

Makale Gönderim Tarihi: 02.02.2019

Yayına Kabul Tarihi: 16.03.2019

## Zonguldak-Karadon Kömüründen Liç Yöntemi İle Ultra Temiz Kömür Üretimi

*Production Of Ultra Clean Coal From Zonguldak-Karadon Coal With Leaching Method*

Hasan Hacıfazlıoğlu<sup>1</sup>, Ayda Dikici<sup>1</sup> (\*)

<sup>1</sup> İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü

Sorumlu yazar: [aydadikici@gmail.com](mailto:aydadikici@gmail.com)

### Özet

Zonguldak kömür havzasında üretilen ortalama %50 küllü tüvenan kömürden, jig ve ağır ortam gibi fiziksel zenginleştirme yöntemleriyle %7-8 küllü temiz kömürler üretilebilmektedir. Ancak, %7'den daha düşük kül içeriğine sahip kömürlerin üretimi için önce kömürün mikronize boyuta öğütülmesi ardından çeşitli asitlerle liç işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu çalışmada, Zonguldak kömüründen ultra temiz kömür üretimi için HF, HCL, HNO<sub>3</sub> ve organik bir asit olan Sitrik asit ile ayrı ayrı liç deneyleri yapılmıştır. Liç işleminde asit tipinin, tane boyutunun, sıcaklığın ve liç süresinin etkisi araştırılmıştır. HF ile yapılan liç işlemi sonucunda, %8.84 küllü Zonguldak kömüründen %0.82 küllü ultra temiz kömürün üretilebileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Ultra Temiz Kömür, Liç, Sitrik Asit, İş İndeksi, HGI

### Abstract

From run-of-mine coal with an average ash of 50% being produced at Zonguldak coal basin, clean coal with 7% ash can be produced through physical enrichment methods such as jig and heavy media. But for the production of coal with ash content of lower than 7-8%, it is required for the coal to be first grinded and then subjected to leaching with various acids. In this study, chemical leaching tests were performed with aqueous HF, HCL, HNO<sub>3</sub> and citric acid in order to produce ultra clean coal from Zonguldak bituminous coal. The effects of type of chemical, grain size, temperature and leaching time in the leaching process were searched. It was observed that ultra clean coal with 0.82% ash could

**Keywords:** Ultra Clean Coal, Leaching, Citric Acid, Work Index, HGI

## 1. Giriş

Ultra temiz kömür, %'den daha az kül (mineral madde) içeren kömürlere denir. Ultra temiz kömürü elde etmenin yegane yöntemi asitlerle veya bazlarla yapılan liç yöntemidir. Bitümlü kömürler bünyelerinde genelde %3-7 oranlarında mineral madde içerirler. Bu mineral maddelerin fiziksel yöntemlerle giderilemeyeceği, sadece kimyasal yöntemler ile giderilebileceği pek çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Kumar and Gupta, 1997; Steel and Patrick, 2003; Gulen et al.,2013).

Liç işlemi meşakkatli, tehlikeli ve maliyetli bir işlemdir. Kömürün çok ince boyutlara kadar öğütülmesi ve ardından çeşitli kimyasallar ile muamele edilmesini gerektirir. Bu bakımdan, ultra temiz kömürün yakıt olarak kullanılması ekonomik açıdan pek mümkün görülmemektedir. Ayrıca, liç işlemi sonunda kömürün yapısında bozulmalar meydana gelmekte, karbon ve hidrojen oranları azaldığı için kalorifik değer önemli ölçüde düşmektedir. Rubiera et al.,(2003) HF ve HNO<sub>3</sub> asitlerini kullanarak yaptıkları liç çalışmasında, %6.2 küllü kömürden %0.3 küllü ultra temiz kömür üretmişler, ancak diğer taraftan kömürün kalorifik değeri 7761 kcal/kg'dan 6705 kcal/kg'a düşmüştür. Aynı çalışmada, ultra temiz kömür üretimi sonucunda, kömürdeki uçucu madde, oksijen ve azot içerikleri de artmıştır. Benzer sonuçlar, Yılmaz (2004) tarafından yapılan HF ve HNO<sub>3</sub>'lü liç çalışmasından da elde edilmiş olup, kül %8.63'den %0.42'ye düşerken, kalorifik değer de 7676 kcal/kg'dan 6776 kcal/kg'a düşmüştür. Aynı çalışmada, karbon %80.93'den %71.90'a; hidrojen içeriği ise %4.48'den %3.72'ye düşmüştür.

Yukarıdaki literatür verilerinden de görülebileceği üzere, elde edilen kömürün kalorifik değeri açısından ultra temiz kömürün kullanımı yakıt olarak avantajlı görülmemektedir. Ancak, ultra temiz kömürün düşük kül içeriği nedeniyle gaz türbini pervanelerine zarar vermediği ve gaz türbinlerinde gaz yerine yakıt olarak kullanılabilmesi belirtilmektedir (Brooks et al.,2000). Günümüzde ultra temiz kömürün üretilme amacı yakıttan ziyade teknolojik amaçlar içindir. Ultra temiz kömürden; aromatik kimyasallar, elektrot/karbon anodu, aktif karbon ve karbon nanotüpleri (CNTs) üretilmektedir (Solano vd. 2000; Rubiera et al.,2003; Dash et al., 2014). Tarihte ultra temiz kömür üretimi ilk kez Almanlar tarafından yapılmış olup, II. dünya savaşından önce alüminyum endüstrisi için karbon elektrot üretimi amacıyla ultra temiz kömür üreten bir kaç tesis kurulmuştur. Bu tesislerde, HF kullanılarak yılda 70 bin ton ultra temiz kömür üretilmiştir. II. dünya savaşından sonra, daha verimli olması nedeniyle petrokoktan (petrol rafinerisi yan ürünü) karbon elektrodu üretimini tercih edilmiştir (Steel et al.,2001).

Gelecekte ileri teknolojinin hammaddesi olacak olan ultra temiz kömürün ülkemiz kömürleri ile üretilip üretilmeyeceği üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu bakımdan bu çalışmada, Zonguldak kömüründen ultra temiz kömür üretimi için çeşitli asitlerle liç deneyleri yürütülmüştür. Liç işleminde kullanılan asit tipleri genellikle güçlü inorganik asitler olup, kontrol altına alınmazsa çevreye önemli ölçüde zarar verebilmektedir. Bu bakımdan bu çalışmada bir ilk olarak, organik ve çevre dostu bir asit olan ve halk arasında "limon tuzu" olarak bilinen sitrik asit ile bir dizi liç çalışması yürütülmüştür.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Kömür Numunesinin Özellikleri

Kömür numunesi Zonguldak Karadon bölgesinde faaliyet gösteren bir yeraltı ocağından alınmıştır. Düşük küllü ve düşük nemli olan kömür numunesi, kırıcıdan geçirildikten sonra 105 0C'lik etüvde 4 saat kurutulmuş ve daha sonra bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütülmüş

numune ile ASTM standartlarına (Speight, 2004) göre yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Yapılan mineralojik incelemeler sonucunda, kömürün içeriğinde bulunan külün çoğunlukla kuvars ve kil minerallerinden oluştuğu tespit edilmiş, XRF spektrometresi ile SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri sırasıyla %3.70, %2.51 ve %1.02 bulunmuştur. Kömür numunesinde, külü oluşturan ana bileşiklerin %90'dan fazlası SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriklerinden ileri gelmiştir.

Çizelge 1. Kömür numunesinin kimyasal analizi

Analiz	İçerik
Kül	%8.84
Uçucu Madde	%28.8
Sabit Karbon	%62.36
Toplam Kükürt	%0.73
Brüt Kalori	7802 kcal/kg
C	%81,6
H	%5.26
N	%1.28

## 2.2. Deneylerde İzlenen Yöntem

Liç deneyleri, 500 ml hacimli kapaklı cam reaktörde ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Karıştırma ve ısıtma işlemi manyetik hotplate üzerinde yapılmıştır. -212 µm tane boyutuna öğütülmüş olan kömür numunesinden her deneyde 20 gr kullanılmış ve toplam solüsyon hacmi 200 ml olacak şekilde saf su ve asit ilave edilmiştir. Önce, analitik saflıktaki çeşitli asitlerin (HF, HCL, HNO<sub>3</sub> and Sitrik Asit) sabit sıcaklıktaki (20 °C) ve sabit liç süresindeki (120 dk) kül giderme başarıları test edilmiştir. Saf su ile oluşturulan liç pülpündeki asit konsantrasyonları %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm deneylerde karıştırma hızı 200 dev./dk'dır. Daha sonraki deneylerde, en düşük küllü ürünü veren asit tipi ile çeşitli tane boyutlarında (-212 µm ve -63 µm), çeşitli sıcaklıklarda (20, 40, 60, 800C) ve çeşitli liç sürelerinde (60, 120, 180 ve 240 dk) deneyler yürütülmüştür. Deneyler sonunda elde edilen katı-sıvı karışımı pülp, önce bir filtre kağıdından süzülüş, kağıt üstünde kalan ürün yıkandıktan sonra 105 °C'lik etüvde 12 saat kurutulmuş ve ASTM standartlarına göre kül analizleri yapılmıştır. Kül giderim değerleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Kül giderimi (\%)} = (\text{Besleme Malı Külü, \%} - \text{Ürün Külü\%}) \times 100 / (\text{Besleme Malı külü, \%}) \quad (1)$$

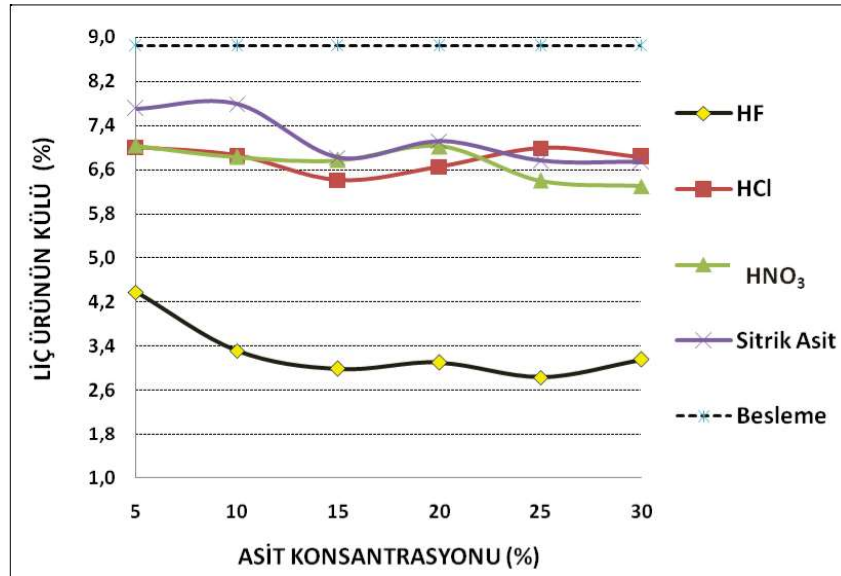
Kömür içerisindeki mineral maddelerin maksimum düzeyde giderilebilmesi için liç öncesinde mikronize öğütme yapmak gerekmektedir. Ancak öğütme önemli bir maliyet unsurudur. Bu çalışmada kullanılan kömür örneğinin öğütülebilirliğini saptamak amacıyla standart Hardgrove testi (ASTM D409/D409M-12) yapılmıştır. Kömür numunesinin Hardgrove değirmeni ile saptanan HGI değeri 58.50'dir. HGI değeri 50 ile 70 arasında olduğu için, numune orta derecede zorlukta öğütülebilen bir kömürdür. Bond (1954) tarafından önerilen ve HGI'nın İş indeksine (Wi) dönüşümünü sağlayan eşitlikle ( $Wi=88/(HGI)^{0.5}$ ) hesaplanan iş indeksi değeri ise 11.50 kws/t'dur.

## 3. Deneysel Sonuçları Ve Değerlendirme

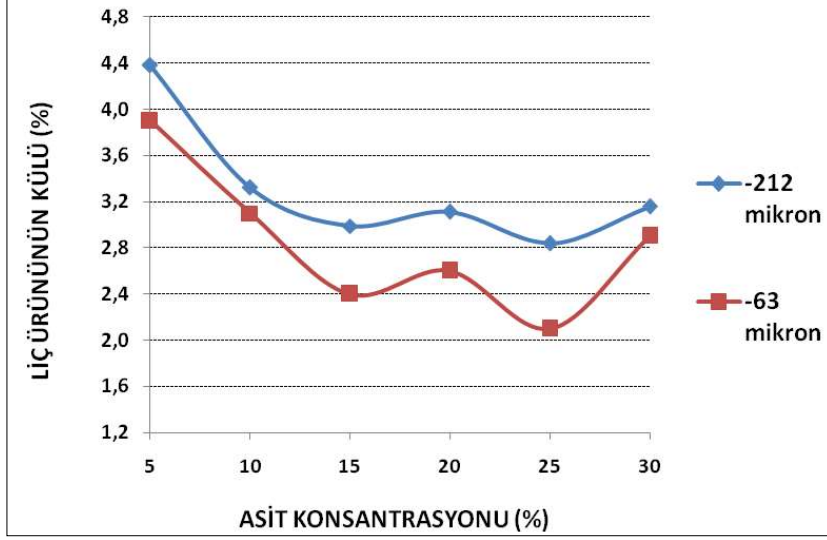
Asit tipinin etkisinin araştırıldığı deneyler 20 °C'de, -212 µm tane boyutunda ve 120 dk liç süresinde yapılmıştır. Şekil 1'de verilen deney sonuçlarından görülebileceği üzere, asit kon-

santrasyonlarının artmasıyla birlikte ürünlerin kül içerikleri azalmıştır. En düşük küllü ürünler HF asidi ile, en yüksek küllü ürünler ise organik bir asit olan sitrik asitle elde edilmiştir. En düşük küllü ürün %25 HF konsantrasyonunda elde edilmiş olup, bu konsantrasyonda ürünün kül içeriği %2.84 bulunmuştur. En düşük küllü ürünün elde edildiği %25 asit konsantrasyonu için, asit tiplerinin kül giderim değerleri HF, HCL, HNO<sub>3</sub> ve Sitrik Asit için sırasıyla %67.87; 20.93; 27.60 ve 23.53 olarak hesaplanmıştır. Söz konusu asit tipleri ile -212 µm tane boyutunda ve oda sıcaklığında (ya da düşük sıcaklıklarda) ultra temiz kömürün üretilmeyeceği görülmüştür. Liç işlemlerinde, mineral madde çözünme veriminin büyük ölçüde tane boyutuna ve pülp sıcaklığına bağlı olduğu Kumar ve Gupta'nın 1997 yılında yapmış olduğu bir çalışmada belirtilmiştir.

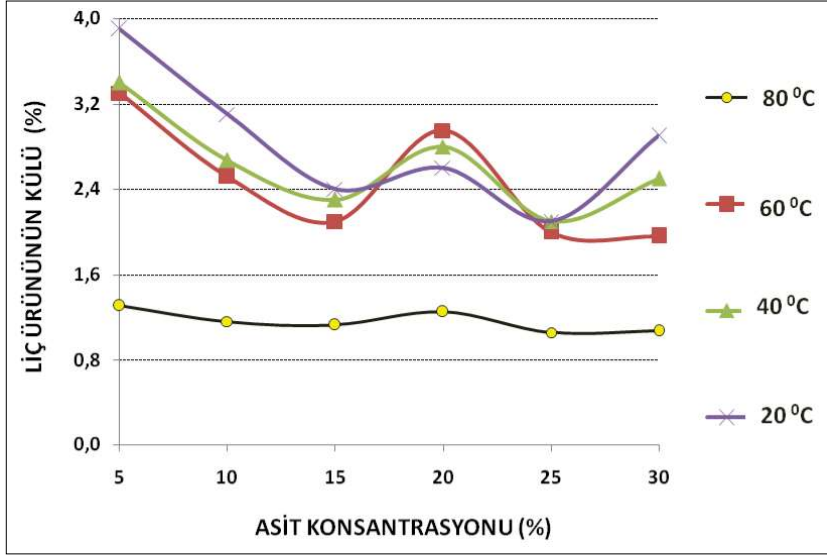
Ayrıca, Dash et al.,(2013), kömürün tane boyutu inceldikçe mineral maddelerin daha hızlı çözüldüğünü belirtmiştir. Aynı çalışmada, sıcaklık artışının da mineral madde çözünme hızında olumlu etki yarattığı rapor edilmektedir. Bu çalışmada, ultra temiz kömür hedefine ulaşmak için önce kömürün tane boyutu -212µm'den, -63µm'ye indirilmiştir. Öğütme işlemlerinde laboratuvar ölçekli klasik bilyalı değirmen kullanılmıştır. 20 °C'de ve farklı tane boyutlarında HF ile yapılan liç deneylerinin sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den görülebileceği üzere, tane boyutu inceldikçe, liçten elde edilen ürünün külü daha düşük çıkmaktadır. Bunun nedeni, ince boyutlarda daha iyi serbestleşmenin sağlanmış olması ve asidin kömürdeki mineral madde ile direk temasının sağlanmış olmasıdır. Öyle ki, -212 µm tane boyutunda yapılan liç deneyi sonucunda en düşük küllü ürün %2.84 kül içerirken, -63 µm tane boyutunda en düşük küllü ürün %2.1 kül içermektedir. Bu sonuçlardan da görülebileceği gibi, -63 µm tane boyutunda, 20°C'de en etkili asit olan HF ile ultra temiz kömür üretilmemektedir. Bu bakımdan, pülp sıcaklığı 80°C'ye kadar yükseltilmiş ve Şekil 3'de verilen sonuçlara ulaşılmıştır. Şekil 3'e göre sıcaklık arttıkça elde edilen ürünlerin kül içerikleri azalmıştır. En düşük asit konsantrasyonunda ve en düşük sıcaklıkta (20°C) ürünün kül içeriği %3.9 iken, en düşük asit konsantrasyonunda ve en yüksek sıcaklıkta (80°C) ürün külü %1.31 bulunmuştur. Pülp ya da liç sıcaklığının 80°C'ye yükseltilmesi durumunda, %25 asit konsantrasyonunda en düşük küllü ürün (%1.06 kül) elde edilmiştir. Ancak, bu deneyler sonucunda da ultra temiz kömür (kül < %1) üretilmemiştir.



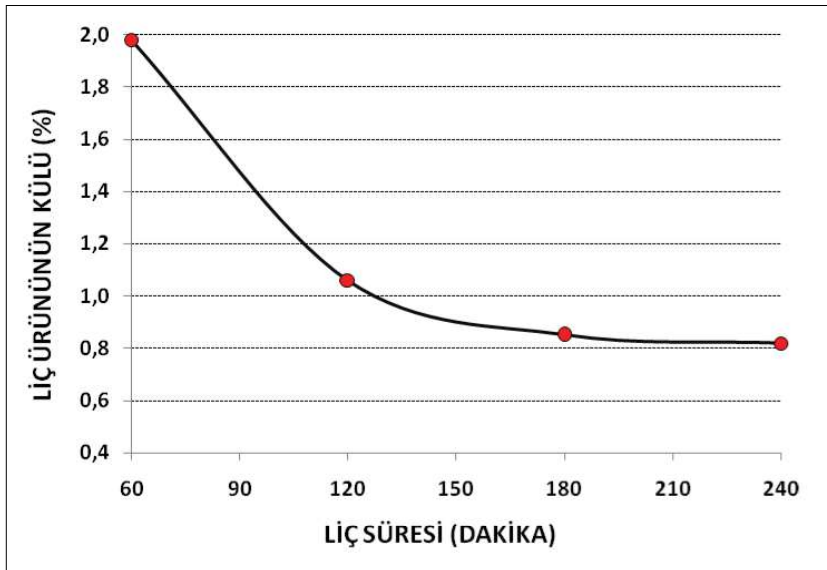
Şekil 1. Asit tipine ve konsantrasyonuna bağlı olarak liç ürününün kül içeriğinin değişimi



Şekil 2. Tane boyutunun liç ürün külüne etkisi (asit tipi HF)



Şekil 3. Pülp sıcaklığının liç ürün külüne etkisi (asit tipi HF)



Şekil 4. Liç süresine bağlı olarak liç ürünü külünün değişimi (asit tipi HF)

Zonguldak kömüründen ultra temiz kömür üretimini amaçlayan bu çalışmada, asit tipinin, asit konsantrasyon değerinin, kömür tane boyutunun ve pülp (liç) sıcaklığın etkisi araştırılıp optimize edildikten sonra kömürün kül içeriği %8.84'den %1.06'ya kadar düşürülmüştür. Ancak halen hedefe ulaşılammış olup, ultra temiz kömür üretimi için kül içeriğinin %1'in altına düşürülmesi gerekmektedir. Liç işleminde, liç süresinin kömürden mineral madde çözme başarısında önemli etkiye sahip olduğu, Nabeel et al., (2009) tarafından yapılmış olan bir çalışmada açıkça belirtilmiştir. Bu bakımdan liç süresi 60, 120, 180 ve 240 dk olacak şekilde bir seri deney daha yapılmıştır. Farklı liç sürelerinde, %25 HF konsantrasyonu ve 80 °C'de yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4'den görülebileceği üzere, liç süresi arttıkça elde edilen ürünün kül içeriği azalmakta ve %0.82'ye kadar düşmektedir. Elde edilen bu ürün ultra temiz kömür olup, Zonguldak kömüründen ultra temiz kömür üretimi için önerilebilecek prosesin genel akım şeması Şekil 5'de özetlenmiştir.



Şekil 5. Ultra temiz kömür üretimi genel akım şeması

#### 4. Sonuçlar

Zonguldak kömüründen ultra temiz kömür üretimini amaçlayan bu çalışmada, çeşitli asit tipleri kullanılarak, çeşitli tane boyutlarda, çeşitli pülp sıcaklık değerlerinde ve farklı liç sürelerinde deneyler yapılarak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Dört farklı asit tipi (HF, HCL, HNO<sub>3</sub> ve Sitrik Asit) ile liç deneyleri yapılmış, en yüksek kül giderimi HF asidi ile elde edilmiştir.
2. Çevre dostu ve zayıf bir organik asit tipi olan sitrik asidin (limon tuzunun) kül gidermedeki başarısı diğer asitlere göre daha düşük bulunmuştur.
3. Genel olarak asit konsantrasyonunun artmasıyla kül giderimi artmıştır.
4. Liç sıcaklığının ve liç süresinin artırılması ile kül giderimi artmıştır.
5. Tane boyutu incelidikçe, asidin temas yüzeyi ve tane serbestleşme derecesi arttığı için kül giderimi artmıştır.

6. Hidroflorik asidin %25'lik konsantrasyon değerinde, -63 µm tane boyutlu ve %8.84 küllü Zonguldak kömür örneği ile 80 °C'de yapılan 240 dk'lık bir liç işlemi sonucunda, %0.82 küllü bir ultra temiz kömür üretilmiştir.

7. Optimum liç koşullarında, Zonguldak kömürünün külü %90.72 oranında giderilmiştir.

### **Teşekkür**

Bu proje, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na 51401 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

### **Kaynaklar**

Bond, F.C. (1954). Crushing and Grinding Calculations, CIM Bulletin, 47, 507: 466-472.

Brooks P, Clark K, Waugh B, Langley J, Lothringher G. (2000). UCC as a gasturbine fuel. The 10th Japan/Australia Joint Technical Meeting on Coal, Fukuoka, Japan.

Dash, P.S., Sriramoju, S.K., Prasad, D. N., Banerjee, P. K., Ganguly, S., Kargupta, K. (2014). Formation of Carbon Nanostructures During Chemical Demineralization of Indian Coals, International Journal of Coal Preparation and Utilization, 34,276–283.

Gulen, J., Doymaz, I. Piskin, S. and Ongen, S. (2013). The Effects of Temperature and Mineral Acids on the Demineralization Degree of Nallihan Lignite, Energy Sources, Part A, 35, 202–208.

Kumar, M. and Gupta, R.C. (1997). Demineralization Study of Indian Assam Coking Coal by Sodium Hydroxide Leaching, Energy Sources, 19,723-730.

Nabeel, A., Khan, T.A., Sharma, D.K. (2009). Studies on the Production of Ultra-clean Coal by Alkali Acid Leaching of Low-grade Coals, Energy Sources Part A, 31,594–601.

Rubiera, F., Arenillas, A. Aria, B. Pis,J.J. Sua' rez-Ruiz,I. Steel, K.M., Patrick, J.W. (2003). Combustion behaviour of ultra clean coal obtained by chemical demineralisation, Fuel 82,2145–2151

Solano, A.L., Gullon, I.M., Lecea, C.S. and Talavera, B.S. (2000). Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. Fuel, 79,635-643.

Steel, K.M. , Besida, J., O'Donnell,T., Wood,D.G. (2001). Production of Ultra Clean Coal Part I—Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids, Fuel Processing Technology 70, 171–192.

Steel, K.M., Patrick, J.W. (2003). The production of ultra clean coal by sequential leaching with HF followed by HNO, Fuel 82, 1917–1920.

Speight, J. G. (2004) Handbook of Coal Analysis, First Ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc., 141–150.

Yılmaz, S. (2004). Katı fosil Yakıtlarda Mineral Giderme Üzerine Etkisi, Karaelmas Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak, Türkiye.