

Elbistan Linyitinin Havada Değişik Sıcaklıklarda Oksitlenmesi

Mehmet YILDIRIM*

Çukurova Üniversitesi,
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Maden Mühendisliği Bölümü,
01330, Balcalı, Adana - TÜRKİYE

Geliş Tarihi 01.05.2000

Özet

Bu çalışmada, Elbistan linyit numunesinin havada oksitlenmesi sırasında karboksil gruplarınca temsil edilen alkalide çözülebilen hümitik asitlerin artışlarını belirleyen deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir. Oksitlenme reaksiyonu, açık sistemde bir etüvde atmosferik şartlarda 90-150°C'lar arasında gerçekleştirilmiştir. Numunedeki havadan sağlanan oksijen konsantrasyon artışı 36 saatten 144 saate kadar sürdürülmüştür. Oksitlenmiş numuneler için amonyum hidroksitte çözülebilen hümitik asit (amonyum hümat) kazanma verimleri oksitleme sıcaklığı ve süresi arttıkça artmıştır. 90°C'de 144 saat ısıtma sonucu %85 hümitik asit kazanma verimine ulaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Havada oksitlenme, Elbistan linyiti, Amonyum hümat kazanımı

Oxidation of Elbistan Lignite at Various Temperatures in Air

Abstract

Results of experimental studies determining the increase of the humic acids soluble in alkaline medium and represented by the carboxyl groups (COOH) during the oxidation of an Elbistan lignite sample are reported in this study. The oxidation reaction was conducted in an open circuit system in an oven and in atmospheric conditions at temperatures between 90 and 150°C. The increase in oxygen concentration provided by the air in the sample was allowed to proceed from 36 to 144 hours. Percent recoveries of humic acids soluble in ammonium hydroxide for the oxidized samples were increased. The humic acid (ammonium humate) percent recovery reached 85.00% by heating at 90°C for the period of 144 hours.

Key Words: Oxidation in air, Elbistan lignite, Ammonium humate extraction.

Giriş

Bir çok organik kökenli kimyasal madde kömürün karbonlaştırılması, sıvılaştırılması, oksitlenmesi ve bu işlemlerden elde edilen ürünün değişik kimyasal işlemleri sonucu elde edilmektedir. Aromatik ve alifatik karboksilik asitler kömürün kontrollü olarak oksitlenmesi sonucu elde edilebilmektedir (Driskell,

1961). Bitkisel maddeler, kömürleşmenin turba oluşum aşamasında alkalide çözünmeyen hümitik asitlere dönüşmüştür. Daha ileri aşamada hümitik bileşikler yüksek basınç ve sıcaklığın etkisi ile su ve karbondioksit kaybederek konsantre karbonca zengin poly-nükleer halka yapıli bileşiklere dönüşmüştür (Driskell, 1961).

*Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Kömürdeki düşük molekül ağırlıklı bitkisel yapılardan yüksek molekül ağırlıklı organik yapılar oluşturmak için oksidasyon işlemi en uygun araçtır. Kömürün oksitlenmesi sonucu, karboksil grupları artmaktadır ve oksitlenme işleminden önce alkalide çözünmeyen hümitik asitler oksitlenme işleminden sonra alkalide çözünür hale gelmektedir (Lowry, 1963).

Elbistan linyiti benzeri genç ve kömürleşme derecesi iyi olmayan kömürler Türkiyede yeterli rezerve sahiptirler. Ancak kalori değeri düşük, nem ve kül yüzdeleri yüksektir. Diğer taraftan Elbistan linyitindeki kül yapıcıların konvansiyonel fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılmasının yapılan çalışmalar sonucu oldukça zor olduğu anlaşılmıştır (Dinçer, Önal ve Ateşok, 1990). Bu nedenle bugün termik santrallerde yakılarak enerji üretmek amacı ile tüketilmektedir. Halbuki bu tür linyitlerden kazanılabilen hümitik asit bileşikleri yeni kullanım alanlarında tüketilebilmektedir. Lesourd.-Moulin (1986), hümitik asitlerin sulardaki Th IV, U VI ve CuII iyonlarını absorblayarak ayrılmasında kullanılabileceğini belirlemiştir. Lalvani (1989), hümitik asitleri kömür taneciklerinin kül içeren inorganik maddelerden flotasyon ve flokülasyon yolu ile ayrılmasında reaktif olarak kullanmıştır. Krishnamurthy (1992), hümitik asitlerin atık sulardaki ve diğer çözeltilerdeki metalik iyonları absorblayarak çevre kirliliğinin azaltılmasında ve çözeltilerden metal kazanma işlemlerinde kullanılabileceğini gözlemiştir. Bu kullanım alanlarının dışında hümitik asitlerin bitkilerin büyümesinde meyvelerin olgunlaşmasında topraktan bitkiler tarafından alınması gereken önemli bir organik madde olduğu bilinmektedir.

Linyitlerdeki hümitik asitler HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 ve HCl ile oksitleme sonucu alkali hümit tuzları şeklinde çözeltilere alınabilmektedir (Lowry, 1963). Ancak bu işlemler ile kazanılan ürün henüz pahalı olduğu için yaygın olarak kullanılamamaktadır. Havanın oksijeni ile oksitleyerek alkali hümitik asit kazanmanın daha ucuz olabileceği düşünülerek bu proje çalışması ile numunenin oksidasyon koşulları araştırılmıştır.

Materyal ve Metot

Numune

Orijinal numuneler, Elbistan linyit yatağının değişik seviyelerinden alınmıştır. Havada kurutulmuş numuneler boyut küçültme işleminden sonra homojenliğin sağlanması için karıştırılmıştır. Bu karışımdan alınan temsili numunenin kısa analizi Tablo 1' de görülmektedir. Kısa analiz numunesi ile paralel numunenin belirli ağırlıktaki miktarı pulverizatörden geçirildikten sonra $-1,250+0,250$ mm boyut aralığına sınıflandırılmıştır. Bu aralıkta ve yeterli ağırlıktaki numune (yaklaşık 5 kg) bir konvansiyonel fiziksel zenginleştirme aleti olan sarsıntılı masaya pulp halinde beslenerek inorganik kökenli kül yapıcı maddeleri içeren tanecikler yoğunluk farkına göre ayrılmışlardır. Bu temizleme işlemi sonucu özellikle serbest haldeki karbonatlı fosil artıkları, kuvarsit- kuvars ve kalsit taneciklerinin ayrıldığı, elde edilen artıktan alınan örneğin mikroskopik incelenmesi sonucu gözlenmiştir. Bu işlem ile kül içeriği yüzde 20,78'dan yüzde 17,22'e düşürülmüştür (Tablo 1). Bu özellikteki temiz ürün kazanma verimi yüzde 90,57'dir.

Tablo 1. Numunenin Kısa Analizi (H.K.:Havada Kuru K.B.: Kuru Bazda)

İçerik	Orijinal		Deneylerde Kullanılan Temizlenmiş	
	%H.K.	%K.B.	%H.K.	%K.B.
Nem	12,86	-	12,52	-
Kül	20,78	23,86	17,22	19,70
Uçucu Madde	38,81	44,51	41,01	46,88
Sabit Karbon	27,54	31,60	29,24	33,42
Toplam Kükürt	3,51	4,03	3,29	3,76
Alt Isıl Değer KCal/Kg	3628	4250	4019	4677

Oksidasyon deneyleri

Taneciklerin serbest yüzeylerinin havanın oksijeni ile temasını tam olarak sağlayabilmek amacı ile 30 gr. numune taban çapı 200 mm, derinliği 100 mm olan numune kabı içine tek tabaka olacak şekilde serilmiştir. Bu kab ile numuneler 90, 120, 150°C sıcaklıklarda değişik sürelerde, atmosferik şartlarda laboratuvar tipi etüvde ısıtılmışlardır. Oksitlenme reaksiyonu için gerekli oksijen havanın oksijeninden temin edilmiştir. Her sıcaklık için ısıtma süresi bitiminde numune dışarı alınarak oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oksitlenmiş numuneden infrared spektrometre analizi ve yaş yöntemle amonyum hümat kazanımı için paralel örnekler alınmıştır. Karşılaştırmak amacı ile, yukarıdaki sıcaklıklarda oksitleme deneylerinde kullanılan numunelerle paralel olan bir numune 4,87 yüzde HNO₃ konsantrasyonunda ve nitrik asit (ml) /kömür (gr) oranı 1,33 olan bir çözeltide nitrik asit- linyit oksidasyon işlemi sağlanmıştır (Yıldırım, 1995). Orijinal ve 9°C' de 1443 saat havada oksitlenmiş numunelerin elementel analiz sonuçları Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2. Orijinal ve Oksitlenmiş Numunenin Elementel Analizi (K.K.B.: Kuru Külsüz Bazda)

Elementel İçerik	Orijinal Numune % K.K.B.	Oksitlenmiş Numune % K.K.B. (90°C, 1443 saat)
C	66,03	62,80
H	4,90	4,03
N	1,64	1,68
O	25,50	30,00
S(Yanar)	1,98	1,75
Kül (K.B.)%	19,70	19,70
Alt Isıl Değer Kcal/Kg	4680	4715

Infrared spektrometre analizi

Bu analizlerde, belirli sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş numunelerdeki oksijen bağlanması sonucu oluşan karboksil gruplarındaki değişim karakteristik piklerle belirlenmeye çalışılmıştır. Belirli dalga boylarındaki absorbanları içeren eğriler Mattson 1000 FTIR Spektrometre ile elde edilmiştir. Analizlerde 200 mg. KBr, 2,5 mg öğütülmüş kuru kömür ile karıştırılarak KBr peletler hazırlanmıştır.

Yaklaşık 60,0 mg karışım (KBr+numune) çapı 12,9 kalınlığı 0,4 mm olan disk elde edilecek şekilde sıkıştırılmıştır. Disklerdeki nem tamamen atıldıktan sonra numunenin karakteristik eğrisi dalga boyu (500-4000 cm⁻¹) aralığı için çıktı olarak alınmıştır. Infrared spektrometre analizi sonuçları Şekil 1,2,3,4 ve 5' de görülmektedir.

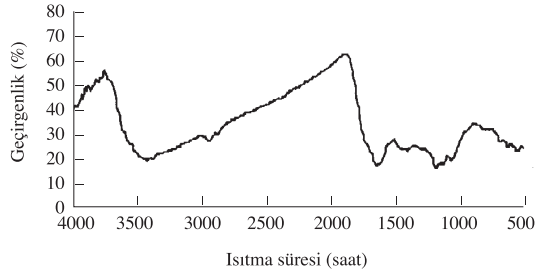
Oksitlenmiş numunelerdeki alkalide çözünen hümitik asitin kazanılması

Bu deneyler, infrared spektrometre analizi sonuçlarına paralel olarak oksitlenme reaksiyonu sonucu numunelerdeki alkalide çözünebilen hümitik asitlerin sıcaklık ve süre ile artışlarını belirleyebilmek amacı ile yapılmıştır. Çözeltiyi alma işlemi amonyum hidroksit ile yapılmıştır. İşlem Parr Instrument Company tarafından dizayn edilen laboratuvar tipi otoklavda yapılmıştır. Bu deneylerde ekstraksiyonu etkileyen parametreler için yüzde 2 NH₃ konsantrasyonu (NH₄OH halindeki çözelti olarak), 0,2 NH₃(g)/linyit (g), 90°C sıcaklık ve 130 dakika süre sabit tutulmuştur. (Yıldırım ve Özbayoğlu, 1997). İşlem süresi sonunda pulp otoklavdan dışarı alındıktan sonra 5 defa sulandırılarak 0,074 mm göz açıklıklı elekten elenerek katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Ayrılan katı kısım 5 defa yıkanarak yine aynı elek yardımı ile sıvı kısım katı taneciklerden ayrılmıştır. Elde edilen sıvı çözeltiler birleştirildikten sonra HCl ilave edilerek pH 2,5'a getirilmiştir. Bu pH.da sıvı çözeltideki amonyum hümat jel halinde ayrılarak çökelmiştir. Bu jeli taşıyan sıvı filtre kağıdı ile vakum pompası kullanarak süzölmüş ve 55°C da sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Elde edilen kahverengi-siyah camsı amonyum hümatın (a.h.) orijinal kurutulmuş (55°C'da) numune ağırlığına oranı ile elde edilen yüzde, amonyum hümat yüzdesi olarak alınmıştır. Sıcaklık dereceleri ve süreler için bulunan değerlere karşılık gelen eğriler Şekil 6'da görülmektedir.

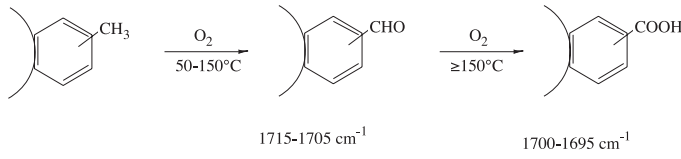
Bulgular ve Tartışma

Orijinal numunenin infrared spektrumunun Şekil 1'de 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında görünen geniş tepe fenolik hidroksil gruplarından ileri gelmektedir. 1700 cm⁻¹ dalga boyunda karboksil grubundaki C=O bağından ileri gelen tepe ise hiç görünmemektedir. Buna karşılık 1600 cm⁻¹ dalga sayısında belirgin bir tepe görünmektedir. 1600 cm⁻¹ dalga sayısındaki tepe kısmen aromatik C=C kısmen de karboksilat tuzlarından oluşmaktadır

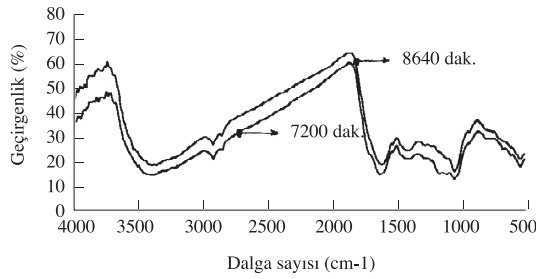
(Lowry, 1963). Elbistan linyiti gibi hümk asitçe zengin bir kömürde 1700 cm^{-1} dalga sayısında belirgin bir tepe görünmemesi karboksil gruplarının tamamen karboksilat tuzları halinde bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Orijinal Elbistan linyitinin FTIR spektral analiz sonucu.

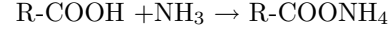


(3) Yürüm ve Altuntaş, 1998)

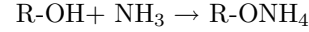


Şekil 2. 90°C 'de 7200 ve 8640 dakika süre ile oksitlenmiş Elbistan linyitinin FTIR spektral analiz sonucu.

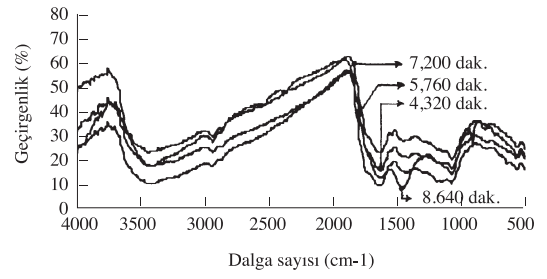
Her üç sıcaklıkta değişik sürelerde ısıtılmış numunelerin spektrumlarına bakıldığında (Şekil 2,3,4) 1700 cm^{-1} dalga sayısında hala tepe gözükmemektedir. Ancak aynı numunelerin HNO_3 ile oksitlenmiş numunelerinde bu dalga sayısında karakteristik pik'e rastlanmaktadır (Şekil 5). Diğer taraftan havada oksitlenmiş numunelerden karboksil gruplarınca temsil edilen amonyum hümat kazanımı mümkün olmuştur.



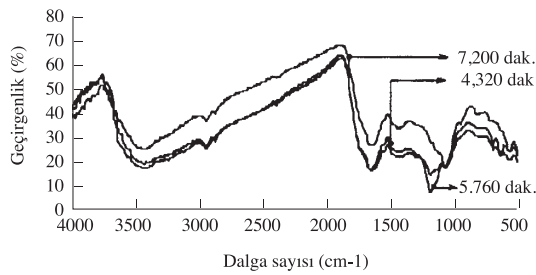
(1) (Driskell, 1961 Roberts, 1977)



(2) (Driskell, 1961 Roberts, 1977)

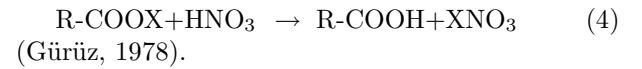


Şekil 4. 150°C 'de 4320 dakika süre ile oksitlenmiş Elbistan linyitinin FTIR spektral analiz sonucu.



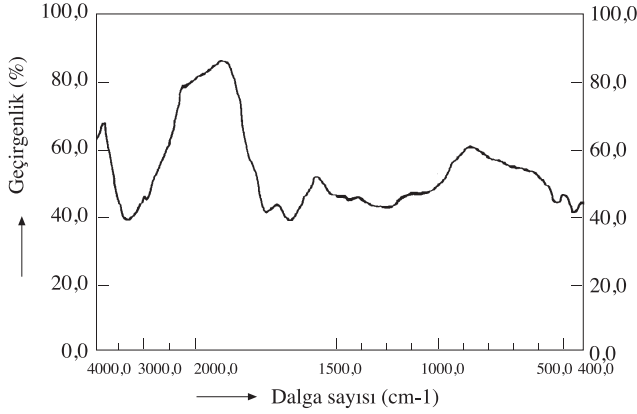
Şekil 3. 120°C 'de 4320, 5760 ve 7200 dakika süre ile oksitlenmiş Elbistan linyitinin FTIR spektral analiz sonucu.

Bu sonuçlara göre Elbistan linyitindeki alkaliye çözünebilir hümk bileşiklerinin havada oksitlenme sonucu oluşabildiği ancak infrared spektrumunda gözükmediği anlaşılmaktadır. Halbuki asit ile oksitlenmiş örnekte ise karakteristik pik oluşabilmektedir. Bu durum muhtemelen karboksilat tuzlarının asit ile reaksiyonu sonucu karboksil gruplarına dönüşmesinden ileri gelmektedir.



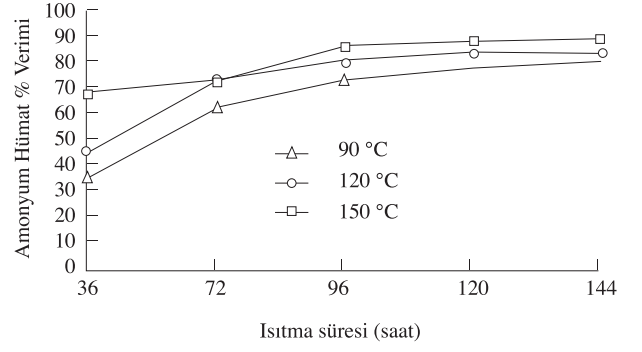
Şekil 5' de görüldüğü gibi %84 a.h. kazanma verimine 150°C 'de 72 saat ısıtma ile ulaşıldığı halde aynı verime 90°C 'de 111 saatte ulaşılabilir. Her üç sıcaklık dereceleri için süre arttıkça a. h. kazanma veriminin arttığı görülmektedir. Diğer

tarafından numunenin oksijen miktarının oksitlenme işlemi sonucu %25,50' den % 30,00 a yükseldiği Tablo 2'de görülmektedir.



Şekil 5. Nitrik Asit ile Oksitlenmiş Elbistan Linyitinin FTIR Spektral Analiz Sonucu.

Bu artışın karboksil gruplarındaki artıştan olabileceği düşünülmektedir. A. h. kazanma verimlerinin belirlenmesinde filtrasyon işlemi sırasında elek altına 0,074 mm'den daha küçük olan taneciklerin geçebilme olasılığından dolayı hataya neden olunmuş olabilir. Ancak bu muhtemel hata paralel olduğu için sonucun yorumlanmasında büyük hataya neden olmayacaktır. Diğer taraftan elek üstünün 5 defa yıkanması yetersizdir. Uygulama düşünüldüğü takdirde kahverengi çözelti gelmeyinceye kadar yıkanmaya devam edilmelidir.



Şekil 6. Belirli sıcaklık dereceleri için ısıtma sürelerine karşılık a.h. kazanma verimleri.

Optimum süre ve sıcaklık belirlendikten sonra değişik O_2 konsantrasyonlarında deneyler tekrarlanarak en uygun oksitlenme için gerekli O_2 miktarı da belirlenebilir. Bu çalışma ile, Elbistan linyitinden düşük sıcaklıklarda (90- 150°C) havada oksitleme işlemi sonucu alkalide çözünebilen hümitik asitlerin kazanılabileceği gözlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada oksitlenmiş numunelerin infrared spektroskopisinin elde edilmesinde laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümünden Prof.Dr.Yavuz ATAMAN'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Kaynaklar

Dinçer, H., Önal ve Ateşok G., "Afşin- Elbistan Linyitlerinin Fiziksel Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması", III. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, 11- 13 Eylül, İstanbul, 1990.

Driskell, J.C., "Coal-A Source of Humic Acids, Humates, Humamides, Literature Survey", Tennessee Valley Authority Division of Chemical Development Applied Research Branch, 1961.

Gürüz, K., "Elbistan Linyitinden Azotlu Gübre Üretimi", Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Doçentlik Tezi, 1978.

Krishnamurthy, S., "Environmental, Humic Substances and Contaminant Transport:" A Review Protection Agency, Cincinnati, OH. Rep. No. EPA/600/5-92/149, 1992.

Kural, O. "Türkiye Linyitlerinde Hümitik Asit Dağılımının İncelenmesi", Doktora Tezi İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, 1980.

Lalvani, S.B., "Coal Flotation and Flocculation in the Presence of Humic Acids", Southern Illinois University, Dept. of Mechanical Engineering and Energy Processes, Rep.No. DOE/PC/89904-T14, 1989.

Lesourd-Moulin,V., "Humic Acids and their Interactions with Metallic Elements", CEA. Centre d'Etudes Nuclearies de Fontenay-aux-Roses, Rep.No.CEA-R-5354, 1986.

Lowry H.H., "Chemistry of Coal Utilization", Supplementary Volume. 1963.

Roberts, D.J. and Marjorie, C.C., "Basic Principles of Organic Chemistry", 2nd. edition, W.A. Ben-

jamin Inc.

Savic, T.R., and Howard, H.C. "Oxidation of Bituminous Coal to Organic Acids by Nitric Acid and Oxygen", *Ind. Eng. Chem.* 44, 6, 1409-1411, 1992.

Scwardz, D., Asfeld, L., and Green, R., "The Chemical Nature of the Carboxyl Groups of Humic Acids and Conversion of Humic Acids to Ammonium Nitrohumates", *Fuel* 44, 417-424, 1965.

Sternhell, S., and Brooks, J.D., "Chemistry of Brown Coals I. Oxygen Containing Functional Groups in Victorian Brown Coals", *J. of Appl. Sci.*, 9, 206-221, 1957.

Yıldırım, M., "Production of Water Resistant Coal Briquettes by the Use of Humic Acid as Binder", Ph.D. Thesis, Middle East Technical University, Dept. of Mining Eng., 1995.

Yıldırım, M., Özbayoğlu, G., "Production of Ammonium Nitrohumate from Elbistan Lignite and Its Use as a Coal Binder" *Fuel*, 76, 5, 385-389, 1997.

Yürüm, Y. Altuntaş, N., "Air Oxidation of Beypazarı Lignite at 50°C, 100°C and 150°C", *Fuel*, 77, 15, 1805-1814, 1998.