda bu kömür numunesi için pek etkisi gözlenememiştir. Deneysel koşulların değiştirilip, daha uzun süreli kondisyonlamanın çalışılıp, etkisinin incelenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Atkins, A.S., Davics, A.J., Townsley, C.C., Bridgwood, E.W. and Pooley, F.D.** (1985) Production of sulphur concentrates from the bio-flotation of high pyrite coals, *International Conference, Sulphur'85*.
- Cough, G.R.** (1991) *Advanced coal cleaning technology*, TEA Coal Research.
- Cough, G. R.**(1987) *Biotechnology and coal*, TEA Coal Research.
- Doğan, Z.M., Özbayoğlu, G., Hiçyılmaz, C, Sarıkaya, M. ve Özcengiz, G.** (1985) Bakteriyal özütleme ve bakteriyal şartlanma-flotasyon yöntemiyle üç değişik kömürden piritik kükürdün anndırılması. *Doğa Bilim Dergisi B*, Vol.9, No.3, 297-301.
- Leonard, J.W.** (1979) *Coal Preparation*, The American Institute of Mining and Metallurgy and Pet.Eng.Inc.
- Pooley, F.D. and Atkins, A.S.** (1983) Desulphurisation of coal using bacteria by both dump and process plant techniques. *Progress in bwhydrometallurgy*, Cagliari, pp 511-526.
- Somasundaran, D.L.P.** (1984) Role of collector and frother and of hydrophobicity/oleophobicity of pyrite on the separation of pyrite from coal by flotation, *International mineral processing*.
- Wills, B. A.**(1988) *Mineral processing Technology*, Pregamon Press.