

# SELEKTİF FLOKULASYON İLE LİNYİTLERİN PRİTİK KÜKÜRTTEN TEMİZLENMESİ

DESULPHURIZATION OF LIGNITES BY SELECTIVE  
FLOCCULATION

Mustafa TEFEK(')

## ÖZET

Bu çalışmada, selektif flokülasyon ile linyitlerden piriti uzaklaştırma olanağı incelenmiştir. Bu amaç ile, selüloz ksantatm flokülasyon etkisi test edilmiş ve çok ince pirit dağılımı içeren linyit için gerekli koşullar oluşturulmuştur.

Sonuçlar, selüloz ksantatm pirit üzerinde selektif flokülasyon etkisine sahip olduğunu ve piritin linyitlerden uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.

## ABSTRACT

In this study, the possibility of the removal of pyrite from lignites by selective flocculation was investigated. For this purpose, the flocculation effect of cellulose Xanthate has been tested and the conditions have been v/orked out for a particular lignite containing finely disseminated pyrite.

The results indicate definitely that cellulose xanthate produce selective flocculation effect on pyrite and the desulphurization of lignites can be achieved.

x Doç.Dr.Meslek Yüksekokulu Müdürü, Anadolu Üniversitesi,

BİLECİK.

## 1.GİRİŞ

Kömürler değişik oranlarda kükürt içerir. Kükürt oranı, taş kömüründe düşük olmasına rağmen, genç kömürlerde (lin-yit) , yükselme gösterir. Genelde, tüm kömürlerde kükürt, organik veya inorganik şekilde bulunur. Anorganik yapıda kükürdün büyük kısmı, pirit (FeSp) halinde görülür. Kömür-lerde pirit kristalleri, genelde 10-100 mikron arasında boyut dağılımı gösterir.

Hava kirliliği açısından, endüstride kullanılan kömür pirit kaynaklı kükürt içermemelidir. Bu nedenle kullanım öncesi kömürün piritten arındırılması gerekir. Bazı durumlarda arındırmanın gerçekleşmesi amacıyla, ince öğütme ile kömür-pirit serbestleşmesinin sağlanması zorunludur.

Kömürden piritin arındırılması, fiziksel, kimyasal ve biokimyasal yöntemler ile gerçekleştirilebilir (Brown,1962; Frank,1976; Ernest,1980; Silverman,1963; Tridade,1974). Fakat bu yöntemlerin çoğu, çok ince boyut dağılımını gösteren kömürlerde etkisiz kalmakta ve pahalı oluşları nedeniyle uygulama alanı bulamamaktadır. Genelde ince boyut dağılımı gösteren tüm sistemlerde, cevher zenginleştirme yöntemleri etkinlik gösterememektedir.

Bazı durumlarda, ince boyut dağılımı gösteren sistemlerde minerallerin ayırımı için, selektif flokülasyon yararlı bir yöntem olabilir. Selektif flokülasyon, minerallerin ayırımında yüzey kimyasını uygulayan bir tekniktir (Yarar,1970; Friend,1973). Bu yöntemle elde edilen bir çok ümit verici sonuçlar raporlarda belirtilmiştir (Tefek,1978; Attia,1974; Beavers,1951; Read,1976).

Bu çalışmada, kükürtlü linyitlerden piritin selektif flokülasyonla uzaklaştırılması konu edilmiştir. Bu amaçla, ince boyut dağılımı gösteren sistemden piritin selektif flokülasyonu için sodyum selüloz ksantat kullanılmıştır.

## 2.DENEY TEKNİĞİ VE MİNERALLER

### 2.1.Deneylerde İzlenen Yol

Elektroteknik ölçümler için pirit numunesi, laboratuvar tipi çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra titreşimli ve mikron değirmende öğütülmüştür. öğütülen piritin -3 mikronluk kısmı dekantasyonla elde edilerek elektroforetik ölçümler için kullanılmıştır. Hazırlanan -3 mikronluk kısım, istenen pH'da 15 dakika kondisyonlandıktan sonra mobilité ölçümü yapılmıştır. Mobilité, mikron/sn/volt/cm olarak ifade edilmiştir, ölçümler için dikdörtgen kesitli mikroelektroforez hücresi (Sefek,1978) kullanılmıştır.

Selüloz ksantatın flokülasyon özellikleri, türbidimetrik yöntem ile incelenmiştir. Verilen pH değerinde, 500 ml mineral süspansiyonu % 1 **katı** ölçüsünde hazırlanarak magnetik karıştırıcı ile 15 dakika şiddetle karıştırılmıştır. Nişasta eki yapıldığı durumlarda, karıştırma işlemi 1 dakika uzatılmıştır. Sonra selüloz ksantat eklenerek, 30 saniye daha devam eden karıştırmanın şiddeti azaltılmıştır. 1,5 dakika sonra karıştırma işlemi sona erdirilerek 3 dakika süreyle dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenme sonunda, süspansiyonun üst kısmından küçük bir örnek alınarak transmisyon yüzdesi bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür.

Linyitin selektif flokülasyonu için 100 gram numune 200 ppm tetra sodyum pirofosfat içeren 200 ml su (pH=10,2) ile karıştırılarak 38 mikron altına öğütülmüştür. Öğütme sonucu elde edilen süspansiyon 1 litrelik behere konmuş ve 200 ppm sodyum tetra pirofosfat içeren 700 ml su (pH=10,2) kullanarak katı oram. % 10'a düşürülmüştür. Mekanik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılan süspansiyona 15 dakika sonra nişasta eki yapılmış ve karıştırma işlemine son verilmiştir. Elde edilen ana süspansiyondan, ağız kapanabilen bir mezür (250 ml ) ile alınan süspansiyon numunesine 5 dakika vibrasyon uygulandıktan sonra, 10 ppm flokülant eki yapılmış ve mezür yavaşça başaşağı 10 kez döndürülmüştür.

Çöken kısım (artık) süspansiyondan (konsantre) dekantasyonla ayrılmıştır.

## 2.2.Minerailler

Deneylerde kullanılan mineral ve kömür numunelerinin çeşitleri, özellikleri ve numunelerin alındığı yerler Çizelge 1'de belirtilmiştir;

Mineral ve taşkömürü numuneleri kırma ve öğütme işlemlerinden geçirildikten sonra, -20 mikronluk kısımlar dekantasyonla elde edilerek deneylerde kullanılmıştır.

Çizelge 1. Mineral ve Kömür Numuneleri

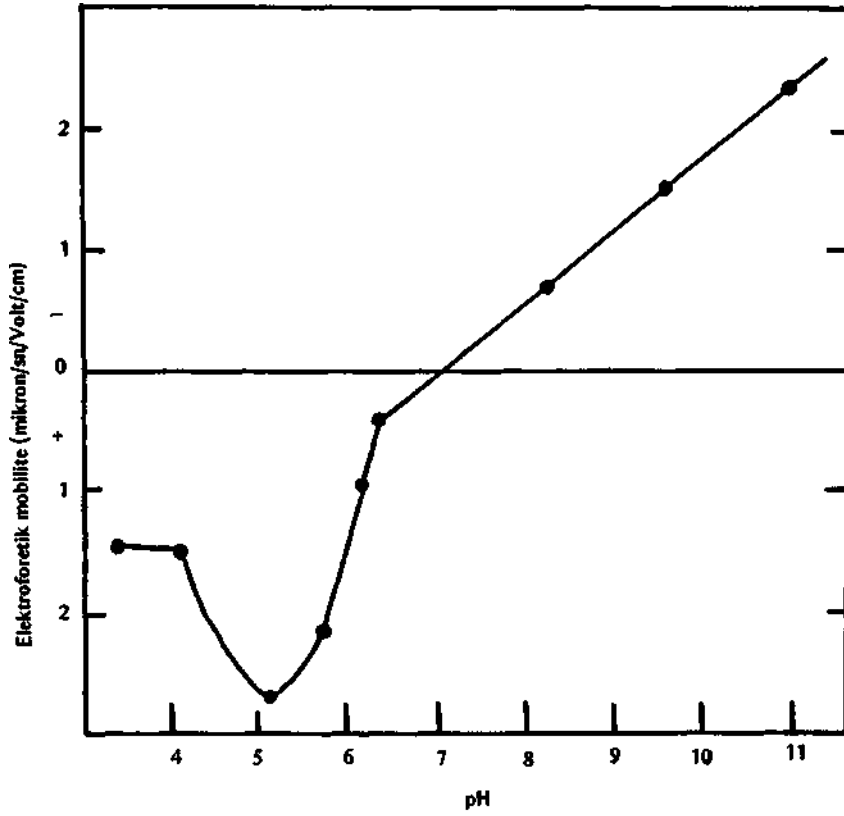
Mineral	Özellik	Yer
Pirit	Dipiramidal Kristal	Murgul
Kaolinit	Yıkanmış	Deresakarı-Bilecik
İllit	Yıkanmış	İnhisar-Söğüt
Taşkömürü		Üzülmez-Zonguldak
Taşkömürü(okside)	KMnO <sub>2</sub> ile okside edilmiş	Üzülmez-Zonguldak
Montmorillonit	Yıkanmış	Sarı cakaya-Eskişehir
Linyit	Yüksek kükürtlü	Çorak-Bolu

Yüksek oranda kükürt içeren linyit numunesinde piritin serbestleşmesi için ince öğütmenin gereği ön çalışmalar doğrultusunda belirlenmiştir. Kuru linyitin yapılan analizi; % 5,2 nem, % 18 kül, % 3,9 piritik kükürt, % 7,8 toplam kükürt ve 5700 Kcal/kg ortalama kalorifik değer göstermiştir. İnce öğütme işlemi Öncesi, linyit kırma ve kaba öğütme işlemleri ile 48 meş altına indirilmiştir.

Sodyum selüloz ksantat ve nişasta (mısır) çözeltileri laboratuvarında hazırlanmıştır. Tüm deneylerde damıtık su kullanılmış, pH ayarlara NaOH ve HCl ile yapılmıştır.

### 3. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Sulu ortamda, pirit elektroforetik mobilitesinin pH değerlerine göre değişimi Şekil 1'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, piritin elektriksel yalıtkanlık noktası (Iso electric point), pH-7 değerinde oluşmaktadır. Bu nokta üzerinde pirit yüzeyi negatif yük taşımakta ve pH artışına bağlı olarak negatif yük değeri de artış göstermektedir. Elektriksel yalıtkanlık noktası altında ise pirit yüzeyindeki yük işaret değiştirerek pozitif olmaktadır. Bu durum, literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içindedir (Ball, 1976).

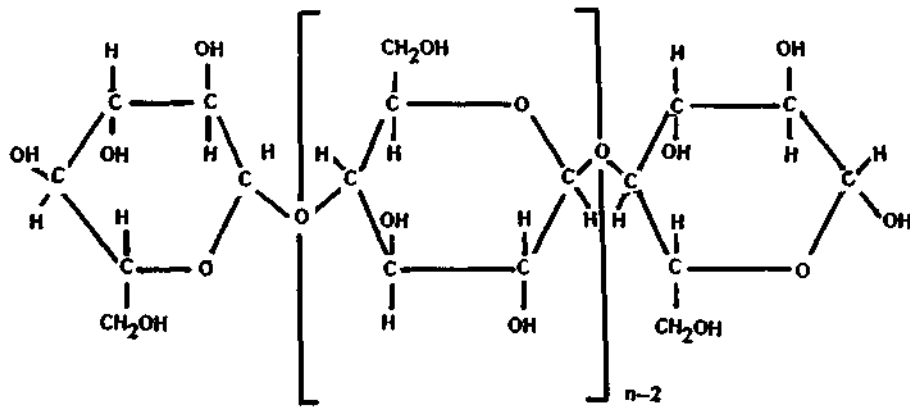


Şekil 1. Pirit elektroforetik mobilitesinin, pH değerlerine göre değişimi.

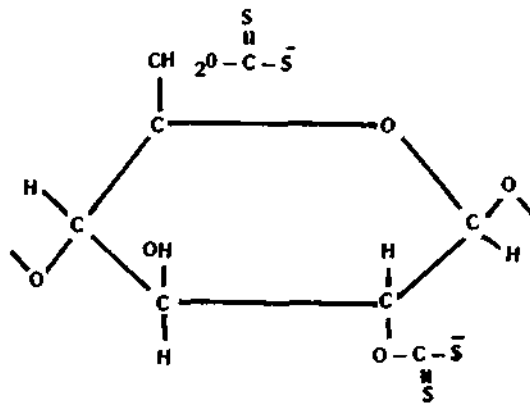
Pirit elektroforetik mobilitésinin, pH değerlerine göre değişim eğrisi genelde iki bölümde incelenebilir. Elektroforetik mobilitenin pozitif olduğu birinci bölümde, elektroforetik mobilite-pH değişimi doğrusal değildir. Bununla birlikte, elektroforetik mobilitenin negatif olduğu ikinci bölümde söz konusu değişim doğrusaldır. Bu durum, pirit yüzeyinin birinci bölümde sülfürlü yüzey (PeSp), ikinci bölümde ise bir oksit yüzeyi ( $Fe(OH)_2$ ) gibi davranmasından kaynaklanabilir.

Düşük moleküler ağırlıklı ksantatlar, kükürtlü ve kkrtlendirilmiş mineraller için selektif flotasyon kollektörleri olarak kullanılır. Bu selektivite, verici (donar) olarak kükürt içeren ksantatlann;  $Ca^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  gibi metal katyonları ve silika gibi anyonlar ile reaksiyona girmemesinden kaynaklanır. Bununla birlikte ksantatlann,  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  gibi geçiş (transition) metal katyonlarıyla suda çözünmeyen bileşikler oluşturduğu bilinmektedir (Attia,1974). Bu nedenle, selüloz gibi uzun zincirli polimerlere bağlandığında, ksantatlann selektif flokülant olarak davranacağı şüphesizdir. Bu amaçla hazırlanan selüloz ksantat, pirit için selektif flokülant olarak kullanılmıştır. şekil 2'de selüloz ksantatın yapısı görülmektedir.

Selüloz ksantatın, pirit, kömür, kaolinit, -montmorillonit ve illit süspansiyonları üzerindeki flokülasyon etkisi izelge 2'de verilmiştir. Grldğu gibi selüloz ksantat, kaolinit, montmorillonit ve illit süspansiyonları üzerinde flokülasyon etkinliği göstermemektedir. Bununla birlikte, pirit ve taşkömürü (okside olmamış) süspansiyonları için selüloz ksantat etkin bir flokülasyon özelliğine sahiptir. Hafif alkali ortamda (pH=7,4) kömür ve pirit yüzeyleri negatif yük taşımaktadır. Selüloz ksantat molekülleri negatif yüklü olmalarına rağmen, karşılıklı itişme yerine flokülasyon oluşması selüloz ksantatın pirit ve kömür yüzeyine spesifik olarak adsorbe olduğunu göstermektedir. Nişastanın varlığı selüloz ksantatın kömür yüzeyine adsorbe olmasını engelleyerek flokülasyonu olumsuz kılmaktadır. Bilindiği gibi nişasta kömür flotasyonunda bastırıcı reaktif olarak



Selüloz



Selüloz ksantat

Şekil 2. Selüloz ve selüloz ksantatın yapısı.

Çizelge 2. Selüloz Ksantatın Flokülasyon Özellikleri

İnorganik	Flokülant konsantrasyonu	İnorganik	pH	Trans linyon,
İ-solinit	1 ppm		10,2	0
	5 ppm		10,2	0
	10 ppm		10,2	0
İlilit	1 ppm		10,2	0
	5 ppm		10,2	0
	10 ppm		10,2	0
İlontmorillonit	1 ppm		10,2	0
	5 ppm		10,2	0
	10 ppm		10,2	0
Taşkömürü	1 ppm		7,4	28
	5 ppm		7,4	41
	10 ppm		7,4	76
	10 ppm	5 ppm	7,4	6
	10 ppm		10,2	18
	10 ppm	5 ppm	10,2	0
Taşkömürü (Okside)	10 ppm		10,2	6
	10 ppm		7,4	18
	10 ppm	5 ppm	10,2	0
Pirit	1 ppm		10,2	61
	5 ppm		10,2	83
	10 ppm		10,2	100
	10 ppm	5 ppm	10,2	100
	10 ppm		7,4	100



kullanılmaktadır. Bununla birlikte kömürün clisiöasyonu da selüloz ksantatm kömür süspansiyonları üzerindeki flokülasyon etkinliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Yüksek pH değerlerinde (pH=10,2) selüloz ksantat pirit için etkinliğini sürdürürken, kömür süspansiyonlarının flokülasyonunda yine etkisiz kalmaktadır. Bu durum oksidasyon sonucunda veya yüksek pH değerlerinde, kömür doğal yüzebirliğinde oluşan azalmadan kaynaklanabilir (Brown,1962; Prank,1976). Okside kömür süspansiyonlarında selüloz ksantatm flokülasyon etkinliğini yitirmesi, okside yüzeylere sahip olan linyitlerde piritin selektif flokülasyonu açısından ümit vericidir.

Selüloz ksantat kullanarak, linyitlerden piritin selektif flokülasyonla uzaklaştırılması, aşağıda belirtilen nedenlere bağlı olarak uygun bir sistem oluşturmaktadır:

a- Yüksek pH değerinde (pH=10,2), linyitin içerdiği tüm mineraller negatif yük taşır. Bu nedenle karşılıklı küme oluşturma olasılığı azalır (Brown,1962; Prank,1976; Tefek, 1978).

b- Yüksek pH, .oksidasyon ve nişasta, kömür için bastırıcı rol oynamaktadırlar. Bastırıcıların varlığında selüloz ksantat kömür için flokülasyon etkinliğini yitirmektedir. Bununla birlikte, selüloz ksantat pirit için etkin bir flokülanttır.

c- Yüksek mineral yoğunluğu nedeniyle pirit flokülülleri, diğer minerallere kıyasla daha hızlı çökerler.

Linyit numunesi üzerinde yapılan flokülasyon çalışmalarının sonuçları, Çizelge 3'de verilmiştir. Sadece flokülant kullanımında selektivite elde edilmemiştir (Test 1). Selektiviteyi artırma amacıyla, nişasta (Test 2) ile tetra sodyum pirofosfatın (Test 3) ayrı ayrı ve birlikte kullanımı incelenmiştir. İzleneceği gibi, nişasta ve tetra sodyum pirofosfatın birlikte kullanımı ayırımı olumlu yönde etkilemektedir (Test 4). Bilindiği gibi tetra sodyum pirofosfat kil ve oksit mineralleri için kullanılan, süspansiyon dengesini artırıcı (dağıtıcı) bir reaktiftir. Buna rağmen ön çalışmalar şlam kaplamanın önlenmesi ve etkin bir süspansiyon dengesi eldesi için mekanik karıştırma yerine

Çizelge 3. Linyitten Piritin Selektif Flokülasyonu

Test No	Ürünler	Ağırlık, %	Pirit,	Pirit dağılımı
1	Konsantre	49	3,81	48
	Artık	51	4,00	52
2 N=5 ppm	Konsantre	82	3,6	76
	Artık	18	5,2	24
3 TSP=200 ppm	Konsantre	78	3,3	66
	Artık	22	6,0	34
4 N=5 ppm TSP=»200 ppm	Konsantre	76	2,5	45
	Artık	24	8,3	55
5 N=5 ppm TSP=200 ppm	Konsantre	65,7	1,35	6
	Ana artık	24	8,3	55
	İki temizleme artığı	10,3	16,0	39

Tüm testler, pH=10,2'de ve 10 ppm flokülant kullanarak yapılmıştır.

(N=Nişasta, TSP=Tetra Sodyum pirofosfat)

vibrasyon uygulanmasının zorunlu olduğunu göstermiştir.

Piritin istenilen seviyeye düşürülmesi için konsantrenin temizlenmesi gerekmektedir. İki temizleme sonucunda pirit, % 1,35'e kadar düşürülmüştür. Bu durum, selektif flokülasyonun, linyitlerin piritten arındırılmasında ümit verici bir yöntem olarak görülmesi açısından sevindiricidir.

Sonuçlar, konsantre ağırlığının düşük olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, konsantre ağırlığını artırma konusunda yapılacak olan çalışmaların olumlu sonuç vereceği ümit edilmektedir.

Normal cevher zenginleştirme işlemlerinin uygulanması olanaksız görülen çok ince taneli (-38 mikron) linyit süspansiyonlarından piritin selektif flokülasyonla uzaklaştırılması, selektif flokülasyonun cevher zenginleştirme açısından önemini açıkça ortaya koymaktadır.

#### 4.SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, aşağıda belirtilmiştir:

1- Piritin elektriksel yalıtkanlık noktası pH=7 değerinde oluşur.

2- Selüloz ksantat pirit için etkili bir flokülanttır.

3- Selüloz ksantat, okside olmamış kömür üzerinde flokülasyon özelliği göstermesine rağmen, flokülasyon etkinliğini; kömürün oksidasyonu sonucunda yüksek pH değerlerinde ve nişastanın varlığında yitirmektedir.

4- Kaolinit, illit ve montmorillonit süspansiyonları için selüloz ksantat flokülasyon etkinliğine sahip değildir.

5- Selüloz ksantatın selektif flokülant olarak kullanılmasıyla, piritin linyitlerden uzaklaştırılması olası görülmektedir.

- Attia Y.A.I., 1974;  
Selective flocculation of copper minerals.  
Ph.D.Thesis, Univ.of London
- Ball. B. and Rickard R.S., 1976;  
Flotation, Soc. Mining Engrn., p.458
- Beavers A.H.and Marshall C.E., 1951;  
Proc.Soil.Sei.Soc.Am., Vol.15, p.142, 1950
- Brown D.J., 1962;  
Froth flotation, Soc.Mining Engrng., p.518
- Ernest A.D. et al, 1980;  
Mining Engrng. Vol.32, No.8, p.1215
- Frank F.A., 1976;  
Flotation, Soc.Mining Engrn., p.1235
- Friend I.P. and Kitchener J.A., 1973;  
Chem.Engrng.Sci., Vol.28, p.1071
- Read A.D. and Hollick C.T., 1976;  
Minerals Sei.Eng., Vol.8, No.3, p.202
- Silverman. M.P. et al., 1963;  
Fuel. Vol.42 p.113
- Tefek, M., 1978;  
Studies of the processing of ferruginous bauxite  
Ph.D.Thesis, Univ.of Wales, Cardiff
- Tridade S.O. et al., 1974;  
Fuel, Vol.53, p.178
- Yarar B. and Kitchener J.A., 1970;  
Trans.Instn.Min.Metall.Sect, C.Vol.79 »p.23