

## ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

# AĞIR ORTAM AYIRMA YÖNTEMİYLE BAZI TÜRK KÖMÜRLERİNDEN KÜKÜRT VE KALSİYUM UZAKLAŞTIRILMASI

F. KARACAN<sup>1</sup>, A. OLCAY<sup>2</sup>, Z. AKTAŞ<sup>2</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, ağır ortam sıvısı olarak karbontetraklorür ( $CCl_4$ ) ve izopropil alkol (IPA) karışımının kullanıldığı ağır ortam ayırma yöntemi ile Zonguldak kömürü, Tunçbilek ve Soma-Merkez linyitlerinden kükürt ve kalsiyumun uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Ortam yoğunluğu  $1,40 \text{ g/cm}^3$ , santrifüjleme süresi 15 dk, santrifüjleme hızı 2500 devir/dk ve kömür/sıvı oranı 0,06 koşullarında kömürler yüzen ve çöken fraksiyonlarına ayrılmıştır. Yüzen fraksiyonlarda organik, piritik, sülfatik, toplam kükürt ve kalsiyum tayinleri yapılarak % uzaklaştırılan organik, piritik, sülfatik, toplam kükürt ile kalsiyum miktarları saptanmıştır. Kömürlerden mineral maddelerin uzaklaştırma verimliliğinin, mineral maddelerin kömürdeki dağılımına bağlı olarak kömür tipine göre oldukça farklılık gösterdiği saptanmıştır. Zonguldak kömüründe linyitlere göre kalsiyum, piritik ve sülfatik kükürtte en fazla, toplam ve organik kükürtte en düşük uzaklaşma elde edilmiştir. Soma-Merkez linyitinin kalsiyum içeriğindeki azalmanın Tunçbilek linyitine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, Soma-Merkez linyitinin iyon değ işebilir kalsiyum içeriğinin Tunçbilek linyitinin iyon değ işebilir kalsiyum içeriğinden daha fazla olmasından kaynaklanmış olabilir. İncelenen bütün kömürlerde piritik kükürt (>%90) ve sülfatik kükürt (>%55) etkin bir şekilde uzaklaştırırken kül, kalsiyum, organik ve toplam kükürtteki uzaklaşma miktarları kömür tipine göre değişmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kömür, Ağır Ortam Ayırması, Mineral madde, Desülfürizasyon.

## REMOVAL OF CALCIUM AND SULPHUR FROM SEVARAL TURKISH COALS BY USING HEAVY MEDIA SEPARATION METHOD

### ABSTRACT

In this work, removal of calcium and sulphur from Zonguldak coal and Tunçbilek and Soma-Merkez lignites was investigated by using heavy media separation method. The mixture of carbon tetrachloride ( $CCl_4$ ) and isopropyl alcohol (IPA) was used as heavy media liquids. Coals were separated into sink and float fraction at the conditions which specific gravity  $1,40 \text{ g/cm}^3$ , centrifugation time 15 minutes, centrifugation rate 2500 rpm and coal / liquid ratio 0,06. Organic, pyritic, sulfatic, total sulphur and calcium were determined in the float fractions. Thus, percent removals of organic, pyritic, sulfatic, total sulphur and calcium from coals were obtained. Separation efficiency of mineral matter from coals depends on the dispersion of the mineral matter within the coal. Also, separation efficiency of the coals differed significantly according to the type of coal. The most removing of calcium, pritic and sulfatic sulphur and the lowest removing of total and organic sulphur was obtained for Zonguldak coal than lignites. It was observed that the decrement of calcium content for Soma-Merkez lignite was lower than that of Tunçbilek lignite, since it was thought that exchangeable calcium content of Soma-Merkez was higher than that of Tunçbilek lignite. While pyritic sulphur (>%90) and sulfatic sulphur (>%55) were significantly removed from the all coals, removal of ash, calcium, organic and total sulphur differed with the type of coal.

**Key Words:** Coal, Heavy media separation, Mineral matter, Desulphurization.

<sup>1</sup> Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi (MAT) Dairesi, Söğütözü- Ankara.  
**E-posta:** fkaracan@eng.ankara.edu.tr; **Tel:** 0-312-2873430/ 1944; **Faks:** 2875409

<sup>2</sup> Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100 Tandoğan-Ankara.

## 1. GİRİŞ

Kükürt inorganik ve organik formda olmak üzere hemen hemen tüm kömürlerde bulunur. Özellikle linyitler yüksek mineral madde ve kükürt içeriğine sahiptir. Kükürt ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle kömür kullanılmadan önce bu konunun dikkatle ele alınması gereklidir. Termik santrallerden milyonlarca ton  $SO_2$ 'nin atmosfere yayılması, solunum ve kalp problemlerini artırmakta ve gittikçe artan bir şekilde yüzlerce nehir ve gölü etkileyen, tüm dünyada balık ve su altı yaşamını tahrip eden asit yağmurlarının oluşumuna sebep olmaktadır.

Kömürün ne dereceye kadar ve ne kadar kolaylıkla temizlenebileceği mineral maddelerin kömürde nasıl dağıldığına bağlıdır (Berkowitz, 1979). Kömürde değerli miktarlarda bulunan mineral madde ve kükürtlü bileşikler kömürün ısısal değerinin düşmesine, çevre kirliliğine, yakma birimlerinde birikinti oluşturarak erozyona ve değerli işletme zorluklarına sebep olur. Mineral madde ve kükürdün neden olduğu sorunların çözümü kömürün 'temiz' olarak kullanılmasıdır. Ayrıca, gazlaştırma, karbonizasyon, piroliz, sıvılaştırma gibi kömür dönüşüm süreçlerinde bazı mineral maddelerin dönüşümü azaltıcı veya artırıcı etkilerinin var olduğu bilinmektedir (Joseph ve Forrai, 1992; Mukherjee ve Chowdhury, 1976). Dönüşümü azaltıcı yönde etkiye sahip olan mineral maddeler kömürden uzaklaştırılmalıdır.

Bitümlü kömürler inorganik maddeleri kaolinit, illit, kuvars, kalsit, jips gibi ayrı büyük parçalar halinde içerirlerken düşük ranklı kömürler daha çok karboksilli asitlerin tuzları şeklinde organik yapıya bağlı olarak içerirler (Mukherjee ve Chowdhury, 1976).

Kömürden, kükürt ve mineral maddeler kimyasal, biyolojik ve fiziksel yollarla giderilebilmektedir. Kimyasal temizleme tekniklerinin geliştirilmesine ilişkin çalışmaların çoğunluğunda kömürdeki kükürdün seçimli olarak uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Kömürden kimyasal yöntemlerle kükürt uzaklaştırılması, kükürt içeren organik ve inorganik fonksiyonel grupların tepkimesi yolu ile olmaktadır. Kimyasal yöntemler kömürün organik yapısını bozabildiğinden bu yöntemlerin kullanılması çok uygun değildir.

Kömürün biyolojik olarak temizlenmesi işleminde bazı bakteriler, mantarlar ve karma kültürleri kullanılır. Bu bakteriler kendileri için gerekli olan enerjiyi, çeşitli kükürt türlerini oksitleyerek sağlamakta ve karbon kaynağı olarak bikarbonat ve  $CO_2$ 'i kullanmaktadır. Mikrobiyal oksidasyon çok uzun bir süre gerektirdiği gibi ekstraksiyon çözeltisi de korozif özelliğe sahiptir. Bu konudaki çalışmaların tamamı laboratuvar ölçekli olup endüstriyel uygulamaları yoktur (Wheelock ve Markuszewski, 1984).

Fiziksel temizleme yöntemleri kömürün organik yapısını bozmadığından tercih edilen bir yöntemdir. Kömürde serbest halde bulunan inorganik maddeler, ince öğütmenin ardından ağır ortam ayırması veya uygun bir fiziksel yöntemle kömürden uzaklaştırılabilirler (Francis, 1961; Berkowitz, 1979).

Kömürün organik maddesiyle mineral maddelerin yoğunlukları arasındaki fark yüksek olduğundan kömürün temizlenmesinde genellikle yoğunluğa dayalı ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. Yerçekimi kuvveti temeline göre; ağır ortam ayırması, yıkama siklonları gibi kömür temizleme yöntemleri kaba mineral taneciklerini ayırmada etkindir. Bu tür temizleme yöntemlerinde, tanecikler yerçekimi kuvvetine göre ayrılırlar. Yerçekimi kuvvetleri çok ince taneciklerin ayrılmasında yetersiz iken santrifüj kuvvetler etkilidir (Rhodes ve Miles, 1991; Abbott ve Miles, 1991; Özbayoğlu ve Mamurekli, 1994). Bu nedenle, bu çalışmada santrifüj tekniğinin kullanıldığı ağır ortam yöntemi ile  $-53 \mu m$  ince kömür tanecikli Zonguldak kömürü, Tunçbilek ve Soma-Merkez linyitlerinden kükürt ve kalsiyum uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. KÖMÜRÜN İNORGANİK YAPISI

Kömürün bileşiminde bulunan inorganik maddeler, bitkinin yapısındaki inorganik maddelerden ve bitki artıklarının birikmesi sırasında birikinti katmanları arasına sızan inorganik maddelerden kaynaklanmaktadır. Bitki yapısındaki inorganik maddelerden ileri gelen mineral maddelere yapısında (inherent), bitki artıklarının birikmesi sırasında katmanlar arasına sızan inorganik maddelerden kaynaklanana ise dışarıdan katılan (adventitious) inorganik madde denir. Sonradan katılan inorganik maddeler kömür yapısında ya ayrı ayrı büyük parçalar halinde ya da kolloidal olarak dağılmış şekilde bulunurlar. Bitkilerin biriktiği yerde kömürleşmesinden oluşan otokton kömürlerde mineral maddeler çoğunlukla ayrı büyük parçalar halinde, bitki artıklarının doğa olaylarıyla (sel, rüzgar vb.) farklı bölgelere taşındıktan sonra kömürleşmesinden oluşan alokton kömürlerde yapıya kolloidal dağılmış olarak bulunurlar (Francis, 1961).

Kömürlerin mineral madde içeriklerinin bilinmesi, hem kömür teknolojisi hem de kömür sıvılaştırma işlemlerinde bir takım minerallerin katalitik etkisinin belirlenmesi açısından önemlidir. Kömürdeki inorganik maddeler genel olarak üç farklı şekilde bulunur;

1. serbest mineraller,
2. organik yapıya bağlı alkali ve toprak alkali metalleri,
3. gözenek suyunda çözülmüş durumdaki mineral madde bileşikleri,

Bu mineraller genelde; kömür ve külün analitik ve spektroskopik analizi ile tayin edilmektedir.

## 2.1. Kömürde Bulunan Kükürt Formları

Kömürdeki toplam kükürt çoğ unlukla, ağırlıkça %1-3 arasında olmakla birlikte %0,2-11 arasında de ğ işmektedir. Deniz ve haliçlerde oluş an kömürler yük sek kükürt içerirlerken, tatlı su şartlarında oluş an kö mürler düşük kükürt içeri ğ ine sahiptir. Çok az da olsa bazı kö mürlerde elementel kükürde de rastlanılmış ol makla beraber genel olarak linyitlerde kükürt iki form da bulunur. Bunlar, organik ve inorganik kükürt olarak isimlendirilir.

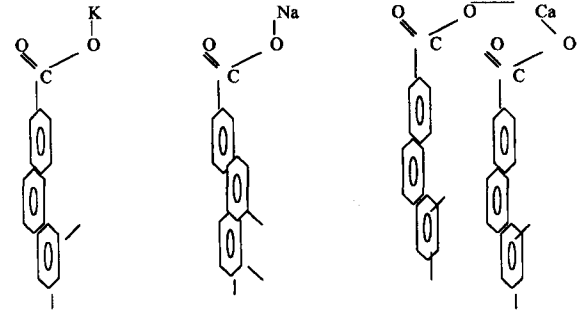
Kükürt yanabilen bir madde oldu ğ u için kö mürün ısıl değ erini artırmasına ra ğ men; yanma ürünlerinin krozif etki göstermesi ve çevre kirlili ğ ine sebep olma sı, sıvılaştırma ve gazlaştırma süreçlerinde katalizör ze hiri etkisi nedeniyle uzaklaştırılması gerekli görülmek tedir.

İnorganik kükürt genellikle kö mürün yapısında pirit, markazit, blend, kalkopirit ve galen formunda bul unur. Kö mürlerde pirit miktarı di ğ er formlara göre daha fazla oldu ğ u için yalnız piritten bahsedilir. Aynı zama nda markazit piritte göre daha kararsız, yani daha reaktif bir maddedir. Kö mürlerde bulunan piritik demirin hid rojenasyon ve depolimerizasyon tepkimelerinde etkin katalizör rolü oynadı ğ ı çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür (Schobert, 1992; Hodar vd. 1995). Bu nedenle kö mürlerdeki pirit miktarı ve yapısının analizi kö mür teknolojisi açısından özel bir önem arz eder.

Kömürdeki organik kükürdü, bitki artıklarında proteinler halinde bulunan organik kükürt bileşikleri oluşturur. Organik kükürt bileşikleri kö mürde asıl yapı nın bir parçası olarak dü zğ ün da ğ ılmış halde bulunurl ar. Bu tür kükürdün kökeni, kö mürü oluşturan bitkisel proteinlerin içerdi ğ i aminoasitlerdir. Organik kükürdün bulunuş şekilleri ve da ğ ılımları hakkındaki bilgiler kö mürün do ğ rudan incelenmesiyle elde edilmemiştir. Bu konudaki bilgiler, kö mürün organik yapısının parçalan ması (depolimerizasyon) ile oluş an daha küçük mole küllü ürünlerin incelenmesi ile elde edilmiştir. Organik kükürdün yapısını aydınlatmak için en çok kullanılan iki yöntem piroliz ve hidrojenasyon yöntemleridir. Her iki yöntem de kö mürün ve kükürt bileşiklerinin yapılarını de ğ iştiren çok etkili yöntemlerdir. Kö mürün organik yapısındaki kükürt iki de ğ erlikli kükürt olup fonksiyonel gruplara göre Tiyoller (Merkaptanlar), Sülfürler (Tiyoeterler), Disülfürler (Ditiyoeterler), Tiyofen ve türevleri şeklinde sınıflandırılır.

## 2.2. Kömürde Bulunan Kalsiyum

Düşük ranklı kö mürlerde bulunan minerallerin ço ğ u kö mürün organik maddesine ba ğ lı oldu ğ undan, fiziksel yöntemlerle düşük ranklı kö mürlerin içerdi ğ i mineral maddeler yüksek ranklı kö mürlere göre daha az uzaklaştırılabilmektedir. Kö mürün organik yapısına ba ğ lı olan mineral maddeler karboksilli asitlerin tuzları şeklinde bulunur. Şekil 1. kö mürün organik yapısına



Şekil 1. Kömür Yapısında Katyonların Bulunuş Şekilleri (Joseph ve Forrai, 1992)

ba ğ lı olan katyonların bulunuş şekillerini göstermek tedir.

Kalsiyum, karboksil gruplarıyla iyon çiftleri oluş turan metaller arasında en sık rastlanılanıdır (Schafer, 1972; Tyler ve Schafer, 1980). De ğ işebilir katyon ola rak adlandırılan bu karboksilat katyonu düşük küllü kö mürlerin kül içeri ğ inin büyük bir kısmını teşkil eder (Durie, 1982). Düşük ranklı kö mürlerde bulunan alkali ve toprak alkali metaller kö mürlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örne ğ in, kö mürün nem so ğ ur ma kapasitesini artırır lar, kö mürün buhar ile gazlaştırıl masında katalizör olarak etki ederler vb.

Kalsiyumun; kö mürün piroliz, gazlaştırma, karbo nizasyon ve sıvılaştırmadaki reaktivitesini etkiledi ğ ini gösteren birçok araştırma vardır. Joseph ve Forrai (1992) yaptıkları çalışmada alkali ve toprak alkali metallerinin ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Ca}^{++}$  gibi) Kuzey Dakota Linyiti ve Wyo dak alt bitümlü kö mürlerinin sıvılaştırılmasında dönüşü mü ve ürün kalitesini düşürdü ğ ünü belirtmişlerdir.

Piritler, sülfürler, killer, alimosilikatlar ve kaolin it gibi kö mürde serbest halde bulunan mineral madde lerin de kö mür dönüşüm süreçlerinde katalizör olarak etki ettikleri bilinmektedir (Killmeyer, 1982 ; Mukher jeec ve Chowdhury, 1976).

Mineral maddelerin ve  $\text{ZnCl}_2$ 'ün piroliz işleminde katalitik etkisini incelemek üzere yapılan bir çalışmada orjinal, HCl ve HCl-HF ile yıkanmış kö mürün pirolizinde sıcaklık  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltince ve piroliz süresi artırıldı ğ ında % dönüşüm artmıştır. Aynı

ca katalizör olarak kullanılan çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) miktarı arttıkça, pirolizde % dönüşümün arttığı görülmüştür. Araştırmada HCl ile yıkanmış kömür örneklerinde % dönüşümün azalması, HCl-HF ile yıkanmış kömür örneklerinde ise dönüşümün artması, kalsitlerin ( $CaCO_3$ ) piroliz reaksiyonlarında katalizör, silikatların ise inhibitör olarak davrandığı sonucuna varılmıştır (Öztaş ve Yürüm, 1993).

### 3. DENEY YÖNTEMİ

Deneysel yöntem Karacan (1997) ve Aktaş vd. (1998)'nin yaptıkları çalışmada ayrıntılı olarak açıklanmış olup kısaca şu şekildedir: Kömür numunesi olarak, farklı özelliklere sahip bitümlü Zonguldak kömürü ile Tunçbilek ve Soma-Merkez linyitleri seçilmiştir. Kömürlerin hepsi bilyalı değirmende öğütülerek  $-53 \mu m$  tanecek boyutunda örnekler hazırlanmıştır.

Ağır ortam sıvısı olarak karbontetraklorür ( $CCl_4$ ) ve izopropil alkol (IPA) organik karışımı kullanılmış olup, deneyler Falcon santrifüj tüplerinde (polipropilen) A Hettich Universal 16 marka santrifüjde gerçekleştirilmiştir. Santrifüj tüpünde istenilen miktarda kömür örneği tartılarak tüpe daha önceden hazırlanmış olan ağır ortam sıvısı ilave edilmiştir. Karacan (1997) tarafından yapılan çalışmada ayırma verimliliğine ortam yoğunluğunun, santrifüj hız ve süresinin ve kömür/sıvı oranının etkisi incelenerek en iyi kalite (düşük kül içeriği) ve geri kazanımın (temiz kömür verimi) elde edildiği en uygun işletim koşulları tespit edilmiş olup elde edilen veriler Tablo 1 de gösterilmiştir. Bu çalışmadaki ayırma deneyleri Tablo 1 de gösterilmiş olan koşullarda yapılmıştır. Santrifüjleme işlemi sonunda, santrifüj tüpünün yüzeyinde, yoğunluğu ortam sıvısından daha düşük yoğunluğu sahip kömürce zengin kısım (yüzenler), santrifüj tüpünün dibinde ise yoğunluğu yüksek mineral maddece zengin kısım (çökenler) toplanmıştır. Yüzen ve çöken kısımlar birbirinden ayrılarak vakum etüvünde  $80 \pm 5 \text{ }^\circ C$  de 24 saat süreyle kurutulmuş ve örneklerin kül, kükürt ve kalsiyum tayinleri yapılmıştır. Deneysel çalışma Tablo 1. Ağır ortam ayırma işleminin en uygun işletim koşulları (Karacan, 1997)

Koşullar	En uygun değerler
Ortam yoğunluğu	$1,40 \text{ g/cm}^3$
Santrifüjleme süresi	15 dk
Santrifüjleme hızı	2500 devir/dk
Kömür/sıvı oranı (ağ)	0,06
Tanecek boyutu	$- 53 \mu m$

manın akım şeması Şekil 2' de gösterilmiştir.

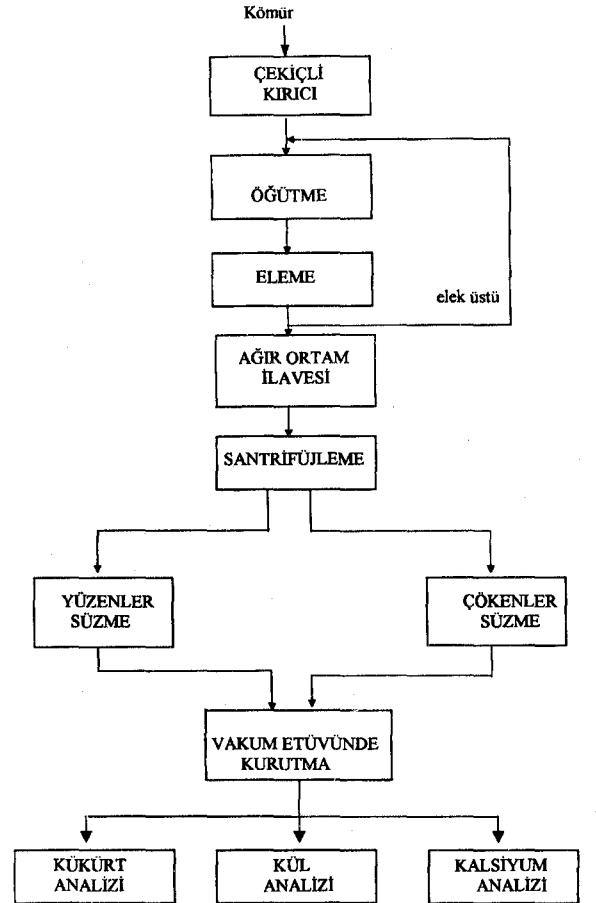
Orjinal ve yüzen kömür numunelerinde kül ASTM D-3174, toplam kükürt ASTM D-3177, sülfat ve piritik kükürt ASTM D-2492'e göre tayin edilmiştir. Kömürlerin organik kükürt içerikleri ise toplam kükürttan piritik ve sülfat kükürdünün çıkarılmasıyla elde edilmiştir. Numunelerin kalsiyum ( $Ca^{++}$ ) tayinleri Philips PU 9100X Model Atomik Absorpsiyon cihazında gerçekleştirilmiştir.

Ağır ortam ayırma işlemiyle kömürlerden uzaklaştırılan %kül, %kükürt ve %kalsiyum miktarları (1) eşitliğine göre hesaplanmıştır.

%uzaklaft>ralan

$$\frac{\text{Orjinal kömürdeki \% A} - \text{Yüzen verimi} * (\text{Yüzendeki \%} / 10)}{\text{Orjinal kömürdeki \% A}}$$

(1) eşitliğindeki A; kömür numunelerindeki kül, kükürt (toplam, piritik, sülfatik, organik) veya kalsiyum



Şekil 2. Ağır Ortam Yönteminin Akım Şeması

içeriğini göstermekte olup orjinal kömürün kül, kalsiyum veya kükürt içeriğinin ne kadarının uzaklaştırıldığını ifade etmektedir.

#### 4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tablo 2. Kömürlerin Özellikleri

	Zonguldak	Tunçbilek	Soma-Merkez
<b>Kısa Analiz (%kt)</b>			
Kül	11,65	16,47	6,91
Sabit karbon	67,82	51,56	53,54
Uçucu madde	20,53	31,97	39,55
<b>Elementel Analiz (%kkt)</b>			
C	88,29	71,90	72,63
H	5,24	5,37	5,24
N	1,01	2,60	1,05
S <sub>yazan</sub>	0,50	1,41	0,82
O <sub>p</sub>	4,96	18,72	20,26

O<sub>p</sub> : farktan

Deneysel çalışmalarda kullanılan kömürlerin kısa ve elementel analizleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Kömürlerin yıkanabilirlik özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda ağır ortam sıvısı olarak organik sıvılar, inorganik tuz çözeltileri (ZnCl<sub>2</sub> gibi) ve su içerisinde katı (magnetit, barit gibi) süspansiyonu kullanılmaktadır. Rhodes ve Miles (1991) tarafından bildirildiğine göre; kömürün yüzdürme-çöktürme tekniği ile fraksiyonlarına ayrılması için, yoğunlukları yüksek ve viskoziteleri düşük olduğundan organik sıvıların en uygun ağır ortam sıvıları olduğu Browning (1961), Bird vd. (1924) ve O'Connell (1963) tarafından kabul edilmiştir. Organik sıvılar, hidrofobik karaktere sahip kömürü etkin bir şekilde ıslatırken sulu tuz çözeltileri ve süspansiyonlar yalnız su ile doymuş kömürleri etkin bir şekilde ıslatabilirler. Ignjatovic (1973), yüzdürme-çöktürme tekniği ile ayırmada, ortam sıvısının serbest gözeneklere girebileceğini ve taneciklerin görünür yoğunluğu etkileyeceğinden elde edilen sonuçların doğru olmayabileceğini belirtmiştir (Rhodes ve Miles, 1991). Kömür kurutulduğunda oluşan serbest gözeneklere ayırma ortam sıvısı girer ve kömürün görünür yoğunluğu değişir. Sulu ağır ortam ayırmasında

su ile doymuş kömür kullanıldığı hallerde reaktif gözeneklere girip görünür yoğunluğunun değişimine neden olduğu gibi kömürdeki nem de çözeltiliye geçerek ayırma ortamı yoğunluğunun düşmesine sebep olabilmektedir (Rhodes and Miles, 1991). Yüzdürme-çöktürme tekniğinin endüstriyel uygulamalarında maliyeti ucuz olduğundan dolayı sadece katı süspansiyonu (genelde magnetit) ağır ortam sıvısı olarak kullanılmaktadır. Ancak, yukarıda bahsedilen nedenler dolayısıyla Türk kömürlerinin santrifüsel ayırma tekniği ile temizlenebilme potansiyelinin incelenmesi ve inorganik maddelerin kömür yapısı içerisindeki dağılımı hakkında bilgi edinebilmek için bu çalışmada ağır ortam sıvısı olarak karbon tetraklorür (CCl<sub>4</sub>) ve izopropil alkol (IPA) organik sıvıları seçilmiştir.

Ağır ortam ayırma işlemine tabi tutulan kömür numunesinin yüzen fraksiyonunun kükürt ve kalsiyum içeriği tayin edilerek ağır ortam ayırma işleminin kömürlerin destülfürizasyonuna ve kalsiyum uzaklaştırılabilirliğine etkisi saptanmıştır.

Orjinal kömür numunelerinin kükürt içerikleri Tablo 3'te, kalsiyum içerikleri Tablo 4'te verilmiştir. Ayırma işleminden sonra elde edilen yüzen ve çöken fraksiyonların ağırılıkça verim değerleri ve kül içerikleri Tablo 5'te, yüzen fraksiyonların kükürt ve kalsiyum içerikleri ise sırasıyla Tablo 6 ve 7'de gösterilmiştir. Uzaklaştırılan kükürt miktarları Şekil 3'te, uzaklaştırılan kül ve kalsiyum miktarları ise Şekil 4'te verilmiştir. Kullanılan her üç kömürde organik kükürt içerikleri, sülfat ve piritik kükürt içeriklerinden daha fazla olup Zonguldak kömüründe toplam kükürdün %79,63'ünü, Soma-Merkez linyitinde %63,87'sini, Tunçbilek linyitinde ise %49,79'unu oluşturmaktadır (Tablo 3). Ağır ortam ayırmasından sonra yüzen fraksiyonda bu oran Zonguldak kömüründe %98,60'a Soma-Merkez linyitinde %88'e Tunçbilek linyitinde ise %71,25'e yükselmiştir (Tablo 6). Organik yapıdaki kükürt fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılmadığından diğer kükürt türlerinin uzaklaşmasına bağlı olarak yüzen fraksiyonun organik kükürt içeriği artmıştır. Organik kükürtteki en yüksek uzaklaşma Tunçbilek linyitinde gerçekleşmiş gibi görünüyorsa da verimin diğer kömürlere göre düşük olduğuna dikkat edilmelidir (Tablo 5). Tunçbilek linyitinde organik kö-

Tablo 3. Kömürlerin Kükürt İçerikleri

Kömür	Kuru Temel,%					Kükürt Dağılımı(%Top)		
	S <sub>top</sub>	S <sub>org</sub>	S <sub>pirit</sub>	S <sub>sülfat</sub>	S <sub>org/Spirit</sub>	S <sub>org</sub>	S <sub>pirit</sub>	S <sub>sülfat</sub>
Zonguldak	0,55	0,438	0,099	0,013	4,44	79,63	18,00	2,37
Tunçbilek	2,37	1,180	0,470	0,720	2,51	49,79	19,83	30,38
Soma-Merkez	1,19	0,760	0,320	0,110	2,38	63,87	26,89	9,24

S<sub>top</sub> : toplam kükürt

S<sub>pirit</sub> : piritik kükürt

S<sub>org</sub> : organik kükürt

S<sub>sülfat</sub> : sülfatık kükürt

Tablo 4. Kömürlerin Kalsiyum İçerikleri

Kömür	Külde Ca %ağ	Kömürde Ca %ağ	mg/g kömür		
			Ca <sup>++</sup>	CaO	CaCO <sub>3</sub>
Zonguldak	11,00	1,280	12,80	17,92	32,00
Tunçbilek	0,41	0,067	0,67	0,94	1,68
Soma-Merkez	2,38	0,164	1,64	2,34	4,10

Tablo 5. Ağır Ortam Ayırma İşleminde Elde Edilen Yüzen ve Çöken Fraksiyon Verimleri ve Kül İçerikleri

Kömür	Orjinal kül, %kt	Yüzen		Çöken	
		verim, %ağ	kül, %kt	verim, %ağ	kül, %kt
Zonguldak	11,65	76,00	2,31	24,00	39,88
Tunçbilek	16,47	61,06	5,66	38,04	32,52
Soma-Merkez	6,91	83,87	3,53	16,11	23,63

mür maddesinin büyük bir kısmı çöktüğü ünden organik

Tablo 6. Yüzen Fraksiyonların Kükürt İçerikleri

Kömür	Kuru Temel,%				Kükürt Dağılımı(%Top)		
	S <sub>top</sub>	S <sub>org</sub>	S <sub>pirit</sub>	S <sub>sulfat</sub>	S <sub>org</sub>	S <sub>pirit</sub>	S <sub>sulfat</sub>
Zonguldak	0,49	0,48	0,001	0,006	376,90	98,60	0,26
Tunçbilek	1,60	1,14	0,044	0,420	26,14	71,25	2,75
Soma-Merkez	0,77	0,68	0,036	0,057	18,88	88,00	4,60

Tablo 7. Yüzen Fraksiyonların Kalsiyum İçerikleri

Kömür	Külde Ca %ağ	Yüzende Ca %ağ	mg/g kömür		
			Ca <sup>++</sup>	CaO	CaCO <sub>3</sub>
Zonguldak	1,90	0,044	0,44	0,46	0,83
Tunçbilek	0,92	0,052	0,52	0,43	0,78
Soma-Merkez	3,34	0,118	1,18	1,39	2,48

yapıdaki kükürt de çöken fraksiyonda kalmıştır.

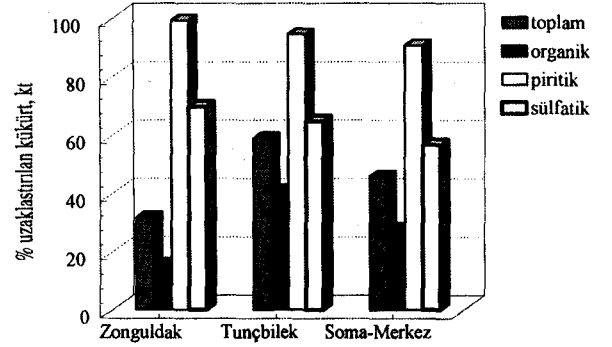
Zonguldak kömürü yüksek organik kükürt içeriğine sahip olduğu ünden verime de bağı lı olarak en düşük organik kükürt uzaklaşması bu kömürde elde edilmiştir. Zonguldak kömürünün S<sub>org</sub>/S<sub>pirit</sub> oranı linyitlerinkinden yüksek olup bu oran 4,44'tür. Ayırma işleminden sonra S<sub>org</sub>/S<sub>pirit</sub> oranı 376,90 gibi oldukça yüksek bir değ ere çıkmıştır. Kömürlerde en fazla uzaklaştırılan kükürt türü piritik kükürt olup Soma-Merkez linyitinde %91; Tunçbilek linyitinde %94 ve Zonguldak kömüründe ise %99,00 gibi yüksek değ erlerdir (Şekil 3). Kömürde serbest halde bulunan piritlerin fiziksel yöntemlerle kömürden kolay ayrılabilceğı i bilinmektedir. Nitekim elde edilen sonuçlar da bunu göstermektedir.

Şekil 3'ten, toplam kükürtte en fazla uzaklaşmanın %59 olarak Tunçbilek linyitinde, en düşük uzaklaşmanın %32 olarak Zonguldak kömüründe elde edildiğı i görülmektedir. Zonguldak kömüründe toplam kükürtte en düşük uzaklaşma olması kömürün kükürt içeriğ inin çoğ unluğ unu (%79,63) organik kükürttün oluşturmasıdır. Tunçbilek linyitinde toplam kükürtte en fazla uzaklaşma sağ lanması linyitin organik kükürt içeriğ inin düşük, sülfat ve pirit içeriğ inin daha yüksek olmasındandır. Sülfat ve piritlerin daha fazla uzaklaşması toplam kükürtteki

uzaklaşma miktarını artırmıştır. Literatürde fiziksel kömür temizleme yöntemleriyle düşük ranklı kömürlerde ortalama olarak kükürdün %25'inin ve mineral maddelerin %50'sinin kömürlerden uzaklaştırılabileceğı i belirtilmektedir (Gibbs ve Hill, 1978). Bu çalışmada, fiziksel yöntemlerden birisi olan ağır ortam ayırma işlemi santrifüj kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kükürtte ortalama %45-60 uzaklaşma, mineral maddelerde ise %60-80 civarında uzaklaşma elde edilmiştir.

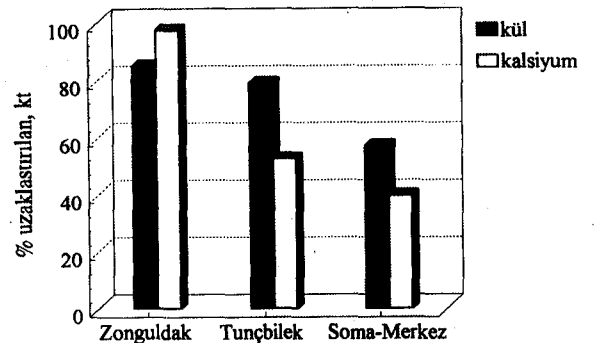
Şekil 4'ten, Soma-Merkez ve Tunçbilek linyitlerine göre 8-19 kat daha fazla kalsiyum içeren Zonguldak kömüründe ağır ortam ayırmasıyla kalsiyumda %97, külde %85 uzaklaşma sağ landığı i görülmektedir. Elde edilen %97'lik uzaklaşma Zonguldak kömürünün kalsiyum içeriğ inin çoğ unluğ unu serbest haldeki CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> gibi kalsiyum bileşiklerinin oluşturduğı unu göstermektedir. Kalsiyumun, yapıya karboksilli asitlerin tuzları şeklinde bağı lı olduğı u bilindiğ inden ve yüksek ranklı kömürlerin karboksil grup içeriğ i az olduğ undan Zonguldak kömüründe yapıya bağı lı kalsiyum miktarı düşüktür. Bundan dolayı elde edilen sonuç beklenen ile uyumludur. Linyitlerde kalsiyumun yapıya bağı lı olması nedeniyle de uzaklaştırılan kalsiyum miktarları düşük çıkmıştır.

Soma-Merkez linyitinde %40, Tunçbilek linyitinde %53 Ca uzaklaşmıştır (Şekil 4). En yüksek yüzen veri-



Şekil 3. Ağır Ortam Ayırma İşlemiyle Kömürlerden Uzaklaştırılan Kükürt Miktarları

mine (Tablo 5) sahip Soma-Merkez linyitinde daha az



Şekil 4. Ağır Ortam Ayırma İşlemiyle Kömürlerden Uzaklaştırılan Kül ve Kalsiyum Miktarları

uzaklaşmanın gerçekleşmesi, muhtemelen Soma-Merkez linyitinin iyon değ işebilir kalsiyum içeriğ inin Tunçbilek linyitinkine göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Uzaklaştırılan kül miktarlarından da Soma-Merkez linyitinde kömür yapısına kimyasal veya kolloidal olarak bağ lı inorganik maddelerin Tunçbilek linyitine kıyasla daha fazla olduğ u sonucuna ulaşılmaktadır.

## 5. SONUÇ

Zonguldak kömüründe linyitlere göre kül ve kalsiyumda en fazla, toplam ve organik kükürtte en düşük uzaklaşma elde edilmiştir. Soma-Merkez linyitinin iyon değ işebilir kalsiyum içeriğ i (karboksil gruplarına bağ lı kalsiyum) Tunçbilek linyitinin iyon değ işebilir kalsiyum içeriğ inden daha yüksektir. İyon değ işebilir kalsiyum içeriğ i ve organik kükürt içeriğ i yüksek olan kömürler için ağ ır ortam ayırma tekniğ inin etkin bir yöntem olmadığını saptanmıştır. Buna karşın, serbest haldeki piritik kükürt ve  $\text{CaCO}_3$  gibi mineral maddelerin uzaklaştırılması için daha uygun bir temizleme yöntemi değildir.

## KAYNAKÇA

- Abbott, J. ve Miles, N. J. (1991). Smoothing and interpolation of float/sink data for coals, *Minerals Eng.* 4 (3/4), ss.511-524.
- Aktaş, Z., Karacan, F. ve Olcay, A. (1998). Centrifugal float-sink separation of fine Turkish coals in dense media. *Fuel Processing Technology* 55, ss.235-250.
- Berkowitz, N. (1979). An Introduction to Coal Technology, , Ch 2, s.8.
- Bird, B. M., Byron, M., Messmore, H. E. (1924). Report of Investigations, Serial 2586, US Bureau of Mines.
- Browning, J.S., 1961. US Bureau of Mines, Information Circular 8007.
- Durie, R. A. (1982). Coal properties and their importance in the production of liquid fuels-An Overview. *Fuel* 61, ss.883-887.
- Francis, W. (1961). Coal , Second ed. Volume 2, Ch X., ss. 635-666.
- Gibbs and Hill, (1978). Coal Preparation for Combustion and Conversion. Electric Power Research Institute, EPRI AF-791, Project 466-1, Final Report, California ss. 1-3.
- Hodar, F. J. M., Utrilla, J. R., Lamarca, A. M. M., Garcia, M. A. F. (1995). Influence and transformation of coal mineral matter during hydrogenation. *Fuel* 74, ss.818-822.
- Ignjatovic, R. (1973). Proceedings of 10 th. International Mining Congress, paper 18, London.
- Joseph, J. T. ve Forrai, T. R. (1992). Effect of exchangeable cations on liquefaction of low rank coals. *Fuel* 71, ss.75-80.
- Karacan, F. (1997). Ağ ır Ortam Yöntemi ile Türk Kömürlerinden Mineral Maddelerin Uzaklaştırılması. Y. Lisans Tezi, Ankara Üni. Fen Bilimleri Enst., Ankara.
- Killmeyer, R. P. (1992). Coal preparation for synfuels-where do we stand ? *Energy Prog.*, 2, s.14.
- Mukherjee, D. K. ve Chowdhury, P.B. (1976). Catalytic effects of mineral matter constituents in a North Assam coal on hydrogenation. *Fuel* 55, ss.4-13.
- O'connell W. L. (1963). Transactions, Society of Mining Engineers, ss.126-132.
- Özbayoğ lu, G. and Mamurekli, M. (1994). Super-clean coal production from Turkish bituminous coal. *Fuel* 73, ss.1221-1223.
- Öztaş, N. ve Yürüm, Y. (1993). Zonguldak taşkömürünün pirolizinde mineral madde ve katalizör etkisi. IX. Kimya ve Kimya Mühendisliğ i Sempozyumu, Bildiri Özetleri Kitabı, Trabzon.
- Rhodes, D., ve Miles, N. J. (1991). Fine Coal Characterization. *Minerals Eng.* 4 (3/4), ss.503-510.
- Schafer, H. N. S. (1972). Factors affecting the equilibrium moisture contents of low rank coals. *Fuel* 51, ss.4-9.
- Schobert, H. H. (1992). Catalytic and chemical behaviour of coal mineral matter in the coal conversion process. Yürüm, Y. (ed.). Clean Utilization of Coal, ss.65-75, Ankara .
- Tyler, R. J. ve Schafer, H. N. S. (1980). Flash pyrolysis of coals; influence of cations of the devolatilization behaviour of brown coals. *Fuel* 59, ss.487-494.
- Wheelock, T. D. ve Markuszewski, R. (1984). Coal Preparation and Cleaning. in B.R. Cooper and W. A., Ellingson (eds.), The Science and Techn. of Coal and Utilization, ss. 47-123, New York.