

KÖMÜRÜN ERGİYİK KOSTİK LIÇI İLE KÜKÜRTSÜZLEŞTİRİLMESİ

DESULFURIZATION OF COALS BY MOLTEN CAUSTIC LEACHING

Yıldırım İ. TOSUN

Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Isparta

ÖZET

Yüksek kükürtlü ve orta kükürtlü kömürlerimizin çevreye zarar vermeden değerlendirilmesi için belirli temizleme işlemlerine gerek vardır. Ergiyik kostik liçi yöntemi ile fiziksel yöntemlerin gideremediği kükürtü kolaylıkla kimyasal olarak gidermek mümkündür. Bu çalışmada, ergiyik kostik liç yönteminin kömürlerimize uygulanabilirliği araştırılmış ve test sonuçları irdelenmiştir.

ABSTRACT

In order to beneficiate from high and medium sulfur coals of our country certain cleaning processes should be carried out without harming the environment. Molten caustic leaching method could remove high amount of sulfur content of coals on which physical cleaning methods might not be sufficient. In this research, applicability of molten caustic leaching method on our coals was investigated and test results were commented.

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan, kömür rezervlerimizin en iyi şekilde değerlendirilmesi ülke ekonomisi açısından son derece önemlidir. Büyük rezervlere sahip olduğumuz yüksek kükürlü ve orta kükürlü kömürlerimizin evsel yakıt amaçlı veya elektrik enerjisi üretimi amacı için kullanımını kısıtlayan kükürt miktarlarının minimumuna indirilmesi teknolojik olarak arzulanmaktadır. Toplam kükürtü %3 den büyük kömürlerimizin yakılması çevreyi tehdit edici bir unsur olmaktadır.

Çeşitli fiziksel yöntemler, özellikle kömür yıkama yöntemleri kükürtün kömürden arındırılmasında yeterli olamamaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan yoğunluğa ve yüzey özelliğine göre yapılan yıkama işlemlerinde kükürtün kömürlerden temizlenmesi mümkün olamamaktadır. Fiziksel yöntemlerin başarısız oluşu diğer alternatif yöntemleri önemli hale getirmektedir. Kimyasal yöntemlerin kükürt gidermede avantajlı olmasının yanında pratikliği ve elde edilen temiz ürünlerdeki kömürlerimizin fiziksel özelliklerinin bozulması bu yöntemlerinde kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır. Bunlardan biri olarak en çok tercih edilen ergiyik kostik liç yönteminde kömürlerin fiziksel özelliklerinin bozulmadığı gözlenmektedir.

Ergiyik kostik liçinin avantajları şöyle sıralanabilir:

- Bu yöntemde kullanılan kostik malzemelerin ülkemizde yüksek miktarda bulunması ve ucuz oluşu,
- Elde edilen üründe, kömürün kükürt miktarının büyük miktarlarda giderilebilirliği,
- Elde edilen temiz kömürün fiziksel özelliklerinin bozulmaması olmaktadır.

Yöntemin, bu avantajlarına karşılık ergiyik kostik çözeltime işleminde belirli bir ısı işleminin kullanılması ekonomikliğini azaltmaktadır.

Bu çalışmada Antalya-Akseki ve Sivas-Gemerek kömürleri ergiyik kostik liçine tabi tutulmuş ve yapılan testlerde ergiyik kostik liçi ile ilgili çeşitli parametreler irdelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

Kömürdeki kül mineral maddelerinin ve toplam kükürtün giderilmesi için uygulanan fiziksel yöntemler Tablo 1 de verilmiştir. Yoğunluğa göre yıkama işleminde en çok tercih edilen jig ve ağır ortam ile yıkama yönteminde kömürdeki mineral kükürt veya piritik kükürt az miktarlarda arındırılabilir.

Pirit mineralinin yüzey özelliği kömürünkine yakın olduğu için flotasyon işleminde bunların birbirlerinden ayırt edilmesi mümkün olamamaktadır. Organik kükürt olduğu kadar inorganik kükürt miktarlarının kömürlerimizin büyük bir kısmında yüksek oranlarda oluşu fiziksel yöntemleri bir dereceye kadar kullanılabilir hale getirmektedir. Yüksek kükürlü kömürlerimizin bu şekilde çeşitli fiziksel yıkama yöntemleri ile kükürtsüzleştirilememesi diğer kimyasal ve biyolojik yöntemleri ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca çoğu kömürlerimizin organik kükürtü, inorganik kükürt miktarından daha yüksek olabilmektedir. Bu durumda en geçerli pratik yöntemler kimyasal yöntemler olacaktır düşünülmektedir. Kömürlerin kükürtsüzleştirilmesinde kullanılan pratik kimyasal ve biyolojik yöntemler Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 1. Kömür yıkamada kullanılan fiziksel yöntemler.

Fiziksel İşlem	Kömür Yıkama Yöntemleri
Yoğunluğa göre ayırma	Ağır Ortamda Yıkama
	Jig ile Yıkama
	Sallantılı Masada Yıkama
	Ağır Ortam Siklonlarında Yıkama
	Su Siklonlarında Yıkama
	Oluklarda Yıkama
	Yukarı Akımlı Ayırıcılarda Yıkama
Manyetik Ayırma	Yaş Manyetik Ayırıcılarda Temizleme
	Kuru Manyetik Ayırıcılarda Temizleme
Elektrostatik Ayırma	Elektrostatik Ayırıcılarda Temizleme
Yüzey Hidrofobliğüne Dayalı Ayırma	Flotasyon ile Yıkama
	Sellektif Aglomerasyon

Tablo 2 Kömürlerin kükürtsüzleştirilmesinde kullanılan kimyasal ve biyolojik yöntemler.

Yöntem	Kullanılan İşlem
Kimyasal Yöntemler	Kimyasal Ufalama
	Asidik Çözeltme
	Bazik Çözeltme
	Ergiyik Bazik Çözeltme
	Oksijen ile Çözeltme
Biyolojik Yöntemler	Biyolojik Çözeltme

Bu yöntemlerin uygulanabilirliği daha çok kömürün cinsine ve bünyesindeki kükürt miktarına bağlı olmaktadır. Yüksek bir ısı işlem veya basınç uygulamasına gerek kalmadan yapılan kükürtsüzleştirme işlemleri pratikte en geçerli kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak uygulanabilmektedir.

Ergiyik bazik çözeltme işleminde belirli bir ısı işleminin kullanılması yöntemin işletme ve yatırım maliyetini arttırmaktadır. Ancak diğer kimyasal yöntemlerde daha yüksek sıcaklıklara ve basınçlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle günümüzde en uygun yöntem olarak pilot ve tesis çapta uygulamaya alınan ergiyik kostik liç işleminde yüksek kükürtlü kömürler 250°C ile 425°C arasında ergiyik NaOH ve KOH karışımı ile çözeltılmektedir. Bu işlemde Eşitlik 1 de verilen reaksiyona göre piritük kükürt ve organik kükürt sodyum ve potasyum bisülfidler ve sülfürler şeklinde suda çözünebilen tuzlara dönüştürülerek kömürden ayrılabilir. Bu yöntemde kömürün fiziksel yapısında bozulmamakta, ancak yüksek ısı işlemlerde koklaşma özelliği yok olmaktadır.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneylerde kullanılan Antalya-Akseki ve Sivas-Gemerek kömürlerinin kısa analizleri Tablo 3 de verilmiş olup, kömür numunelerinin toplam kükürt miktarları %3 ün üzerindedir. Kullanılan kömür numunelerinin elek analizleri Tablo 4 de verilmiştir.

Tablo 3. Antalya-Akseki ve Sivas-Gemerek Kömürlerinin Kısa Analizleri.

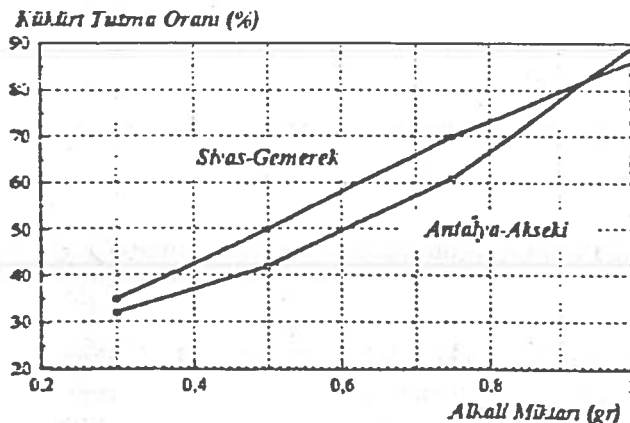
Kömür Türü		Antalya-Akseki	Sivas-Gemerek
Kül (Nemsiz)	%	38.0	22.4
Nem (Higroskopik)	%	2.0	16.8
Uçucu Madde Oranı,	%	39.3	49.5
Sabit Karbon,	%	60.7	50.5
Toplam Kükürt, (Nemsiz)	%	6.3	5.5
Yanabilir Kükürt, (Nemsiz)	%	3.1	3.6
Isı Değeri,	kcal/kg	4480	4010

Tablo 4. Antalya-Akseki ve Sivas-Gemerek Kömürlerinin Elek Analizleri

Kömür Türü	Antalya - Akseki		Sivas - Gemerek	
	Ağırlık, %	E.A %	Ağırlık, %	E.A %
-0.825+0.600	9.12	100.00	1.90	100.00
-0.600+0.300	14.78	90.78	13.30	98.10
-0.300-0.150	17.88	76.00	26.00	84.80
-0.150+0.106	10.04	58.22	9.80	58.80
-0.106	48.18	48.18	49.00	49.00
Σ	100.00		100.00	

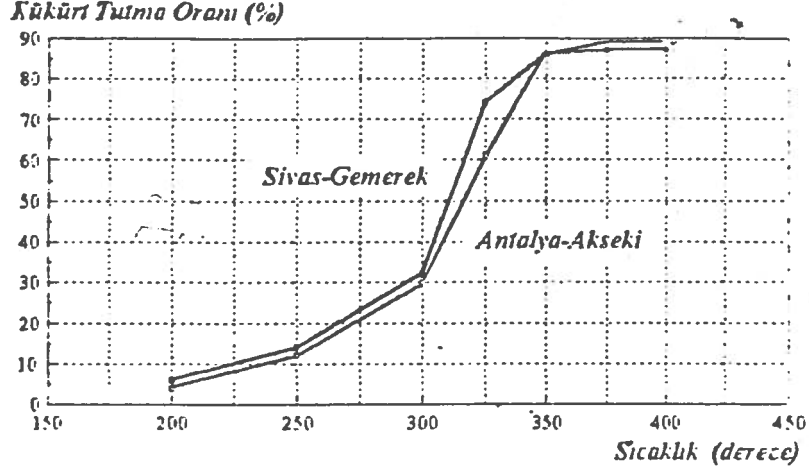
Elek analizi değerlerinden görüldüğü gibi ergiyik kostik liç işlemine tabi tutulan kömür numunelerinin tamamı 825 mikronun altındaki boyutta olduğu, % 90 ın 600 mikronun altında olduğu görülmektedir. Numunelerin bu kadar küçük boyuta ufalanmaları deneylerde en yüksek verimde çözeltme işlemini gerçekleştirebilmek için yapılmıştır.

Ergiyik kostik liç deneylerinde ilk olarak kostik çözeltisinin miktarı 1 gr kömür için sırasıyla 0.3, 0.5, 0.75 ve 1 gr olarak alınmıştır. Deneylerde ergiyik kostik liç işlemi 350°C de %50 NaOH ve %50 KOH kostik karışımı ile 30 dakikalık çözeltme süresinde gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Şekil 1 de verilmiştir.



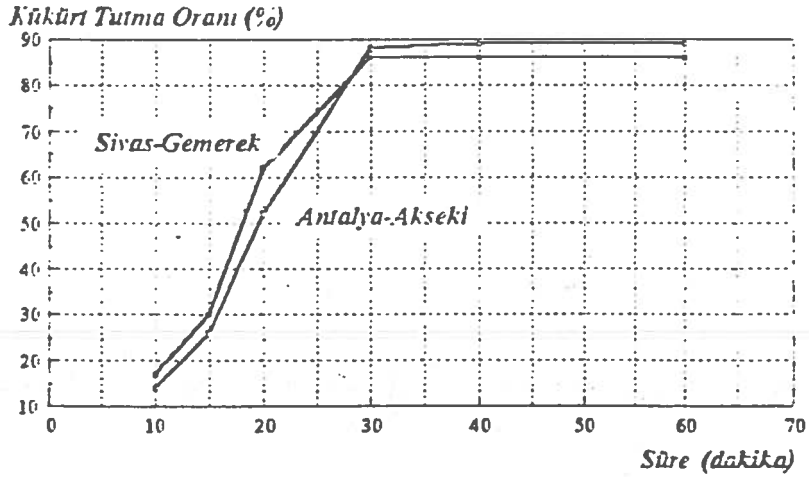
Şekil 1. Kostik miktarının kükürt giderme oranına etkisi.

Deneylerde kostik madde miktarı 1 gr kömüre 1 gr olacak şekilde sabit alınmıştır. Sıcaklığın ergiyük kostik liç işlemine etkisini belirleyebilmek için çözeltme işlemleri 300°C ile 400°C arasında incelenmiştir. Deneylerde çözeltme süresi 30 dakika olarak alınmıştır. Deney sonuçları Şekil 2 de gösterilmiştir.



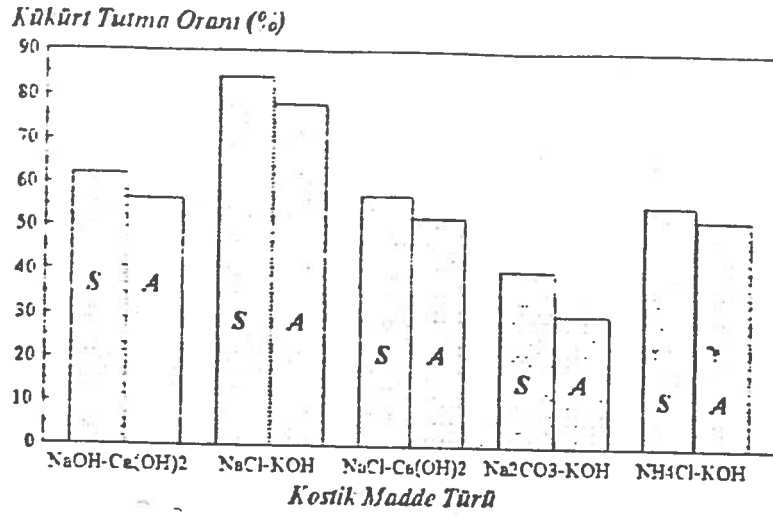
Şekil 2. Sıcaklığın kükürt giderme oranına etkisi.

Diğer deneylerde ergiyük kostik liç işlemleri 350°C de gerçekleştirilmiştir. Çözeltme süresini ergiyük kostik liç işlemini etkisini belirlemek için çözeltme süresi 10 dakika ile 1 saat arasında değiştirilmiş olup deney sonuçları Şekil 3 de verilmiştir.



Şekil 3. Çözeltme süresinin kükürt tutma oranına etkisi.

Daha sonra yapılan deneylerde bu süre 30 dakika olarak alınmıştır. Değişik tür kostik maddelerin kükürt tutma verimlerini tespit etmek amacıyla NaOH/Ca(OH)₂, NaCl/Ca(OH)₂, NaCl/KOH, Na₂CO₃/KOH, NH₄Cl/KOH, kostik karışımları ile çözeltme deneyleri yapılmış olup, deney sonuçları Şekil 4 de gösterilmiştir.



Şekil 4. Değişik tür kostik maddelerin kükürt tutma oranına etkileri.

4. SONUÇ

Değişik miktarlarda kullanılan kostik NaOH KOH karışımı kömürün ergiyük kostik liçinde kükürt tutmada ne kadar etkili olduğu anlaşılmaktadır. Düşük miktardaki kostik çözücüler yeterli oranlarda kükürt tutamamaktadır. Kömür ile aynı oranda kullanılan kostik çözücüler yüksek miktarda kükürt tutma oranlarını sağlamıştır. Kömürün tutulan kükürt miktarı, toplam kükürtün %88 ine ulaşabildiği gözlenmektedir. Daha aşırı kostik ilavesi yıkama işleminde pratik zorluklara neden olacağından tavsiye edilememektedir.

Farklı sıcaklıklardaki ergiyük kostik liç işlemlerinde sıcaklığın ne kadar etkili bir parametre olduğu kükürt tutma oranının % 7 ile 88 arasında değişmesi ile anlaşılmaktadır. Hatta 300°C lik sıcaklıkta %30 oranındaki kükürt tutma verimi bu sıcaklığın ergiyük kostik liç işleminde yetersiz olduğunu kanıtlamaktadır. Çok yüksek sıcaklıklar özellikle 400°C gibi bir sıcaklıkta yapılan ergiyük kostik liç işleminde kömürün fiziksel özellikleri bir miktar bozulmaktadır. Bu nedenle kömürün tutuşmasını engelleyici daha düşük bir sıcaklıkta 325°C ile 350°C arasında yapılacak çözeltme işlemlerinin yüksek miktarda kükürt tutacağı ve kömürün toplam kükürtünün yaklaşık olarak %80 nin giderilebileceği belirlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

Leonard J.W., 1979, Coal Preparation, Soc. for Min. Met. and Exp., Inc., New York, USA.

Leonard J.W., 1991, Coal Preparation, Soc. for Min. Met. and Exp., Inc., Colorado, USA.

Tosun Y.I., 1995, Reduction of Sulfur dioxide Emissions By Solid Basic Filters After Coal Burning, 4th Int. Symp on Burning, 19-21 July, Bursa.

Tosun Y.I. ve Saruşık A., 1995, Soğuk Bağlama Tekniği- Katı Yakıtlarda Kükürtdioksit Tutma, 10. Ulusal Isı bilimi ve Tekniği Kongresi, G.Ü. Ankara.