ISI BİLİMİ VE TEKNİĞİ DERGİSİ Cilt 9, Sayı 4, Aralık 1986 Sayfa 35-40

TASARIMA YARDIMCI BİLGİLER

ÇAYIRHAN LİNYİTİNİN KÜKÜRDÜNÜN CO_2 ORTAMINDA YAPILAN KARBONİZASYONLA GİDERİLMESİ

Mualla AKALIN
Kimya Mühendisi
İSTANBUL

Sadriye KÜÇÜKBAYRAK *
Kimya-Metalurji Fak.
İTÜ-İSTANBUL

Enis KADIOĞLU *
Kimya-Metalurji Fak.
İTÜ-İSTANBUL

SUMMARY

Çayırhan lignite,a high-sulfur lignite, was carbonized in a carbon dioxide atmosphere to reduce its sulfur content. The effects of the CO_2 flow, time and temperature on the desulfurization efficiency were investigated and the experimental results are presented here. All of the pyritic and sulfate sulfur were eliminated from the lignite sample. 60 % of the organic sulfur was also removed.

ÖZET

Yüksek kükürt içeren Çayırhan linyitinin CO_2 ortamında karbonizasyonla kükürdünün giderilmesine yönelik olan bu çalışmada, CO_2 akımı, deney süresi ve sıcaklığı değişken olarak seçilmiştir. En önemli değişkenin sıcaklık olduğu saptanmış ve piritik kükürt ile sülfat kükürdünün tamamı, organik kükürdün ise yaklaşık % 60'ının giderilebildiği görülmüştür.

GİRİŞ

Ulaştığı boyutlar çevre kirliliğini çağın sorunu olmaya yöneltmiştir, hava kirliliği ise bu sorunun önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu kirliliği yaratan etkenlerin başında da çeşitli amaçlar için yakılan kömürlerin içerdikleri kükürtlü bileşikler gelmektedir. Bu durum, kömür üretimine ağırlık veren ve en önemli ulusal enerji kaynağı kömür olan ülkemiz için de geçerlidir.

Ülkemizde linyit, birincil enerji kaynağı olarak, elektrik enerjisi üretiminde, yakıt olarak sanayide ve konut ısıtılmasında kullanılmaktadır. Ancak, dünya ortalamalarının oldukça üzerindeki kükürt içerikleri nedeniyle, linyitlerimizin bugün olduğu gibi hiçbir ön işleme uğratılmadan kullanılmaya devam edilmesi, çevre sağlığı açısından çok sakıncalıdır.

Bu çalışma, kükürt içeriği yüksek linyitlerimizden Çayırhan yöresi linyitinin kükürdünün CO_2 ortamında karbonizasyon yoluyla gidilmesine yöneliktir.

Schwab ve Philinis [1] CO_2 ile piritin 900 ^oC'ın altındaki sıcaklıklarda tepkimeye girmediğini saptamışlardır.

Kömürün karbonizasyonu sırasında içerdiği pirit bozunarak sülfüre indirgenir ve polimerize olmaya yatkın kükürt oluşturur [2]. Kükürt

* Yazar daha önceki sayılarımızda tanıtılmıştır.

polimerleri hidrokarbonlar ile tepkimeye girerler [3]. Ortamdaki hidrojen de pirit ile tepkimeye girerek H_2S oluşturabilir. Karbonizasyon sonucu oluşan sülfür kükürdünün bir bölümü organik yapıya bağlanır.

Kömürün içerdiği organik kükürt bileşikleri karbonizasyon sırasında H_2S oluşturarak bozunurlar veya kimyasal değişime uğrayarak yarı kokta kalırlar [4];metal sülfatlar ise sülfürlere dönüşür.

Kömürün kükürdünün koklaştırma sırasında giderilmesi konusundaki ilk laboratuvar çalışmalarını yapmış olan Powell [5], karbondioksit ortamında ve kesikli olarak çalışarak,sıcaklığın kömürün içerdiği kükürt türlerine etkisini incelemiştir. Snow [6] ve Schwab ile Philinis [1]' de kömürün kükürdünün karbondioksit ortamında yapılan karbonizasyonla giderilmesini amaçlayan deneyler yapmışlardır.

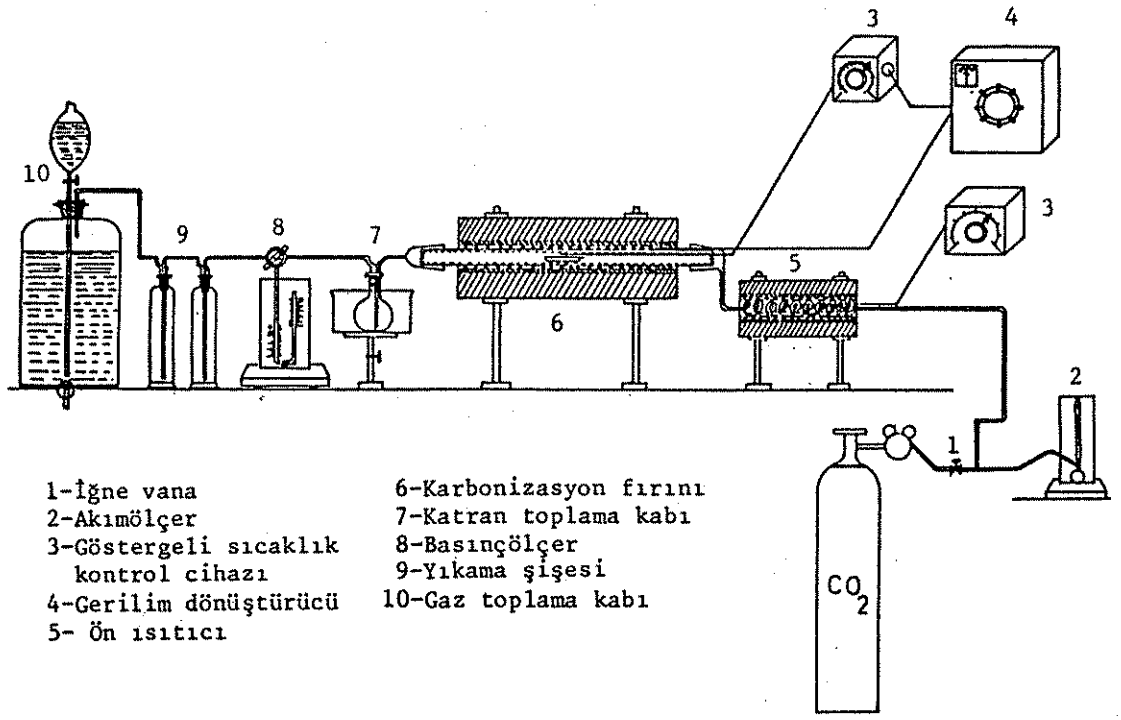
DENEYSEL ÇALIŞMA

CO_2 ortamında gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri Şekil 1'de görülen düzenek kullanılarak yürütülmüştür. Karbonizasyon fırını, uzunluğu 60 cm ve çapı 2.5 cm olan bir silika borunun çevresine 2000 W'lık direnç teli sarılarak oluşturulmuştur. Isıtma hızı (10^{o}C/dak) ve sıcaklık, Ni/CrNi ısıl çiftinin bağlı olduğu göstergeli kontrol cihazı ve gerilim dönüştürücüsü yardımı ile ayarlanmıştır. Ayrıca, sürekli gaz akımıyla çalışan deneylerde, ön ısıtıcının karbonizasyon fırını ile bağlantısı yapılarak, ısıtma işlemleri birlikte yürütülmüştür. Kömür numuneleri, uzunluğu 10.5 cm ve genişliği 1.5 cm olan porselen kayıkcığa konularak fırına yerleştirilmiştir.

Numuneyi içeren kayıkcık karbonizasyon fırınına yerleştirildikten ve gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra debisi 100 cm^3/dak olarak ayarlanan CO_2 gazı sisteme gönderilmiş ve sistemdeki havayı uzaklaştırmak için fırın ısıtılmaksızın 15 dakika gaz geçişi gerçekleştirilmiştir. Kesikli deneylerde gaz tüpü kapatılarak ısıtma işlemi başlatılmıştır. Sürekli deneylerde ise gaz akımı, bir ön ısıtıcıdan geçirildikten sonra deneyin bütün aşamalarında sisteme gönderilmiştir.

Fırının çıkış kısmındaki buzlu suya daldırılmış olan (amonyak likörü + katran) toplama kabından geçen gaz ürünlerin içerdiği kükürtlü bileşikler, yıkama şişelerinde tutulmuş ve gaz bir toplama kabına sevk edilmiştir. Yıkama şişelerinin herbiri (20 cc % 30'luk H_2O_2 + 20 cc derişik NH_4OH + 30 cc H_2O) içermektedir.

Çayırhan linyitine uygulanan karbonizasyon deneylerinde CO_2 akımı, deney süresi ve sıcaklık değişken olarak seçilmiştir. Azot ortamında



1-İğne vana
2-Akımölçer
3-Göstergeli sıcaklık kontrol cihazı
4-Gerilim dönüştürücü
5- Ön ısıtıcı
6-Karbonizasyon fırını
7-Katran toplama kabı
8-Basınçölçer
9-Yıkama şişesi
10-Gaz toplama kabı

Şekil 1 Deney düzeneği

yapmış olduğumuz karbonizasyonda [7] sağlanan kükürt giderme üzerine kömürün tane boyutunun önemli bir etkisi olmadığı saptandığından, tüm deneyler 0.1-0.2 mm tane boyutu aralığındaki kömür numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

CO_2 akımının etkisi, 800°C ve 30 dakikada sürekli ve kesikli deneyler yapılarak incelenmiştir.

Deney süresi ve sıcaklığın etkisi saptanırken; 300°, 400°, 500°, 600°, 700°, 800° ve 900°C sıcaklıklarının her birinde 5, 15, 30 ve 60 dakikalık deneyler yapılarak, bu iki değişkenin birlikte değişimi incelenmiştir.

Çayırhan yöresinden alınan linyit numunesine ve CO_2 ortamında üretilen yarı koklara kül [8],uçucu madde [9],ısıl değer [10], karbon [11], hidrojen [11],azot [12],toplam kükürt [13], kükürt türleri [14], külde kükürt [13,15] ve nem [16], analizleri uygulanmıştır. Linyit numunelerinde bulunmayıp, karbonizasyon sırasında oluşan sülfür kükürdünü saptamak amacıyla HCl ekstraksiyonu uygulanmış ve gravimetrik tayin yapılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

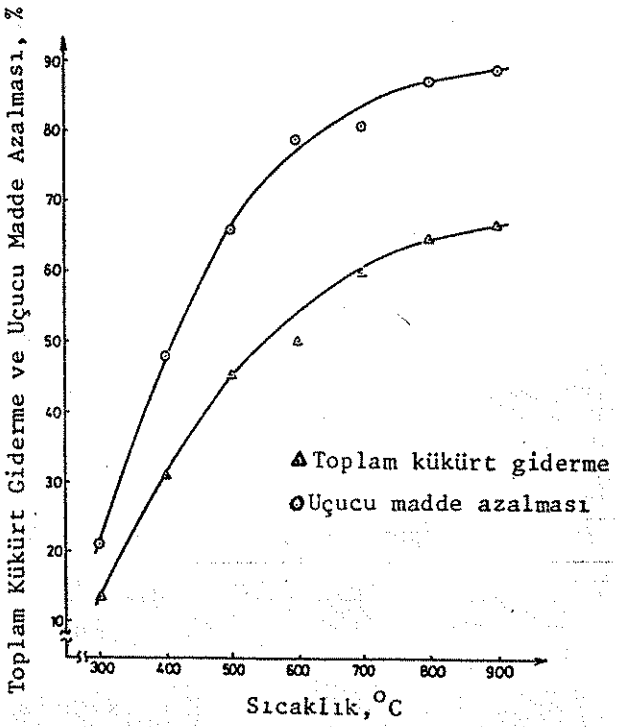
Çayırhan linyitinin kısa analiz sonuçları Tablo 1, elementel analiz sonuçları Tablo 2 ve kükürt türleri analiz sonuçları ise, Tablo 3'te verilmiştir.

Gaz akımının toplam kükürt giderme üzerine etkisi Tablo 4'de görülmektedir. Kesikli olarak yürütülen deneyde toplam kükürt gidermenin daha yüksek bulunmasının nedeni, karbonizasyon gazları içinde önemli bir yer tutan hidrojenin sürekli inert akımda gerçekleştirilen deneylerde seyrelmesi ve bu nedenle H_2S oluşumunun azalması şeklinde açıklanabilir. Kesikli olarak çalışıldığında, süre ve sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler kesikli olarak yürütülmüştür.

Deney süresi ve sıcaklığının toplam kükürt giderme ve yarı kok verimi üzerine etkisi Tablo 5'te görülmektedir. Tablo 5'ten anlaşılacağı gibi, deney süresinin kükürt giderme üzerine 30. dakikadan sonra bir etkisi olmamaktadır. Denenen tüm sıcaklıklarda, kömürün toplam kükürt içeriğinde sağlanan gidermenin büyük kısmı ilk 5 dakikada gerçekleşmektedir. 900°C'da deney süresinin 5 dakikanın üzerine çıkarılmasının hemen hemen hiçbir yararı görülmemiştir.

CO_2 ortamındaki karbonizasyon işlemine etki eden en önemli değişkenin deney sıcaklığı olduğu saptanmıştır. Deney süresi 5 dakika olan deneylerde sıcaklığın yükseltilmesiyle, giderilen toplam kükürt miktarında önemli artışlar saptanmıştır, fakat sürenin 15, 30 ve 60 dakika olduğu deneylerde bu artış sıcaklık 800°C'a çıkıncaya kadar sürmüştür.

Şekil 2'den görüldüğü gibi, toplam kükürt giderme ile uçucu madde azalma miktarları deney sıcaklığına bağlı olarak koşut bir değişim göstermektedir.



Şekil 2 Çayırhan linyitinin toplam kükürt giderme ve uçucu madde azalmasının sıcaklık ile değişimi (30 dak)

Üretilen yarı kokların kükürt türlerinin analiz sonuçları göstermiştir ki, 400°C'da piritik kükürdün % 16.5'i giderilebilmişken, 500°C'da % 84.9'luk bir giderme değerine ulaşılmıştır. 300 ve 400°C sıcaklıklarda piritik kükürdün toplam kükürt içerisindeki payı, organik ve sülfat kükürdünde gerçekleşen daha hızlı azalma nedeniyle, artmıştır. 600°C'dan sonra piritik kükürt tamamen uzaklaştırılabilmiştir.

Linyit numunesinin toplam kükürdünün % 13'ünü oluşturan sülfat kükürdü, 300°C'da % 27.8 giderilmiş, bu oran 500°C'da % 61.3'e yükselmiş ve 800°C'da % 100'lük bir değere ulaşmıştır.

Organik kükürt içeriğinin 400°C'da toplam kükürt içerisindeki payı % 51.5 iken, 500°C'da bu oran % 71.1'e yükselmiş, bunun sonucunda bu sıcaklık aralığında organik kükürt giderme oranı % 40'dan % 34'e düşmüştür. Aynı sıcaklık aralığında piritik kükürdün giderilmesinde oldukça önemli bir artış bulunmaktadır. Piritin parçalanması sonucu oluşan sülfür kükürdünün bir bölümü organik kükürt bileşiğine dönüşmüştür.

Linyit numunelerinde bulunmayıp, karbonizasyon sırasında sülfatların indirgenmesi, piritin parçalanması ve açığa çıkan kükürtlü hirdojenin karbon ile birleşmesi sonucu oluşan sülfür kükürdünün miktarında, 400°C'dan sonraki yarı koklar için önemli artışlar olduğu saptanmıştır.

Çeşitli sıcaklıklarda üretilen yarı kokların uçucu madde ve kül içerikleri Tablo 6'da görülmektedir. Yarı kokların kül içeriklerinin çok yüksek olmasının nedeni, uçucu madde azalmalarının yüksek olması ve Çayırhan linyitinin yüksek oranda kül içermesidir. Kül artışı yanar kükürdün azalmasına neden olmuştur, çünkü uçucu madde içeriğinde sağlanan azalma, kükürtdioksidi tutan metal oksitlerin derişimlerinin artmasına neden olmuştur.

Çayırhan linyitinin alt ısıl değeri 4187 cal/g, 800°C'da ve 30 dakikada gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu oluşan yarı kokun alt ısıl değeri ise 6172 cal/g'dır. Buna göre, üretilen yarı kokların ısıl değerleri linyitinkinden yüksektir, fakat bu değer linyit temeline çevrildiğinde, ısıl değerin % 89'unun yarı koka geçtiği saptanmıştır. Çayırhan linyiti ile 800°C'da ve 30 dakikada üretilen yarı kokun g $SO_2/10^6$ cal.,değerleri kıyaslandığında % 69.5'lik bir azalma sağlandığı görülmüştür.

Toplam kükürdünün % 59'u organik, % 28'i piritik ve % 13'ü de sülfat kükürdü olan Çayırhan linyitinin CO_2 ortamında 800°C'daki karbonizasyonu ile piritik kükürt ve sülfat kükürdünde % 100, organik kükürtte ise, % 59.7 oranında gidermeler sağlanabilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Schwab, G.M., Philinis, J., "Reactions of Iron Pyrite: Its Thermal Decomposition, Reduction by Hydrogen and Air Oxidation", J.Am.Chem.Soc., Vol. 69, 1974.
2. Attar, A., "Chemistry Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulphur in Coal-Gas Reactions: A Review, Fuel", Vol. 57, 4, 1978.
3. Rasmussen,H.E., Hansford, R.C.,Sachanen, A.N., "Sulphur Polymers", Ind.Eng.Chem., Vol. 38, No. 4, 1946.
4. Given, P.H., Wyss, W.F., "The Chemistry of Sulphur in Coal", Bcura Monthly Bulletin, Vol. 25, No. 5, 1961.
5. Powell, A.R., "A Study of the Reactions of Coal Sulfur in the Coking Processes", Ind.Eng.Chem., Vol. 12, No. 11, 1920.
6. Snow,R.D., "Conversion of Coal Sulfur to Volatile Sulfur Compounds During Carbonization in Streams of Gases", Ind.Eng. Chem., Vol. 24, No. 3, 1932.
7. Küçükbayrak,S., Doktora Tezi, İTÜ,Kimya Metalurji Fak., Kimya Müh.Böl., İstanbul, 1984.
8. T.S.E., "Turb ve Linyitlerde Kül Tayini", TS 1042, 1974.
9. A.S.T.M., D 3175-77, "Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke", 1977.
10. DIN 51900, "Bestimmung des Brennwertes und des Heizwertes", 1966.
11. A.S.T.M., D 3178-73, "Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke", 1974.
12. A.S.T.M., D 3179-73, "Nitrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke",1974.
13. T.S.E., "Eschka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini," TS 363, 1966.
14. A.S.T.M., D 2492-68, "Forms of Sulfur in Coal," 1974.
15. Clarence, K., "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Vol. 1, Academic Press, New York, 1978.
16. T.S.E., "Taş Kömüründe Toplam Rutubet Tayini", TS 690, 1974.

Tablo 1 Çayırhan linyitinin kısa analiz sonuçları

	Havada Kuru Temel	Kuru Temel
Nem, %	15.2	-
Uçucu madde, %	41.4	48.8
Kül, %	14.9	17.6
Sabit Karbon, %	28.5	33.6
Üst ısıl değer,cal/g	3720	4390
Alt ısıl değer,cal/g	3548	4187

Tablo 2 Çayırhan linyitinin elementel analiz sonuçları

	Havada Kuru Temel, %	Kuru Temel, %
C	38.9	45.9
H	3.3	3.9
N	1.7	2.1
O	20.0	23.4
S	6.0	7.1

Tablo 3 Çayırhan linyitinin kükürt türleri analiz sonuçları

	Havada Kuru Temel,%	Kuru Temel, %
$S_{piritik}$	1.7	2.0
$S_{sülfat}$	0.8	0.9
$S_{organik}$	3.5	4.2
S_{toplam}	6.0	7.1
S_{yanar}	5.0	6.0
$S_{külde}$	1.0	1.1

Tablo 4 Karbon dioksit akımının kükürt giderme ve yarıkok verimine etkisi (30 dak; 800°C)

	Kesikli	Sürekli (100 cm^3/dak)
S_{toplam} %	4.1	5.5
ΔS_{toplam} %	64.8	58.4
Yarıkok verimi %	60.3	53.8

$$\% \Delta S_{toplam} = 100 \times (\% S_{linyit} - \% S_{yarıkok} \times \text{Yarıkok verimi}) : (\% S_{linyit})$$

Tablo 5 Çayırhan linyitinin toplam kükürt giderme ve yarıkok veriminin karbonizasyon süre ve sıcaklığı ile değişimi

Sıcaklık °C	Süre, dak.							
	5		15		30		60	
	ΔS_{toplam} %	Yarıkok verimi %	ΔS_{toplam} %	Yarıkok verimi %	ΔS_{toplam} %	Yarıkok verimi %	ΔS_{toplam} %	Yarıkok verimi %
300	6.9	93.6	9.0	93.2	13.7	92.2	13.1	91.8
400	22.6	82.4	30.5	80.7	31.2	79.5	30.9	78.9
500	38.9	72.2	42.2	72.2	45.3	71.2	46.7	71.2
600	43.1	67.6	47.1	66.7	49.9	66.1	50.0	66.2
700	55.8	62.7	56.5	62.8	59.7	62.0	60.2	62.1
800	57.6	61.3	63.9	60.4	64.8	60.3	64.9	59.7
900	64.2	59.2	65.0	58.9	66.6	58.7	66.1	58.1

Tablo 6 Karbon dioksit ortamında üretilen yarıkokların uçucu madde ve kül içerikleri (kuru temel)

Sıcaklık, °C	Uçucu Madde %	Kül %
300	41.7	19.3
400	32.0	22.4
500	23.1	25.2
600	15.4	27.1
700	14.7	29.1
800	10.0	29.7
900	9.1	31.0