

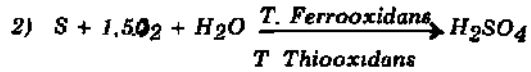
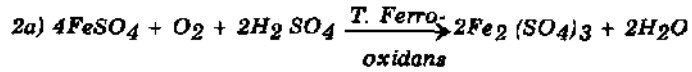
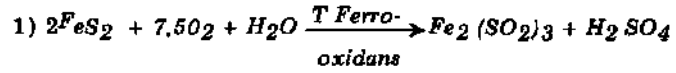
ÇEŞİTLİ KÖMÜR TÜRLERİNİN PİRİTİK SÜLFÜRDEN BİYOLOJİK OLARAK TEMİZLENMESİ

Stoyan N. GROUDEV(*t - Çeviri: Ahmet DEMİROCLU<**>

ÖZET

Kömürlerdeki piritik kükürtün biyolojik yollarla giderilmesi pekçok araştırmacı için araştırma konusu olmuş ve Thiobacillus Ferrooxidans ya da Thiobacillus Thiooxidans türü bakterilerle bu işin olanaklı olabileceği ortaya konmuştur.

Bu bakterilerin reaksiyona iştirakleri aşağıdaki şekilde tahmin edilmektedir.



Bazı araştırmacılara göre pirit ve hava ile temas etmiş kömürlerin yüzey özellikleri *T. Ferrooxidans* türü bakterilerle leaching esansında değişmekte ve bu özellikleri konvansiyonel flotasyon yolu ile ayırışmalarını kolaylatmaktadır.

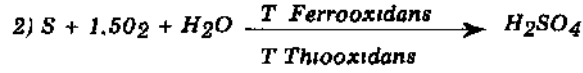
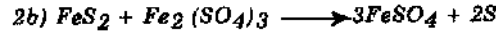
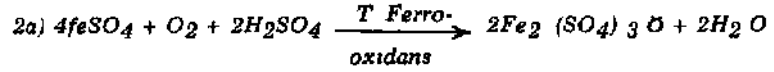
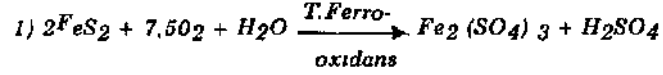
Ancak bu Özelliğin endüstriye uygulanmasında bazı sorunların çözümü gerekmektedir. Bildiri, bu sorunların çözümünde yazan tarafından yapılmış bir kısım deneysel bilgileri açıklığa kavuşturmaktadır.

* Mineral Proses Şubesi, Yüksek Maden ve Jeoloji Ens. Sofya / BULGARİSTAN

** Maden Y. Mühendisi, EKİ Mües. Müdürlüğü, ZONGULDAK

SUMMARY

Biological removal of the Pyritic sulfur from the coals has been subject of research for many investigators. It has been shown that the bacterium *Thiobacillus Ferrooxidans* or *Thiobacillus Thiooxidans* oxidizes the pyrite. The chemical reaction of the oxidation of pyrite by the said bacteriums have been thought as following



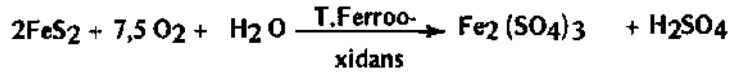
According to some investigators the surface properties of pyrite and weathered coal were changed during the leaching by *T. Ferrooxidans* that the separation of pyrite from coal by conventional flotation technique was considerably increased.

However some problems have to be solved to apply this technique to the industry. This paper deals with these problems and shows the result of some research works carried out by the author.

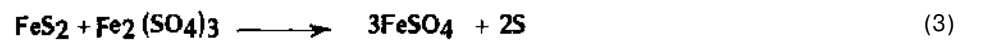
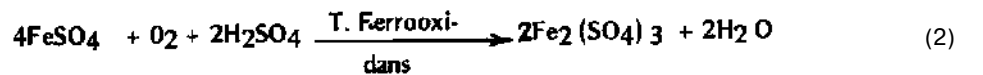
1- GİRİŞ

Kömürün biyolojik yollarla kükürt'ten arındırılması pekçok araştırmacı tarafından araştırılmış olup, bu araştırmaların hemen hepsi pritik kükürdün giderilmesi yönünde olmuştur. (1-13). Pekçok kömür çeşitinde ki kükürt varlığı pritik kükürt şeklindedir. Bu kükürtlerin giderilmesi kömürdeki piritin kemolitotropik bakteri olan *Thiobacillus Ferrooxidans*'larla oksidasyonuna dayanır. *Thiobacillus Ferrooxidans*'ların iki ayrı yolla piriti okside ettiği ileri sürülmektedir.

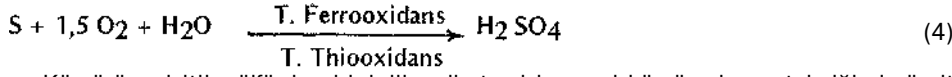
Birincisi doğrudan düzenek olup bu yöntemde kristal yapısındaki ferro ve sülfat atomlarının oksidasyonu için bakteri ile mineral partiküllerinin fiziki temasları gerekmektedir (reaksiyon 1).



ikincisi dolaylı düzenek olup bu yöntemde bakteriler Ferro iyonlarını ferri duruma okside etmek suretiyle (reaksiyon 2) piritin kimyasal reaksiyonu için gerekli ferri iyonları yeniden üretmiş olurlar (Reaksiyon 3).



Reaksiyon 3 sonunda oluşan elementer kükürt T. Ferrooxidans ve/veya T. Thiooxidans'lar tarafından okside olurlar (Reaksiyon 4).



Kömürün piritik sülfürden biyolojik yolla temizlenmesi kömür yıkama tekniğinde ümit verici yöntem olarak görülmektedir (6). Bununla birlikte bugüne dek ticari çapta tek proses olarak Capes ve arkadaşlarının ki sayılabilir (5) Capes ve arkadaşlarına göre, Pirit ve hava ile temas etmiş kömürlerin yüzey özellikleri, T. Ferrooxidans'la Leaching sırasında o derece değişmektedir ki, pirit kömürden konvansiyonel flotasyon tekniği ile ayrışması önemli ölçüde artmaktadır. Kömürlerin biyolojik yolla kükürttten temizlenmesinin endüstriyel uygulaması, bir dereceye kadar olanaklı gözükmeyle birlikte, ancak çözümlenmesi gereken bazı önemli mikrobiyolojik sorunlar vardır; bunlar, bazı kömürlerin disülfirizasyonu sırasında bakteriyel engeller olduğu gibi T. Ferrooxidans'lar la kömür-pirit oksidasyonunda T. Thiooxidansların rolüdür (7,8,9). Bu bildiri bu sorunların açıklığa kavuşturulmasında bazı bilgileri içermektedir.

2- GEREÇ VE YÖNTEM

Test çalışmalarında iki tür T. Ferrooxidans ile bir tür T. Thiooxidans kullanılmıştır. (Tablo.1). Ferrobasilli bakterilerin bu iki türü, oksitleyici faaliyet yönünden çeşitli kültür maddelerine (test maddesi) karşı oldukça farklılık gösterirler. Fakat değişik organik bileşiklere karşı ise duyarlılıkları birbirlerine yakındır. T. Thiooxidansların T-4 türü aktif bir kükürt oksitleyicidir. Enerji kaynağı olarak, T. Ferrooxidanslar için Fe⁺² (9 g/l), ve T. Thiooxidanslar için ise S⁰ (10 g/l) kullanmak yoluyla her iki tür 9K ortamında korunmuşlardır. Ferrobasilli'lerin test kültür maddesi bu çalışmalarda numune olarak kullanılan kömüre ya da bu kömürlerden elde edilen saf pirit örneklerine uyarlanmışlardır. Uyarlanma işlemi kömür ve pirit şlamı üzerinde birbirini izleyen gezdirmelerle gerçekleştirilmiştir (9K eriyiğinde hamur yoğunluğu % 20). T. Thiooxidansların adaptasyonu, 10 g/l S⁰ ve 9 g/l Fe⁺³ ilaveli sulu kömürler üzerindeki gezdirmelerle gerçekleştirilmiştir. Kömür piritlerini kimyasal yolla okside etmek için demir iyonları gerekmiştir. Ferrobasilli'nin adaptasyonundan amaç onların piritte karşı oksitleyici etkisini artırmak ve kömürde var olan ancak disülfirizasyon sırasında çözülen organik bileşikler tarafından yok edilmelerini önlemektedir (7,9). T. Thiooxidansların uyarlanmasından amaç ise onların organik bileşikler tarafından pasifize edilmelerini önlemektir.

TABLO ! - Test Çalışmalarında Kullanılan Thiobacillus Bakteri Cinsi İle İlgili Mikroorganizmalar

Mikroorganizma	Fe ⁺²	S ⁰
Kültür maddesinin oksidasyon oranı mg/1. hK*)		
T. Ferrooxidans V	286	4,40
T. Ferrooxidans M	224	2,11
T. Thiooxidans T-4	-	4,92

x Şişe çalkalama tekniği ile elde edilmiştir.

Test çalışmalarında Bulgaristan'ın değişik kömür yataklarından elde edilen kömür örnekleri kullanılmıştır. Örnekler 37 mikrona kadar öğütülmüştür. Kükürt miktarları Tablo 2'de gösterilmiştir.

TABLO. 2- Kömür Numunelerindeki Kükürt Miktarı

Kömür	Piritik S.	Sülfatik S.	Organik S.	Toplam S.
Kömür numunelerinde kükürt miktarı % olarak.				
Lignitous coal:				
East Marksa	2.71	2.97	0.12	5.80
West Maritsa	3.74	0.24	3.52	7.50
Kiustendil	1.87	0.28	1.82	3.97
Cutina	0.74	0.00	1.02	1.76
Stanintsi	1.63	0.05	1.13	2.81
Choukourovo	0.84	0.00	1.02	1.86
Aldomirovtsi	1.18	0.00	0.86	2.04
Belibreg	1.37	0.01	1.36	2.74
Brown coal:				
Bobovdol	2.51	1.42	0.12	4.05
Pyrin	1.19	0.15	2.40	3.74
Bourgas — Black Sea	2.13	0.03	1.53	3.69
Nikolaevo	2.40	0.00	1.29	3.69
Black coal:				
Balkan — Sliven	3.02	0.01	0.82	3.85
Slivnitsa	4.17	1.07	0.17	5.41
Touden	8.44	0.12	4.02	12.58
Gorno Ozirovo	3.07	0.01	1.67	4.75
Anthracite				
Draganitsa	1.41	0.00	0.88	2.29
Svege	0.17	0.00	0.59	0.76

Piritik sülfürün giderilmesi, 300 ml'lik erlenmayer şişelerinde yapılmıştır. Şişelere 85 ml. demirsiz 9K eriyiği ile 10 g. öğütülmüş kömür ve önceden test maddesine ya da pirit numunesine dönüştürülen ya da Fe+2 üzerinde yerleştirilen 2×10^8 Cell/ml'lik T. Ferrooxidans içeren süspansiyondan 5 ml. konmuştur. Bazı testlerde, demirsiz 9K eriyiği yerine aynı hacimde 2×10^8 cell/ml. lik T. Thiooxidans içeren 5 ml. yıkanmış hücre süspansiyonu kullanılmıştır.

Sulu kömürün başlangıçtaki ph değeri sülfirik asit yardımı ile 1.7'ye ayarlanmıştır. Şişelerde kültür üretimi karanlıkta 35° C sıcaklıkta ve şişeleri dakikada 160 kez çift taraflı sarsmak çalkalamak ve % 0,2 CO² içeren hava ile havalandırmak yolu ile gerçekleştirilmiştir (16). Buharlaşma yolu ile oluşan su kayıpları damıtık su eklenmesi ile giderilmiştir. Steril şişelere aşı maddesi yerine % 2 thymol içeren 5 ml. metanol eklenmiştir.

Yukarıdaki teknik, test çalışmalarında değişik kömürlerden elde edilen pirit örneklerinin biyolojik oksidasyonlarının saptanmasında kullanılmıştır. Bu testlerde, 37 mikrona kadar öğütülmüş 5 gr. pirit örneği kültür maddesi olarak kullanılmıştır.

Kömürün disülfürizasyonu gibi piritin oksidasyonu da periyodik olarak kalorimetrik O—phenanthrolin yöntemi ile, toplam eriyik demir konsantrasyonunun ve Baryum sülfat bulanıklılık prosesinin modifikasyon yöntemi ile de sülfat konsantrasyonunun saptanması yolu ile izlenmiştir (8). En küçük kareler yöntemi ile de çizilen ve zamanın bir fonksiyonu olarak eriyik demir konsantrasyonunu temsil eden grafiğin lineer kısmından piritin max. oksidasyon oranı tahmin edilmiştir.

3- SONUÇ VE TARTIŞMA

Saf pirit örneklerinin T. ferrooxidanslar ile bakteriye! oksidasyona karşı dirençleri birbirlerinden farklı olmuştur (Tablo 3). Pek çok durumda leaching sonunda, solisyonun pH değeri yaklaşık 1.0 dolayına düşmüş ve artık katı madde ağırlığı daima 0,5 gr. altına inmiştir. Bu artık katı madde analizi şunu göstermiştir ki piritik demirin % 99'u liç sırasında çözülmüştür. Şişelerin bazılarında yalnızca piritlerin tamamına yakını erimiştir. Bazı durumlarda bakterinin eritilecek pirit örneğine ilk uyarlanması ile oksidasyon oranı artmıştır.

TABLO 3- Çeşitli Kömürlerden Elde Edilen Saf Piritlerin Biyolojik Oksidasyonu

Numune Piritin Kömür Kaynağı	T. Ferrooxidans V		T. Ferrooxidans M	
	Uyarlanamayan	Uyarlanan	Uyarlanamayan	Uyarlanan
	Saf pirit numunesine göre			
	Max. pirit oksidasyon nisbeti. Mg/1.hr.			
Doğumaritsa	14	14	5	9
Batımaritsa	14	19	7	12
Kiustendil	37	38	21	23
Cutina	23	23	12	12
Stanintsi	23	21	8	7
Chonkourovo	12	18	10	14
Aldomirovtsi	12	12	5	5
Belibreg	17	21	9	9
Bobovdol	41	44	21	32
Pyrin	57	55	32	35
Bourges — Karadeniz	23	27	17	17
Nikolaevo	21	21	23	21
Balkan — Sliven	30	30	32	33
Slivnitsa	38	45	23	41
Touden	27	27	21	21
Gorno Ozirovo	9	9	7	7
Draganitsa	17	18	17	17
Svoqe	29	31	11	23

Piritin kömürle karışık olması durumunda oksidasyon oranı saf piritte göre oldukça düşmekte ve birbirine göre farklılıklar göstermektedir. Kömürün disülfürizasyonunda en iyi sonuç kömür maddesine dönüştürülen hücreler yolu ile elde edilmiştir (Tablo 4). Böyle durumlarda disülfürizasyonunun derecesi kömür maddesinin miktarı ile sınırlanmıştır. Kömürün kömür maddesine dönüştürülmüş hücrelerle disülfürizasyon oran ve

TABLO. 4— Thiobacillus Ferrooxidans V'lerin Ön Uyarlanmalarının Kömürünün Disülfürizasyonu Üzerindeki Etkileri

Kömür Çeşitleri	Thiobacillus Ferrooxidans V			
	Leach prosesine bağımlı tutulacak kömür örneğine uyarlanmış		Fe+2 iyonları içeren; yani kömür ya da saf pirit edilmemiş	
	Temizlenen piritik sülfür miktarı			
	%	Gün Sayısı	%	Gün Sayısı
Doğumarıtsa	50	61	35	55
Batımarıtsa	48	64	35	57
Kiustendil	59	18	41	15
Cutina	54	12	37	9
Satnınsî	53	17	39	23
Cheukourovo	53	17	39	14
Aldomirovtsi	55	32	41	28
Belibreg	59	28	43	23
Bobevdol	59	30	44	26
Pyrin	57	18	44	16
Bourgas - Karadeniz	57	25	42	21
Nikolaevo	61	44	44	33
Balkan — Sliven	71	41	46	32
Slivnitsa	79	48	50	39
Touden	71	114	47	91
Gorno Ozirovo	77	118	50	94
Draganitsa	79	22	52	18
Svoqe	85	64 (saat)	60	56 (saat)

derecesi daha düşük olmuştur. Saf piritte dönüşmüş olan hücreler, kömüre dönüşmüş olan hücrelere göre piritik sülfürü daha hızlı oranda eritmişler fakat kükürtü giderme dereceleri dönüştürülemeyen hücrelerde aynı olmuştur. Steril kontrollarda en son pratik kükürt giderimi daima % 3'ten az olmuştur.

Bu şişelerde çeşitli kömürlerin kükürtten temizlenmeye yatkınlığı antrasit, taşkömürü, iyi kalite linyit, düşük kalite linyit sırasını izlemiş ancak bu yatkınlık ile saf piritin bakterilerle oksitlenmesine karşı eğilimi arasında bir ilgi saptanamamıştır.

Bütün bu bilgiler şunu göstermektedir ki bazı faktörler, belki de kömürde bulunan ve disülfürizasyon sırasında çözülen kimyasal bir bileşik, bakterileri önlemektedir. Nitekim

Rossi ve Solis (7) Ruhr kömürleri üzerinde yaptıkları disülfürizasyon çalışmalarına böyle bir faktörün varlığını ileri sürmüşlerdir. T. Thiooxidans türü kömürdeki piritleri okside edememişlerdir. Bu türün eklenmesi ile T. Ferrooksidans V tarafından oluşturulan disülfürizasyon derecesi yavaşlamış fakat T. Ferrooksidansların başka bir türü (tür M\ (Tablo 5) ile gerçekleşen disülfürizasyon oranı ise artmıştır. Bu bulgular ferrobasillerinin iki türünün farklı kükürt oksitleme aktiviteleri hakkındaki bilgilerle uyum sağlamaktadır. Aktif bir kükürt oksitleyici olan T-4 Thiooksidans, piritin oksidasyonu sırasında oluşan elementer kükürdü oksitleme yolu ile T. Ferrooksidasyonlarının M türlerinin faaliyetlerine yardımcı olurlar, liç 'deki elementer kükürt x-ışınları difraksiyonu ve kütle spektrometre ile saptanırlar. Diğer yandan, T. Ferrooksidans V kültürlerinde T. Thiooksidansların zararlı etkileri, bunların oksijen CO₂ ve faydalı Fe iyonlarının tüketiminin iştiraklerinden ve minerallerin yüzeyine yapışmalarından ileri gelmektedir.

TABLO. 5— Kömürün Disülfürizasyonunda Mikroorganizma Birliği (Liç prosesine tabi olan kömürlere uyarlanan türler kullanılmıştır).

Kömür Cinsleri	Gün Sayısı	Temizlenen piritik kükürt miktarı % olarak			
		T. ferrooksidans V	T. Ferrooksidans V + T. thiooksidans	T.ferrooksidans M	T. Ferrooksidans M + T. thiooksidans
Doumaritsa	61	50	47	35	42
Batimaritsa	64	48	46	37	39
Kiustendil	18	59	51	37	52
Bobovdol	30	59	55	46 *	47
Pyrin	18	57	50	37	47
Bourgas — Karadeniz	25	57	48	44	48
Slivnitsa	48	79	79	66	69
Svoqe	64 (saat)	85	51	63	57

Liç artıklarının analizinde, deneylerde organik kükürtün azda olsa (% 0,1 0,2) arttığı görülmüştür. Bu durum belki de inorganik kükürtün miktar olarak artmış olan bakteriler yolu ile organik kükürte dönüşmesinden ileri gelmektedir. Kömürdeki organik kükürt T. Ferrooksidasyonlar dışında yalnızca ve o da kısmen mikro-organizmalarla giderilebilir (13,17).

KAYNAKLAR

1. Zarubina, Z., Lyalikova, M. and Shmuk, E. 1959. Investigations of microbiological oxidation of coal pyrite. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel, Tekh. Nauk Met. i Toplivo*, 1: 117 — 119.
2. Silverman, M., Rogoff, M. and Wender, I. 1963. Removal of pyritic sulfur from coal by bacterial action. *Fuel*, 42: 113 — 124.
3. Lorenz, W. and Tarpley, E. 1963. Oxidation of coal mine pyrites. United States Bureau of Mines, Report of Investigation 6247, 13 pp.
4. Clark, C. 1966. Oxidation of coal mines pyrite. *Journal of Sanitary Engineering, Divisio of the American Society of Chemical Engineers*, 92; 127 — 145.
5. Capes, C, McIhinnay, A., Sinanni, A. and Pudington, I. 1973. Bacterial oxidation in upgrading pyritic coals. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, 66: 88 — 91.
6. Volsicky, Z., Puncmanova, J., Hosek, V. and Spacek, F. 1976. Bacterial leaching of finely intergrown sulphur in coal: method and features. 7th International Coal Preparation Congress, Sydney, Australia.
7. Rossi, G. and Salis, E. 1977. The microbial desulphunzation of coal: some results on the effect of the percentage of solids in the pulp. Joint Meeting: Possibilities for Large Scale Microbial Leaching Process, UMIST, Manchester.
8. Dugan, P. and Apel, W. 1978. Microbiological desulphunzation of coal. In: L. Murr, A. Torma and J. Brierley (Eds.), *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, Academic Press, New York, pp. 223 — 250.
9. Groudev, S. and Genchev, F. 1979. Microbial coal desulphunzation; effect of the cell adaptati-on and mixed cultures. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 32: 353 — 355.
10. Olsen, T., Ashman, P., Torma, A. and Murr, L. 1979. Desulfurization of coal by *Thiobacillus ferrooxidans*. 4th International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Canberra, Australia.
11. Chandra, D., Roy, P., Mishra, A., Chakrabarti, J., Prased, N. and Chaudhuri, S. 1980. Removal of sulphur from coal by *Thiobacillus ferrooxidans* and by mixed acidophilic bacteria present in coal. *Fuel*, 59: 249 — 252.
12. Jilek, R. and Beranova, E. 1980. Some experiences with bacterial leaching of brown coal. International Conference: Use of Microorganisms in Hydrometallurgy, Pecs, Hungary.
13. Groudev, S., Genchev, F. and Groudeva, V. 1981. Coal desulphunzation by means of pure and mixed microbial cultures. 15th Traditional Scientific Conference on Mineral Processing: Actual State and Imperative Future Development of Mineral Processing Technology, Institute of Mmaral Processing and Utilization, Krakow, Poland.
14. Silverman, M. 1967. Mechanism of bacterial pyrite oxidation. *Journal of Bacteriology*, 94: 1046 — 1051.
15. Silverman, M. and Lundgren, D. 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*, 77, 642 — 647.
16. Torma, A., Waiden, C, Duncan, D. and Branion, R. 1972. The effect of carbon dioxide and particle surface area on the microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate. *Biotechnology and bioengineering*, 14, 777 — 786.
17. Chandra, D., Roy, P., Mishra, A., Chakrabarti, J. and Sengupta, B. 1976. Microbial removal of organic sulphur from coal. *Fuel*, 58: 549 — 550.