

BORİK ASİT LIÇI İLE TOSYA LİNYİT KÖMÜRÜNDE KÜL ve KÜKÜRT GİDERİMİ

Ash and Sulfur Removal from Tosya Lignite Coal with Boric Acid Leaching

Hasan HACİFAZLIOĞLU*

Dilara UÇKAN**

ÖZET

Bir bor minerali olan ve ülkemizde bolca bulunan kolemanit, borik asit üretiminde kullanılan ana hammaddedir. Borik asit, genellikle antiseptik, böcek ilacı ve koku gidericilerde kullanılan beyaz kristal renkli, suda çözünen zayıf bir inorganik asit tipidir. Kömürlerin içerisinde bulunan kül ve kükürdün liç yöntemi ile giderilmesinde genellikle HCL, H₂SO₄, HF ve HNO₃ gibi asitler tercih edilmekte ancak bu asitlerin çok kuvvetli olması nedeni ile kullanılmasında çevresel yönden önemli sakıncalar ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda, ekonomik olması koşulu ile zayıf asitlerle liç kaçınılmaz hale gelmektedir. Bu çalışma kapsamında, ülkemizde üretimi yapılan borik asit ile Kastamonu-Tosya linyit kömüründen kül ve kükürdün giderilmesi için liç deneyleri yapılmıştır. Ayrıca borik asit liçinin verimliliğinin saptanabilmesi için HF, HCL ve H₂SO₄ ile liç yapılarak kül ve kükürt giderimleri karşılaştırılmıştır. Borik asit liçinin, kül ve kükürt gideriminde en az sülfürik asit liçi kadar verimli olduğu ancak HF liçine göre daha düşük verim sağladığı görülmüştür. En uygun koşulda, borik asit liçi ile kömürdeki kül değeri %14.62'den %8.60'a, kükürt değeri ise %8.77'den %5.95'e düşmüştür. HF liçi ise, kömürdeki kül değerini %3.02'ye kükürt değerini %4.27'ye düşürmüştür.

Anahtar Sözcükler: Kömür, Kül Giderme, Kükürt Giderme, Borik Asit

ABSTRACT

A kind of boron mineral abounding in our country, colemanite is the primary material used in the production of boric acid. Boric acid is a kind of weak inorganic acid which has a crystal white colour and dissolves in water and is used in germicides, insecticides and deodorizers. In the removal of ash and sulfur with leaching method, acids like HCL, H₂SO₄, HF and HNO₃ are generally preferred. Yet, there are some important environmental inconveniences as they are extremely strong. In this framework, leaching with weak acids is inevitable on the condition that they are cheap. In the scope of this research, leaching experiments were conducted with boric acid on the removal of ash and sulfur from Kastamonu-Tosya lignite coal. Apart from that, to determine the efficiency of the leaching with boric acid, a leaching experiment was conducted with HF, HCL, and H₂SO₄ ash and sulfur removals were compared. It was observed that boric acid leaching is at least as efficient as sulfuric acid for removal of ash and sulfur whilst it is less efficient than HF leaching. In the optimum conditions, boric acid leaching, ash value in the coal was decreased from 14.62 % to 8.60% and the sulfur in the coal from 8.77% to 5.95%. When it comes to HF leaching, it decreased the ash value in the coal to 3.02% and sulfur value to 4.27%.

Keywords: Coal, Ash Removal, Sulfur Removal, Boric Acid

* Yrd.Doç.Dr. İstanbul Üniv., Müh. Fak., Maden Müh. Böl., İSTANBUL, hasanh@istanbul.edu.tr

** Maden Müh., Süper Enerji Madencilik, Aliağa Tesisi, İZMİR

1. GİRİŞ

Kömürde bulunan kül ve kükürt istenmeyen sızlıkların en başında gelir. Kül, kömürün ısıl değerini düşürür, nakliye giderlerini artırır. Kazanlarda cüruf oluşumuna ve fazla miktarda partikül salınımına neden olur. Ayrıca, koklaştırma, gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi işlemlerde sorunlar oluşturur. Kömürlerin kül ve kükürt içeriği, teknolojik uygulamalarda, yüksek verim ve kaliteli ürün eldesi açısından önemli bir parametredir. Yakma, briketleme, koklaştırma, gazlaştırma, düşük sıcaklık karbonizasyonu ve sıvılaştırma gibi kömür değerlendirme işlemlerinin öngördüğü kül ve kükürt sınırlamaları farklıdır. Örneğin, koklaştırılacak kömürün kül içeriği %10'un altında, kükürt içeriği ise %2'nin altında olmalıdır.

Yüksek kükürtlü kömürlerin yakılması sonucunda atmosferdeki kükürtdioksit (SO_2) emisyonları artmakta ve asit yağmurlarına neden olup, bu durumdan çevre ve insan sağlığı ciddi şekilde etkilenmektedir. Kükürt, metalurjide kullanılan kokun kalitesini de düşürmektedir. Ayrıca, kükürtlü kömürlerin yakılmasıyla sülfürik asit oluşmakta ve yakma sistemlerinde korozyon meydana gelmektedir. Kükürt bazı kömürlerde az, bazılarında ise çok bulunur. Genel olarak ülkemizdeki linyitler %0.3 - 6 aralığında, taş kömürleri ise %0.6 - 3 aralığında kükürt içermektedir. Ancak, kükürt içeriği %6'ın üzerinde olan kömürlerde mevcuttur (Ateşok, 2004; Özdoğan ve Ünver, 1998). Kömürdeki kükürt; organik ve inorganik olmak üzere başlıca iki formda bulunmaktadır. İnorganik kükürt kömürde; "sülfat", "piritik" ve "elementer kükürt" olarak bulunur. Organik kükürt, kömürün organik materyalinin bir parçasıdır. Başka bir deyişle hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunur. Bu nedenle, kömürden fiziksel yöntemlerle (ağır ortam, spiral, masa, flotasyon, aglomerasyon vb.) uzaklaştırılması mümkün değildir. Organik kükürt yalnızca kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilebilmektedir (Jorjani et al., 2004; Bilir, 1993). Sülfat kükürdü, kömürde toplam kükürdün çok az bir kısmını oluşturur. Jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) halinde bulunduğu gibi, kömürün hava ile uzun süre teması sonucu $FeSO_4$ olarak da bulunabilir. Sülfat kükürdü (özellikle $FeSO_4$ ve $CuSO_4$ gibi) suda kolay çözünmediğinden fiziksel yöntemlerle kömürden uzaklaştırılması oldukça kolaydır. Jips suda çözünmeyen bir bileşiktir, ancak yanma işleminde kolay bozulmadığı için hava kirliliği açısından önemli bir problem teşkil etmektedir (Kawatra and Eisele, 1997; Yaman vd., 1998; Demirbaş, 2002; Abdollahy et al., 2006).

Elementer kükürt ise kömür içerisindeki oranının oldukça düşük (<%0,2) olması nedeni ile genellikle zenginleştirme işlemlerinde ihmal edilmektedir (Yıldız, 2007).

Kömürün inorganik kısmını oluşturan kül, "bünye külü" ve "serbest kül" olarak başlıca iki tiptedir. Bünye külü kömürdeki toplam külün %2-3'ünü oluşturur ve kaynağı kömürü oluşturan bitkilerden gelen inorganik maddelerdir. Bünye külü kömür içinde mikroskobik parçacıklar halinde bulunduğu için sadece kimyasal ve fiziko-kimyasal yöntemlerle giderilebilir. Serbest kül ise, üretim esnasında ya da kömürün oluşumu sırasında kömüre karışan kil, şist, kumtaşı, kireçtaşı gibi inorganik maddelerdir. Serbest kül çoğu zaman jig ve ağır ortam ayırıcıları gibi gravite yöntemleri ile kolaylıkla giderilebilmektedir. İnce kömürlerden (-0.5mm) külün giderilmesinde ise spiraller veya flotasyon makineleri tercih edilmektedir. Falkon, Knelson ve Kelsey jigi gibi ileri teknoloji gravite ayırıcıları kömürdeki kül ve kükürdü uzaklaştırmada etkili olsa bile, gerek kurulum maliyeti gerek işletim zorluğu bakımından ülkemizde kullanımı yaygınlaşmamıştır. Bitümlü ince kömürlerin temizlenmesinde ise, köpük flotasyonu en yaygın kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Klasik flotasyon tekniğinde, kükürdün hidrofobik olması nedeni ile kömürle birlikte yüzmesi engellenememektedir. Ancak, gelişmiş flotasyon teknikleri yalnızca piritik ve sülfat kükürdünü belli oranda giderebilmektedir (Lai, 2002; Li et al., 2003; Honaker ve Das, 2004; Hacifazlıoğlu, 2009).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan, yoğunluğa ve yüzey özelliğine göre yapılan zenginleştirme işlemlerinde kül belli ölçüde uzaklaştırılabilmekte, ancak kükürt içeriğinde önemli bir düşüş sağlanamamaktadır (Tosun, 1994). Başka bir deyişle, kömür türüne bağlı olarak, kül giderimi önemli ölçüde sağlanabilmesine rağmen, kükürt giderimi genellikle sınırlı kalmaktadır. Fiziksel yöntemlerin kükürt gidermede başarısız oluşu diğer alternatif yöntemleri önemli hale getirmektedir. Biyolojik yöntemler kömürlerin kükürtsüzleştirilmesinde etkin olarak kullanılabilmesine rağmen, bu yöntemler daha hassas bakteriyel ortamların kullanımını gerektirmektedir. Bu nedenle bakteriyel yöntemler ile kömürlerin kükürtsüzleştirilmesi için laboratuvar ölçekli, uzun süreli araştırmalardan pilot ve tesis ölçeğine getirilmesi pratik ve ekonomik olmamıştır (Tosun, 1995; Tosun 1997; Sönmez, 2000). Bu bakımdan kükürt gidermede en etkili ve uygulanabilir yöntem

olarak "kimyasal temizleme" yani "liç" işlemi görülmektedir. Kimyasal kükürt giderme yöntemleri, kömürün kükürt içeriği ile seçimli olarak tepkimeye girebilme özelliğine sahip olan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemlerdir. Kömürlerin kimyasal olarak temizlenmesi, kül yapıcı maddelerin ve kükürdün seçimli olarak çözümlenmesi sonucu gerçekleştirilmektedir (Tosun, 1997). Başka bir deyişle, kömürdeki organik ve inorganik kükürt sıvı içerisinde çözülebilir hale getirilmektedir. Son yüzyılda, kimyasal temizleme çalışmaları; kükürt içeriğinin düşürülmesi, kül yapıcı mineraller maddelerin azaltılması ve süper temiz kömür üretimi için tercih edilmektedir. Günümüzde kömürün mineral madde içeriğinin azaltılmasında yaygın olarak hidroflik asit (HF), nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) liçi kullanılmaktadır. Asit liçinde kömürlerin külü yüksek oranlarda giderilebilmesine rağmen kömürlerin ancak sülfat ve piritik kükürdü önemli ölçüde giderilebilmektedir. Araştırmacıların uyguladığı bir asit liçi işleminde piritik kükürdün tamamının ve toplam kükürdün ise maksimum %80'inin çözünebildiği belirlenmiştir (Meyers, 1973; Tosun, 1997). 1980'li yıllarda geliştirilmiş olan, erimiş kostik liç (MCL) prosesinde ise, kömür yatay döner fırın içerisinde 350-400 °C civarında erimiş kostik soda (KOH+NaOH karışımı) ile muamele edilmekte ve bu yolla mineral madde ve kükürtler suda veya asitte çözünebilir bileşikler haline dönüştürülmektedir. Bu yolla %4 kükürt, %11 kül içeren bir kömürden %0.4 kükürt ve %0.65 kül içeriğinde süper temiz kömürler elde edilebilmektedir (Toroğlu vd., 2004).

Liç öncesinde kömürün mikrodalga ile muamelesi yeni bir yöntem olup, birçok araştırmacı tarafından test edilmiş ve mikrodalga işleminin kükürt giderimi üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Örneğin, %5.3 kükürlü Çayırhan linyiti ile yapılan bir çalışmada, kömür önce 1330 W mikrodalga enerjisi ile ısıtılmış ve takiben HCl/HF liçi uygulanarak kükürt içeriği %2,5'in altına düşürülmüştür. Oysa yalnızca liç uygulanması ile temiz kömürdeki kükürt içeriği %3,6'ya kadar düşürülebilmektedir (Elsamak, 1999; Elsamak vd., 2003). Jorjani vd., (2004) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise Tabas (İran) kömürünün mikrodalga ısıtma ve peroksiasetik asit ile liçi denenmiştir. Mikrodalga fırında 1000 W güç ve 110 saniye süre ile yapılan denemelerde en yüksek kükürt giderimi %33,21 piritik kükürtte, % 3,62 ile organik kükürtte ve % 17,59 ile toplam kükürtte gerçekleşmiştir. Liç zamanı ve sıcaklığın etkisi üzerine yapılan çalışmalarda ise liç süresi

ve sıcaklık artışının kükürt giderimini arttırdığı görülmüştür. Eker (2007) ise, klasik ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı ortamda İskilip kömürünü beklendikten sonra, Trona çözümlenmesi ile liç işlemine tabi tutmuştur. Klasik ısıtmalı ortamda yapılan liç ile söz konusu kömürün piritik kükürt içeriği %31, toplam kükürt içeriği %38 oranında azalmış iken, mikrodalga ısıtmalı ortamda yapılan liç deneyi sonucunda piritik kükürt %38, toplam kükürt ise %32 oranında azalmıştır. Mikrodalga ısıtmasının yalnızca piritik kükürt giderimi üzerinde etkili olduğunu belirtmiştir. Başka bir çalışmada ise, erimiş kostiklerin (NaOH ve KOH gibi) mikrodalga ışınımını etkin bir şekilde adsorbladığı, kömür/irit fazının ayırıcı ısıtmasını hızlandırdığı görülmüştür. Bunun özellikle normal şartlarda az ısıtma oluşturan düşük pirit içeriği kömürler için geçerli olduğu belirtilmiş, düşük güç seviyelerinde (500 W) 2,45 GHz frekansta 60 saniyelik bir sürede gerçekleştirilen çalışmada toplam kükürt içeriğinde %70'lere varan azalmalar elde edilmiştir (Rowson ve Rice, 1990; Hayashi, 1990; Toraman ve Depçi, 2007). Ayrıca, pek çok araştırmacı mikrodalga enerjisini kömürden kükürdün giderilmesi için bir "ön-işlem" olarak kullanmışlardır. Örneğin Uslu ve Atalay (2003) Aşkale linyitinin piritik kükürt içeriğini, mikrodalga ön işlemlerle manyetik ayırıcıda %55.11 oranında azaltmışlardır.

Literatürde kömürden kül ve kükürdün liç yöntemi ile giderildiği pek çok çalışmada yukarıda isimleri anılan inorganik asitler kullanılmaktadır. Organik ve zayıf asitlerle kül ve kükürt giderimi üzerine çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, zayıf bir asit olan ve ülkemizde kolemanitten üretilen borik asit ile kömürden kül ve kükürt giderimi için liç deneyleri yapılmış ve diğer inorganik asitlerle performansı karşılaştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kömür Örneğine Ait Özellikler

Deneylede kullanılan kömür numunesi Kastamonu ili, Tosya ilçesinde faaliyet gösteren özel bir şirkete ait yer altı linyit işletmesinden alınmıştır. İşletmede numune -5mm'nin altına kırıldıktan sonra kapalı kaplarla İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiştir. Söz konusu numunenin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Buna göre linyit kömürü örneği; %14.62 kül içeren, düşük küllü ve %8.77 kükürt içeriğine sahip yüksek kükürlü bir kömürdür.

Çizelge 1. Numunenin Kimyasal Analiz Sonuçları

Analiz	Kuru Kömürde %
Kül (%)	14.62
Uçucu madde (%)	36.85
Sabit karbon (%)	48.53
Toplam kükürt (%)	8.77
Üst ısı değeri (kcal/kg)	6200

2.3. Deneylerde İzlenen Yöntem

Yukarıda kısa kimyasal analiz sonuçları verilen kurutulmuş kömür numunesi, çubuklu değirmende kademeli olarak 25 dakika öğütülerek, tamamı 106 mikronun altına indirilmiştir. Liç deneylerinde kullanılan numune -106 mikron tane boyutundadır. Liç reaktifi olarak analitik saflıkta sırasıyla katı formda (toz) borik asit (H_3BO_3), hidroklorik asit (HCL), sülfürik asit (H_2SO_4) ve Hidroflorik asit (HF); 125, 250, 500 ve 750 kg/t mertebelerinde kullanılmıştır. Bu asitlerin liç çözeltisindeki konsantrasyon değerleri sırasıyla %2.45, %4.76, %9.09 ve %13.04'tür. Pülpte katı (kömür) oranı %20 olarak belirlenen deneylerde, farklı sıcaklıklarda (20, 40, 60 ve 80 °C) ve farklı liç sürelerinde (60, 120, 240 ve 360 dk) her bir asit tipi ile ayrı deneyler yürütülmüştür. Liç deneyleri, farklı sıcaklık değerlerinde çalışabilen çalkalamalı su banyosu içerisine yerleştirilen 250cc'lik erlenler içerisine su, kömür ve reaktif madde ilave edilerek, 250 rpm çalkalama hızında yapılmıştır. Çalkalama sonrasında elde edilen liç çözeltisi filtre edilerek kurutulduktan sonra kül ve kükürt analizine tabi tutulmuştur. Kül analizi Muffle fırın içerisine yerleştirilen porselen krozleler ile gravimetrik yöntemle ASTM D5152'ye göre yapılmıştır. Kükürt analizleri ise İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan LECO cihazında ASTM D2013'e göre yapılmıştır. Kül ve kükürt giderim verimlerinin hesaplanması için aşağıdaki eşitliklerden faydalanılmıştır:

Beslenen kömürün külü (%) = A_p , Ürünün külü (%) = A_c ise;

Kül Giderimi (%) = $[A_p - A_c] * 100 / (A_p)$ olarak,

Beslenen kömürün kükürdü (%) = S_p , Ürünün kükürdü (%) = S_c ise;

Kükürt Giderimi (%) = $[S_p - S_c] * 100 / (S_p)$ eşitliği ile hesaplanmıştır.

3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

3.1 Reaktif Tipi ve Miktarının Kül ve Kükürt Giderimine Etkisi

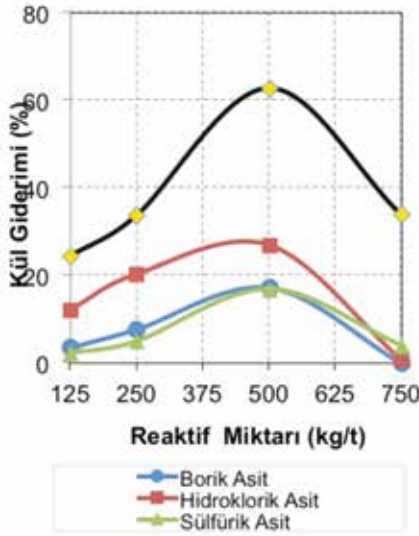
En uygun reaktif tipi ve miktarının araştırıldığı deneylerde, sırası ile borik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit ve hidroflorik asit ile farklı reaktif konsantrasyonlarında ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Liç sıcaklığı 60 °C, liç süresi 120 dakika seçilerek, sırası ile 125, 250, 500 ve 750 kg/t mertebelerinde reaktif ilave edilerek deneyler yürütülmüştür. Deneylerden elde edilen ürünlerin kül ve kükürt içerikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 1 ve Şekil 2'de kül ve kükürt giderimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Çizelge 2'deki verilerden görülebileceği üzere, en yüksek kül giderimi HF ile, 500 kg/t reaktif miktarında elde edilmiştir. HF reaktifi ile kömürdeki kül değeri %14.62'den %5.43'e düşmüştür. Borik asit ile yapılan liç deneylerinde ise üründeki en düşük kül içeriği %12.10 bulunmuştur. HCL ve H_2SO_4 için üründeki en düşük kül değerleri sırasıyla %10.67 ve %12.15'dir. Borik asit miktarının 500 kg/t'dan 750 kg/t'a çıkarılması durumunda ürünün külü besleme külünden daha yüksek bulunmuştur. Bunun muhtemel nedeni 60 °C'de toz halde bulunan borik asidin su içerisinde yeterince çözünmemiş olmasıdır. Böyle bir durumda ya reaktif konsantrasyonu azaltılmalı ya da sıcaklık artırılmalıdır. Çizelge 2'deki kükürt değerleri incelendiğinde yine en düşük kükürtlü ürün (%5.20) HF asidi ile elde edilmiştir. Borik asit, kükürt değerini %8.77'den %6.16'ya düşürmüştür. Diğer asit tipleri ise üründeki kükürt içeriği bakımından borik asit ile yaklaşık olarak benzer sonuçlar vermiştir.

3.2 Liç Sıcaklığının Kül ve Kükürt Giderimine Etkisi

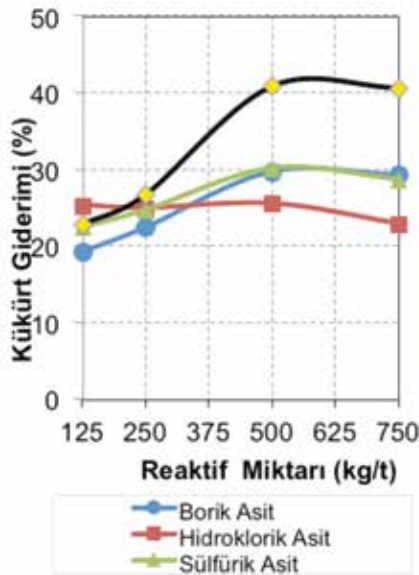
Bir önceki deneyden de görülebileceği gibi her bir reaktif tipi için optimum konsantrasyon değeri 500 kg/t'dur. Daha yüksek konsantrasyonlarda verim çok fazla değişmemekle birlikte bazı durumlarda verim düşmektedir. Reaktif sarfiyatı da göz önüne alınarak optimum reaktif ilavesi 500 kg/t olarak belirlenmiştir. Optimum reaktif miktarında 20, 40, 60 ve 80 °C'de 120 dakikalık deneyler yapılarak liç sıcaklığının kül ve kükürt giderimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, farklı sıcaklıklardaki saf su ile reaktifsiz deneyler yapılmış ve kül-kükürt gideriminde sıcak suyun etkinliği araştırılmıştır. Liç sıcaklığına bağlı olarak elde edilen ürünlerin kül-kükürt değerleri Çizelge 3'te

verilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'te ise kül ve kükürt giderme verimleri gösterilmiştir.

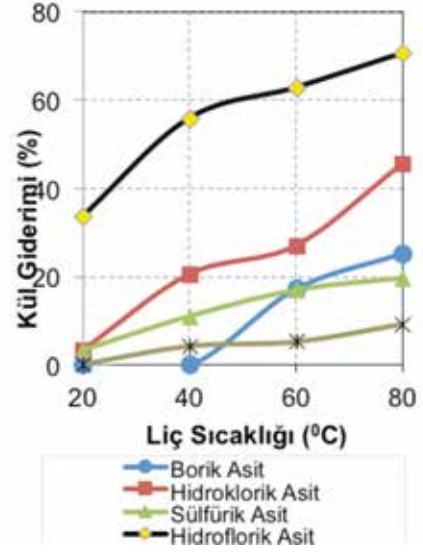
Çizelge 3'deki verilerden görülebileceği üzere, liç sıcaklığı arttıkça elde edilen ürünlerin kül ve kükürt içerikleri azalmıştır. Sadece su ile (reaktifsiz) yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça kül %13.27'ye kadar, kükürt %6.52'ye kadar düşmüştür. Bu sonuçlara göre sıcak su tek başına Tosya kömürünün külünde %10'a, kükürdünde %25'e varan oranlarda iyileşme sağlayabilmektedir. En yüksek sıcaklık değerinde (80 °C) en iyi sonucu veren HF asidi ile %4.29 kül ve %5.02 kükürt içeren kömür elde edilmiştir. Borik asit ise kömürün külünü 80 °C'de %10.92'ye, kükürdünü %6.10'a düşürmüştür.



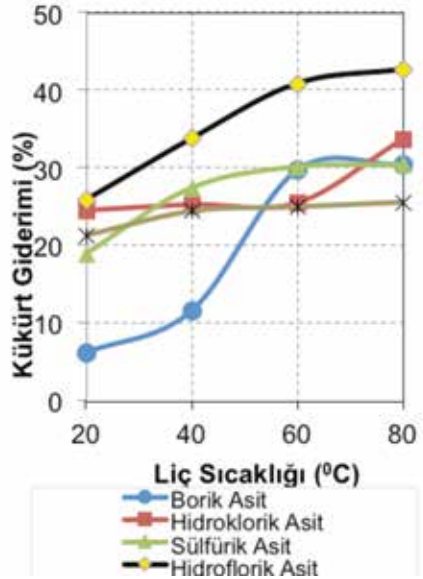
Şekil 1. Reaktif miktarının kül giderimine etkisi



Şekil 2. Reaktif miktarının kükürt giderimine etkisi



Şekil 3. Liç sıcaklığının kül giderimine etkisi



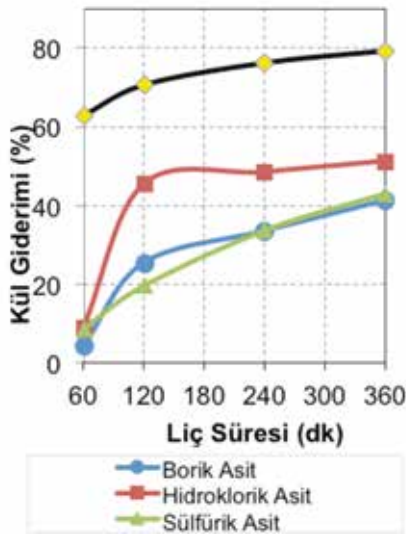
Şekil 4. Liç sıcaklığının kükürt giderimine etkisi

3.3 Liç Süresinin Kül ve Kükürt Giderimine Etkisi

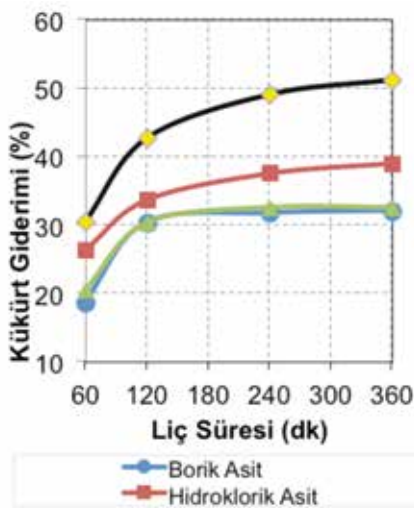
Liç süresinin kül ve kükürt giderimine etkisini araştırmak amacıyla her bir reaktif tipi ile 500 kg/t reaktif miktarında 80 °C'de sırasıyla 60, 120, 240 ve 360 dakika sürelerde ayrı ayrı liç deneyleri yapılmıştır. Liç süresine bağlı olarak elde edilen ürünlerin kül-kükürt değerleri Çizelge 4'te verilmiştir. Şekil 5 ve Şekil 6'da ise kül ve kükürt giderme verimleri gösterilmiştir.

Çizelge 4'den görülebileceği gibi, liç süresi arttıkça ürünün kül içeriği azalmıştır. Optimum koşullarda ve liç süresinin 360 dk olması duru-

munda, Borik asit, H_2SO_4 , HCL, ve HF reaktifleri ile sırasıyla %8.6, %8.32, %7.12 ve %3.02 küllü ürünler elde edilmiştir. Ürünlerdeki kükürt değerleri ise her bir asit tipi için sırasıyla %5.95, %5.90, %5.34 ve %4.27 olarak bulunmuştur. Buna göre, kül ve kükürdü gidermede en güçlü reaktif HF asidi olarak görünmektedir. HF asidi ile kül %80'e varan oranlarda giderilmiştir. Borik asit ise kül gideriminde ancak %41'lik bir verim sağlayabilmiştir. HCL ve H_2SO_4 'ün kül giderme verimleri ise %40-50 aralığında değişmektedir. HF reaktifinin kükürt giderme verimi %51.31 iken, borik asidin kükürt giderme verimi %32.16'dır. Kükürt gideriminde sülfürik asit, borik asit ile hemen hemen benzer sonuçlar vermişken hidroklorik asit ile kükürt giderimi %39.11 bulunmuştur.



Şekil 5. Liç süresinin kül giderimine etkisi



Şekil 6. Liç süresinin kükürt giderimine etkisi

3.4 Bir Reaktif Olarak Borik Asidin Kül ve Kükürt Gideriminde Etkinliği

Literatürde zayıf bir asit olan borik asit ile kömürden kül ve kükürdün giderilmesi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma kapsamında, kül ve kükürt gideriminde borik asit bir reaktif olarak kullanılmıştır. Yapılan borik asit çözündürme çalışmalarında, özellikle düşük sıcaklıklarda (20 ve 40 °C) ürün kül değerleri besleme kül değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda borik asidin yeterince çözünmemesi ve filtrasyon esnasında filtre üzerinde kömürle birlikte kalarak içeriğindeki bor bileşiklerinden dolayı kül oluşturmuş olmasıdır. Saf su içerisine ilave edilen 750 kg/t mertebesindeki (%13.04 konsantrasyon değerindeki) borik asit ile 20, 40, 60 ve 80 °C'de yapılmış olan borik asit çözündürme deneyleri sonucunda, borik asidin özellikle 20 ve 40 °C'de çok az çözündüğü görülmüştür. 60 °C sıcaklıkta borik asidin yaklaşık %90'ı çözünmüşken, 80 °C'de tamamı çözünebilmiştir. Ayrıca, kömürle birlikte yapılan liç deneyleri sırasında borik asidin yeterince çözünüp-çözünmediğinin tespiti için pH ölçümleri yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve borik asit konsantrasyonlarında yapılan pH ölçümleri Şekil 8'de gösterilmiştir. Şekil 8'den görülebileceği üzere, sıcaklık arttıkça pH değeri düşmekte (borik asit çözünmekte) ve ortamın asitliği yükselmektedir. Farklı borik asit konsantrasyonları için 20 °C sıcaklıkta çözeltinin pH değeri 3-3.5 arasında değişmekte iken, sıcaklığın 80 °C olması durumunda pH değeri 1.5'in altına kadar düşmüştür. Bu durum özellikle kül ve kükürt giderimi üzerine etkili olmuş ve sıcaklık arttıkça kül ve kükürt giderimi artmıştır.

Sonuç olarak, borik asit uygun miktarlarda ve uygun liç sıcaklık değerlerinde kullanılmak koşulu ile kömürden kül ve kükürdün giderilmesinde kullanılabilecek alternatif bir reaktif olarak gözükmektedir.

Çizelge 2. Farklı Reaktif Konsantrasyonlarının Üründeki Kül Ve Kükürt İçeriğine Etkisi

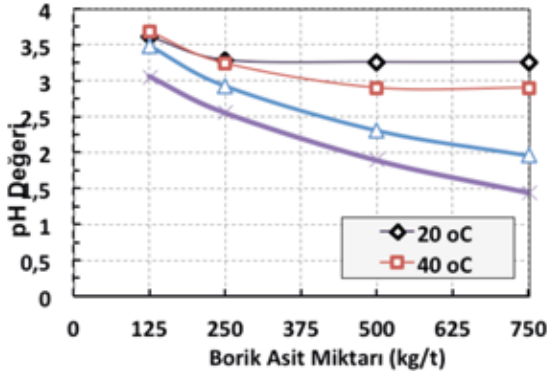
Reaktif Miktarı (kg/t)	Kullanılan Reaktif Tipleri							
	Borik Asit		Hidroklorik Asit		Sülfürik Asit		Hidroflorik Asit	
	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
125	14.10	7.08	12.84	6.55	14.29	6.80	11.06	6.77
250	13.50	6.80	11.65	6.58	13.9	6.60	9.69	6.42
500	12.10	6.16	10.67	6.53	12.15	6.12	5.43	5.18
750	17.80	6.20	14.5	6.76	14.03	6.25	9.66	5.2
Toplam	14.62	8.77	14.62	8.77	14.62	8.77	14.62	8.77

Çizelge 3. Liç Sıcaklığının Üründeki Kül Ve Kükürt İçeriğine Etkisi

Liç Sıcaklığı (°C)	Kullanılan Reaktif Tipleri									
	Yalnızca Saf Su		Borik Asit		Hidroklorik Asit		Sülfürik Asit		Hidroflorik Asit	
	Kül(%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
20	14.60	6.90	17.43	8.23	14.15	6.62	14.14	7.10	9.69	6.50
40	14.00	6.62	14.90	7.75	11.63	6.55	13.02	6.36	6.45	5.80
60	13.85	6.57	12.10	6.16	10.67	6.53	12.15	6.12	5.43	5.18
80	13.27	6.52	10.92	6.10	7.96	5.81	11.75	6.10	4.29	5.02
Toplam	14.62	8.77	14.62	8.77	14.62	8.77	14.62	8.77	14.62	8.77

Tablo 6. 6: Liç Süresinin Üründeki Kül Ve Kükürt İçeriğine Etkisi

Liç Süresi (dk)	Kullanılan Reaktif Tipleri							
	Borik Asit		Hidroklorik Asit		Sülfürik Asit		Hidroflorik Asit	
	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
60	14.00	7.12	13.29	6.46	13.34	6.96	5.44	6.09
120	10.92	6.10	7.96	5.81	11.75	6.10	4.29	5.02
240	9.74	5.98	7.53	5.47	9.69	5.90	3.47	4.46
360	8.60	5.95	7.12	5.34	8.32	5.90	3.02	4.27
Toplam	14.62	8.77	14.62	8.77	14.62	8.77	14.62	8.77



Şekil 8. Borik asit konsantrasyonuna bağlı olarak farklı sıcaklıklarda pH profilleri

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Tosya linyit kömüründen kül ve kükürdün en yüksek verimle giderilmesi için bir reaktif olarak borik asidin kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Literatürde kömürden kül ve kükürt gideriminde borik asit ilk defa bu çalışmada kullanılmış ve performansı HCL, H₂SO₄ ve HF gibi diğer inorganik asitlerle karşılaştırılmıştır. Tüm reaktif tipleri için liç veriminde etkili olan parametrelerden sıcaklık ve liç süresinin etkisi araştırılmıştır. Farklı asit tipleri kullanılarak -106 mikron tane boyutundaki Kastamonu Tosya kömürüne uygulanan liç işlemi sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1- Liç çözeltisine ilave edilen asit miktarı arttıkça kül ve kükürt giderimi de artmaktadır. Ancak 500 kg/t asit miktarının üzerinde verim çok fazla değişmemekte ve çoğu zaman düşmektedir. Bu bakımdan tüm reaktifler için optimum asit miktarı 500 kg/t olarak belirlenmiştir. Bu miktar liç çözeltisinde %9.09 asit konsantrasyonu değerine tekabül etmektedir.

2- Liç sıcaklığı arttıkça, hem reaktif çözünürlüğü hem de kömürdeki inorganik bileşiklerin çözünürlüğü artmakta ve bunun sonucunda kömürdeki kül ve kükürt değerleri azalmaktadır. Örneğin HF ile liçte, sıcaklığın 20 °C'den 80 °C'ye çıkarılması durumunda, ürünün kül değeri %9.67'den %4.29'a düşmektedir. Sıcaklık, her reaktif tipi için verimde ortalama %10 ile %30 arasında değişen bir iyileşme sağlamaktadır.

3- Liç süresinin arttırılması kül ve kükürt gideriminde olumlu etki yapmaktadır. Örneğin borik asit ile 60 dk liç sonunda kömürün külü %14 olurken, 360 dk sonunda kömürün külü %8.6 olmaktadır.

4- Kül ve kükürt gideriminde en etkili reaktif hidroflorik (HF) asittir. HF kömürün külünü %14.62'den %3.02'ye, kükürdünü ise %8.77'den %4.27'ye düşürmüştür. HF asidi ile kül giderim verimi %79.34, kükürt giderim verimi %51.31 bulunmuştur.

5- Borik asit zayıf bir asit olduğu için HF kadar iyi sonuç vermemiştir. Borik asit en iyi koşulda kömürün külünü %8.6'ya, kükürdünü %5.95'e düşürmüştür. Borik asidin kül giderim verimi %41.18, kükürt giderim verimi %32.16'dır.

6- Reaktif kullanmadan sıcak su ile liç yapılarak Tosya kömürünün külünde ve kükürdünde iyileşme sağlanabileceği görülmüştür. Sıcak (80 °C) saf su ile 360 dk çalkalama (liç) sonunda kül %14.62'den %13.27'ye, kükürt %8.77'den %6.52'ye düşmüştür.

7- Genel olarak borik asitle kükürt giderimi diğer asitlerle rekabet edebilecek durumda iken, kül giderimi bakımından diğer asitlere göre daha düşük performans göstermiştir. Örneğin, sülfürik asidin kükürt giderimi %32.73 iken, borik asidin kükürt giderimi %32.16'dır. HF ve HCL'nin kükürt giderim değerleri ise sırasıyla %51.31 ve %39.11'dir.

8- Dünya bor rezervlerinin %70'inin ülkemizde olduğu düşünülürse, bu kaynağın liç ve diğer işlemlerde kullanılabilirliğinin araştırılması, ülke kaynaklarını değerlendirme olanaklarının arttırılması bakımından büyük önem arz etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 10856 No'lu projesi ile destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve numunelerin teminini için Maden Mühendisi Cengiz ÖZDAĞ'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Eker, Y., 2007. Kömürdeki Piritik Kükürdün Giderilmesinde Çeşitli Yöntemlerin Kıyaslanması, Bilim Uzmanlığı Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, p.87.

Elsamak, G. 1999. Mikrodalga Enerjisinin Kömür Reaksiyonlarındaki Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi (yayımlanmamış) Hacettepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, 167 s.

Elsamak, G., Öztaş, A. N. and Yürüm, Y. 2003.

Chemical Desulphurisation of Turkish Cayırhan Lignite with HI using microwave and thermal energy, Fuel, Vol.82, pp.531–537.

Hayashi, J.I., 1990. The Role of Microwave Irradiation in Coal Desulphurisation With Molten

Caustics, Fuel, 69, (6), 739-742.

Honaker, R.Q. ve Das, A., 2004. Ultrafine coal cleaning using a centrifugal fluidized-bed separator”, Coal Preparation, 24, 1-18.

Hacıfazlıoğlu, H., 2009. İnce boyutlu kömürlerin temizlenmesi için yeni bir flotasyon makinesinin (siklojet Hücresinin) geliştirilmesi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği ABD, Zonguldak, Doktora Tezi, s.220.

Jorjani, E., Rezai, B., Vossoughi, M. and Osanloo, M. 2004. Desulphurization of Tabas Coal with Microwave Irradiation/Peroxy Acedic Acid Washing at 25, 55 and 85 oC Fuel, Vol. 83, pp. 943-949.

Kawatra, S.K. ve Eisele, T.C., 1997. Pyrite rcovery mechanisms in coal flotation”, Int. Jour. of Mineral Processing, 50, 187-201.

Meyers, R.A., 1973. Removal of PyriticSulfur from Coal Using Solutions Containing Ferrous Ions, U.S. Patent 3768988.

Rowson, N.A. ve Rice, N., 1990. Desulphurisation of Coal Using Low Power Microwave Energy, Minerals Engineering, 3, 3/4, 363-368.

Toraman, Ö.Y., Depçi, T. 2007. Kömürde mikrodalga ile önışlem uygulamaları, Madencilik, Vol.46, No.3, pp 43-53.

Tosun Y.İ., 1995 Kömürün Ergiyik Kostik Liçi ile Kükürtsüzleştirilmesi, Mühendislikte 20 Yıl Sempozyumu, Zonguldak, MAD 14.

Tosun, Y.İ., Çiçek, F., Çekirge M.H., 1997. Ergiyik Kostik Liç Yöntemi İle Kömürlerin Kükürtsüzleştirilmesi, Madencilik, Vol.36, No.4, pp.5-9.

Toroğlu, İ., Kizgut,S., Çuhadarođlu, D., Pilevneli, C., 2004. Kömür Teknolojisindeki gelişmeler; Dünyada ve Türkiye’ de kömür kalitesini arttırıcı uygulamalar, Kömür ve Enerji Semineri, 5-6 Mart 2004, Ankara.

Uslu, T. ve Atalay, U. 2003. Microwave heating of coal for enhanced magnetic removal of pyrite, Fuel Processing Technology, Vol. 85, pp. 21-29.