

Piritin N₂ Atmosferinde Isıl Bozunmasına Su Buharının Etkisi

The Effect of Water Vapor on the Thermal Decomposition of Pyrite in N₂ Atmosphere

Nesrin BOYABAT ^a, A.Kadir ÖZER ^{b,*}, Samih BAYRAKÇEKEN ^c ve M.Şahin GÜLABOĞLU ^b

^a Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

^b Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

^c Atatürk Üniversitesi, K.K. Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü, 25240, Erzurum

Geliş Tarihi/Received : 04.05.2009, Kabul Tarihi/Accepted : 16.06.2009

ÖZET

Bu çalışmada pirit mineralinin azot atmosferinde ısıl bozunması üzerine su buharının etkisi yatay bir boru fırın içinde incelendi. Deneysel parametreler olarak sıcaklık, zaman ve su buharı konsantrasyonu kullanıldı. Azot/su buharı ortamında elde edilen verilere göre, piritin bozunması üzerine su buharının bozunma hızını arttırdığı gözlemlendi. Bozunma reaksiyonunun, "büzülen çekirdek modeli" ile iyi uyum sağladığı ve farklı hız kontrol basamaklı iki bölgeye ayrıldığı belirlendi. Hız kontrol basamakları, düşük dönüşümlerde akışkan filminden ısı transferi kontrollü, yüksek dönüşümlerde ise kül filminden difüzyon kontrollü olduğu tespit edildi. Bu gaz ve kül filmi mekanizmalarının aktivasyon enerjileri sırası ile 77 ve 81 kJ/mol-1 olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler : Pirit, Isıl bozunma, Su buharı, Büzülen çekirdek modeli.

ABSTRACT

In this study, the effect of water vapor on the thermal decomposition of pyrite mineral in nitrogen atmosphere has been investigated in a horizontal tube furnace. Temperature, time and water vapor concentration were used as experimental parameters. According to the data obtained at nitrogen/water vapor environment, it was observed that the water vapor on the decomposition of pyrite increased the decomposition rate. The decomposition reaction is well represented by the "shrinking core" model and can be divided into two regions with different rate controlling step. The rate controlling steps were determined from the heat transfer through the gas film for the low conversions, while it was determined from the mass transfer through product ash layer for the high conversions. The activation energies of this gas and ash film mechanisms were found to be 77 and 81 kJ/mol-1, respectively.

Keywords : Pyrite, Thermal decomposition, Water vapor, Shrinking core model.

1. GİRİŞ

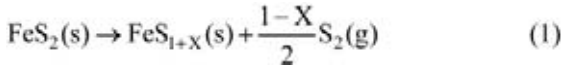
Kükürt içeren yakıtların yakılması sonucu oluşan SO₂ başta hava kirliliği olmak üzere, önemli ölçüde çevre sorunlarına neden olmakta, insan sağlığı, hayvanlar, tarım ürünleri, tarihi sitler, topraklar, akarsular ve göller olumsuz yönde etkilenmektedir (Longhurst, 1993). SO₂'in atmosfere atılması sadece doğayı olumsuz yönde etkilemekle kalmayıp, önemli bir kimy-

asal madde olan kükürdün de kaybına sebep olmaktadır. Bu yüzden kükürt bileşiklerinin yanma sonucu atmosfere atılmasının önlenmesi veya en azından atılan miktarın azaltılması gerekmektedir. Yakma öncesi kömürlerin kükürkten arındırılması, bu sorunun azaltılması için uygun bir işlem olarak görülmekte olup, bu metotların içerisinde kömürlerin en etkin ve verimli değerlendirilmesinde kullanılan metotlardan birisi ısıl bozunma (piroliz)dir (Kuo, 1984).

* Yazışılan yazar/Corresponding author. E-posta adresi/E-mail address : kadirozer@atauni.edu.tr (A. K. Özer)

Isıl bozunurma sırasında kükürt türlerinin davranışlarının önceden bilinmesi, bu işlemin etkin bir şekilde uygulanabilmesi açısından çok önemlidir. Diğer taraftan, pirit mineralinin ısıl bozunması, birtakım temel proseslerde yer almaktadır. Özellikle, kömürün yanması, kömürlerin gazlaştırılması ve sıvılaştırılması gibi işlemlerde, şartlara bağlı olarak pirit minerali ısıl bozunmaya uğramaktadır (Wiltowski, 1987).

İnert atmosferde piritin ısıl bozunması aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Reaksiyona göre oluşan katı ürün pirotit ve gaz ürün S₂'dir.

Değişik atmosferlerde (N₂, Ar, He, CO₂, H₂, O₂, CO, H₂S gibi) piritin ısıl bozunma mekanizması ve kinetiği birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Hoare, 1998; Monteiro, 1981; Watkinson, 1972; Coats, 1966; Hong, 1997; Jovanovic, 1989; Yamazaki, 1968; Scwab ve Philinis, 1947; Coats ve Bright, 1966; Lambert, 1988; Hu, 2002; Boyabat, 2003; Hu, 2003; Hansen, 2003; Hu, 2006; Yan, 2008). Fakat piritin bu inert atmosferlerde bozunmasında su buharının etkisi sadece (Levy, 1988) tarafından TG'de incelenmiş ve 10 kPa su buharı basıncına kadar reaksiyonu hızlandırdığı ve bu basıncın üzerinde reaksiyonun ilerlemesine negatif etki yaptığı gözlenmiştir.

Isıl bozunma için gereken yüksek sıcaklık ortamları genelde bir yakıtın yanması sonucu meydana gelen N₂, CO₂ ve H₂O gibi gazların karışımlarından oluşmaktadır. Daha önceki çalışmamızda N₂ atmosferinde piritin ısıl bozunma kinetiği incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada ise N₂ atmosferinde bozunma üzerine su buharının etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

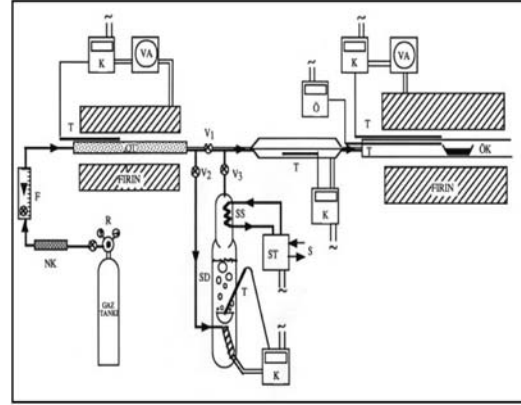
2. MATERYAL VE METOD

Artvin-Murgul bakır maden sahasından temin edilen pirit mineralleri mekanik olarak temizlendikten sonra kil, oksit ve yüzey karbonatlarından arındırmak amacıyla % 10'luk HCl çözeltisinde birkaç gün bekletildi. Su ile yıkanıp kurutulan örnekler küreli değirmende küreselleştirilip, ASTM standartlarına uygun eleklerde ıslak elme ile sınıflandırıldı. Pirit numunesinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan pirit numunesinin özellikleri.

Tane Boyutu	% Fe	% S	Atomik Oran (S/ Fe)	% FeS ₂
-30 + 35 mesh (dp = 0.0548 cm)	46.37	53.23	2.001	99.60

Boyabat ve arkadaşları (2003) tarafından tane boyutunun ve gaz akış hızının etkisinin incelendiği çalışmanın sonuçlarına göre, bu araştırmada uygun ortalama tane boyutu 0,0548 cm ve gaz akış hızı 1674 cm/dk olarak sabit alındı. Deneyler, hassas sıcaklık kontrol ünitesine sahip elektrikle ısıtılan yatay bir boru fırın içerisinde izotermal şartlar altında gerçekleştirildi. Bozunma deneylerinin yapıldığı deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Isıl bozunma işleminin yapıldığı deney düzeneği (R-Basınç ayarlayıcı, NK-Nem tutucu, F- Debimetre, T-Termokupl, OT-Oksijen tutucu, VA-varyak, K-Sıcaklık ölçüm ve kontrol cihazı, V1, V2, V3-Valnalar, SD- Su buharı doyurma tankı, SS-Su buharı yoğunlaştırıcı, ST-Sirkülasyonlu termostat, Ö- Sıcaklık ölçüm cihazı, ÖK-Örnek kabı).

Basıncılı tüpten alınan N₂ gazı, akış ölçer ve oksijen tutucusu ve nemlendiriciden geçirildikten sonra fırına gönderildi. Nemlendirici düzeneği istenilen sıcaklıkta tutulabilen bir su sütunu ve bunun üzerine monte edilmiş ayrı bir sıcaklık kontrol sistemine sahip soğutucudan oluşmuştur. Nemlendirilecek gaz, su sütununun alt tarafından ince kabarcıklar şeklinde dağıtılmış olarak beslenir. Kabarcıkların su sütunu içinde yükselmesi sırasında istenilen oranlardan daha yüksek konsantrasyonda nem içeriğine ulaşan gaz, soğutucuya girmekte ve burada istenilen neme ait çığlenme noktasına kadar soğutulmak suretiyle gaz-su buharı oranı hassas bir şekilde ayarlanarak reaktöre gönderilmektedir. Nemlendirici ile reaktör arasındaki bölgede, nemin yoğunlaşmasına engel olmak için borular sıcaklığı

kontrol edilebilen bir ısıtıcı ile sarılmıştır. Deneylerde 0,5 g civarında pirit örneği, tanecikleri düşürmeyecek aralığa sahip çelik bir tordan yapılmış örnek kabı içerisinde tek sıra halinde yayılmış olarak arzu edilen sıcaklığa ayarlanmış ve içinden N₂/su buharı geçmekte olan reaktöre yerleştirildi. İstenilen sürelerde bekletilen örnekler reaktörün soğuk bölgesine çekildi ve havadaki oksijen ile herhangi bir reaksiyon vermemesi için N₂ akışında soğutuldu. Reaksiyona girmiş örnekler önce 1/1 HCl çözeltisinde çözüldü ve H₂O₂ ile Fe(II) Fe(III)'e yükseltgendikten sonra kompleksometrik yöntemle 5-sülfosalisilik asit indikatörü yardımı ile EDTA eşliğinde titre edildi. Buradan bozunan kısma eşdeğer pirit miktarı hesaplandı. HCl çözeltisinde çözünmeyen pirit HNO₃ çözeltisi içinde çözüldü ve aynı yöntemle demir tayini yapıldı ve bozunmadan kalan pirit miktarı hesaplandı. İki analizden hesaplanan pirit miktarlarının toplamı deney için kullanılan pirit miktarı olarak göz önüne alındı. Aşağıdaki eşitliğe göre dönüşüm kesri hesaplandı.

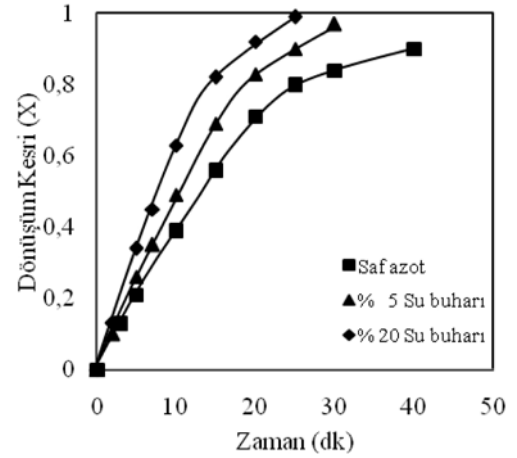
$$\text{Dönüşüm Kesri (X)} = \frac{\text{HCl'de çözünen demire eşdeğer pirit miktarı}}{\text{Deney için kullanılan pirit miktarı}} \quad 2$$

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

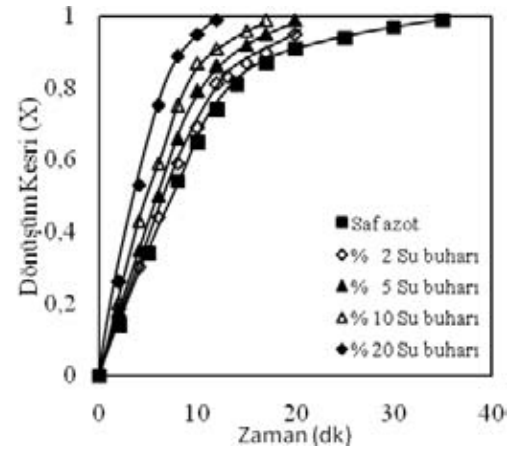
Bu çalışmada piritin N₂ atmosferinde ısıl bozunması üzerine su buharının etkisi araştırıldı. Bu amaçla yazarlar tarafından daha önce yapılan çalışmalarda bozunmanın iyi gözlemlendiği 823–873 K arasındaki sıcaklıklarda % 0; 5 ve 20 oranlarında su buharı ihtiva eden N₂ atmosferinde sıcaklığın etkisi ve ayrıca orta bir sıcaklıkta (853 K) % 0; 2; 5; 10 ve 20 oranlarında su buharı ihtiva eden N₂ atmosferinde su buharı konsantrasyonunun etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 2, 3 ve 4'de zamanın bir fonksiyonu olarak verilmiştir.

Bu verilerden, artan sıcaklıkla hem bozunma hızının hem de erişilebilen maksimum dönüşüm oranının arttığı görülmektedir. Su buharı, düşük sıcaklıklarda çok daha belirgin bir şekilde ısıl bozunmayı artırırken yüksek sıcaklıklarda bu etki azalmaktadır. Diğer yandan, artan sıcaklıkla daha da belirginleşen büküm noktaları ortaya çıkmaktadır. Büküm noktalarına kadar olan bozunma hızlarının, büküm noktalarından sonraki bozunma hızlarına göre sıcaklıktan daha fazla

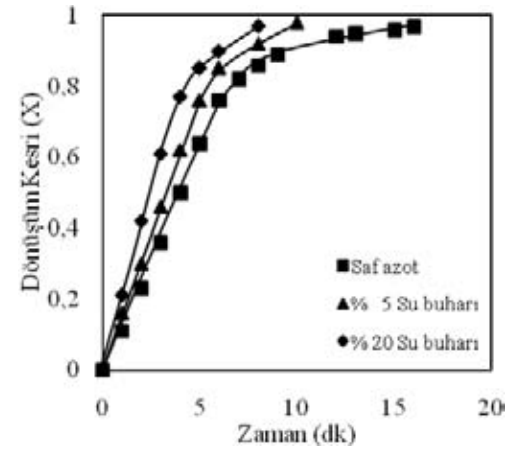
etkilendiği bu eğrilerden tespit edilmiştir.



Şekil 2. 823 K'de azot/su buharı atmosferinde piritin bozunma hızı üzerine su buharı oranının etkisi.



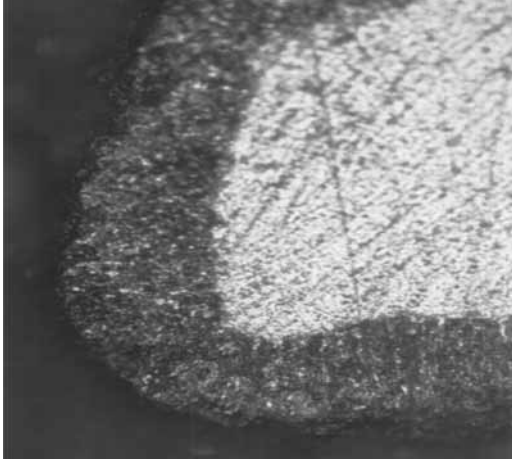
Şekil 3. 853 K'de azot/su buharı atmosferinde piritin bozunma hızı üzerine su buharı oranının etkisi.



Şekil 4. 873 K'de azot/su buharı atmosferinde piritin bozunma hızı üzerine su buharı oranının etkisi.

Su buharı konsantrasyonunun bozunma hızı üzerine olan etkisi Şekil 2, 3 ve 4'den üç sıcaklık içinde su buharının artan konsantrasyonu ile bozunma hızının arttığı gözlemlenmektedir. Su buharının varlığında da saf N₂ ortamındaki benzer şekilde büküm noktaları ortaya çıkmaktadır.

Tek bir partikülde piritin ısıl bozunma reaksiyonu ilerleyişi Şekil 5'de görülmektedir.

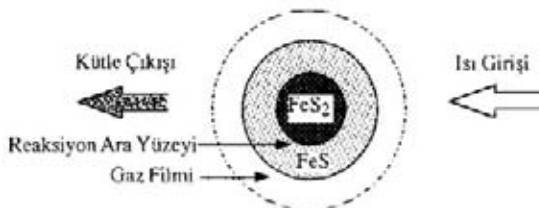


Şekil 5. Piritin ısıl bozunması esnasında reaksiyonun ilerlemesi etkisi.

Görüldüğü gibi bozunma reaksiyonu; partikülün dış yüzeyinden başlayıp merkeze doğru ilerlemekte, reaksiyona girmemiş pirit ve oluşan pirotit ürün tabakası arasında keskin bir ara yüzeyde meydana gelmektedir. Ayrıca, oluşan pirotit tabakasının ilerleyen süre ile S₂ geçişine karşı reaksiyonu tamamen durduracak kadar büyük bir direnç oluşturmadığı Şekil 2, 3 ve 4'deki % 100'e varan dönüşüm oranlarının gerçekleşmesinden anlaşılabilmektedir. Bu durum, pirotit tabakasının oldukça gözenekli olduğunu göstermekte olup, literatür (Hoare, 1988, Yamazaki, 1968) sonuçlarıyla da uyumaktadır.

3. 1. Reaksiyonun Modellenmesi

Bozunma olayı Şekil 6'daki gibi şematik olarak gösterilebilir;



Şekil 5. Piritin ısıl bozunması esnasında reaksiyonun ilerlemesi etkisi.

Reaksiyonun keskin bir ara yüzeyde gerçekleşmesi, bozunma olayının bükülen çekirdek modeline göre yürümekte olduğunu göstermektedir (Levenspiel, 1999).

Böyle bir bozunma olayında, aşağıdaki adımların varlığı düşünülebilir;

1. Gaz filmi içinden ısı transferi,
2. Kül filmi içinden ısı transferi,
3. Pirit-pirotit ara yüzeyinde elementel kükürdün oluşumu,
4. Gözenekli pirotit içerisinde kükürt buharının difüzyonu,
5. Gaz filminden kükürt buharının difüzyonu.

Bu adımlardan en yavaş yürüyenin tüm reaksiyon hızını kontrol ettiği kabul edilmektedir. Bu durumda;

Akışkan filminden ısı ve kütle transfer kontrollü durum için,

$$k_1 t = X \quad (3)$$

Reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde kimyasal kontrollü durum için,

$$k_2 t = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (4)$$

Kül filminden difüzyon kontrollü durum için,

$$k_3 t = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (5)$$

ifadeleri geçerlidir. Bu bağıntılardaki k, t ve X sırasıyla, görünür hız sabiti, reaksiyon süresi ve dönüşüm kesrini göstermektedir. Bozunma olayında hız belirleyici basamağın bulunması için, deneylerden elde edilen veriler bu bağıntılara uygulandı. Tüm dönüşüm aralığı için bu ifadelerin hiçbiri uyum sağlamadı. Ancak, dönüşüm-zaman eğrilerinde görülen büküm noktalarından önceki aralıkta (3) bağıntısı, büküm noktalarından sonraki aralıkta ise (5) bağıntısı iyi uyum göstermektedir. Bu sonuçlara göre, büküm noktasından önceki aralıkta pirit yüzeyinde oluşan kül filmi belli değere ulaşmaya kadar bozunma olayı akışkan filminden ısı transfer kontrollü mekanizmaya göre yürümektedir. Büküm noktasından sonraki aralıkta kül filminin kalınlaşması ile hız kontrol mekanizması kül filminden difüzyon kontrollü hale geçmektedir. Elde edilen görünür hız sabitleri ve Arrhenius ifadesi kullanılarak, akışkan filminden ısı transfer kontrollü durum için (büküm noktalarına kadar olan dönüşüm aralığı için) 77 kJ.mol⁻¹ (R² = 0,974), kül filminden difüzyon kontrollü durum

için ise (büküm noktalarından sonraki dönüşüm aralığı için) 81 kJ.mol⁻¹ (R² = 0,953) değerlerinde aktivasyon enerjileri bulundu. Bu değerler daha önce Boyabat ve arkadaşları (2003) tarafından saf N₂ atmosferinde yapılan çalışmada elde edilen değerlere göre (akışkan filminden ısı transfer kontrollü durum için 113 kJ.mol⁻¹ ve kül filminden difüzyon kontrollü durum için 96 kJ.mol⁻¹) daha düşük bulunmuştur. Bu sonuca göre, su buharı bozunma olayını hızlandırmaktadır.

Regresyon analiz metodu kullanılarak deneysel verilerden matematiksel model türetildi. Akışkan filminden transfer kontrollü durum için (büküm noktalarına kadar) dönüşüm ilişkisi;

$$X = 6,7.10^3 C^{0,19} e^{(-9261/T)} t \quad (6)$$

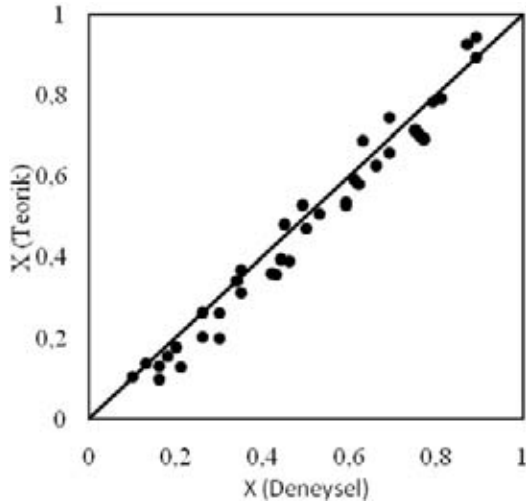
Kül filminden transfer kontrollü durum için (büküm noktası sonrası için) dönüşüm ilişkisi;

$$X = 7,6.10^3 C^{0,24} e^{(-9743/T)} t \quad (7)$$

olarak bulundu.

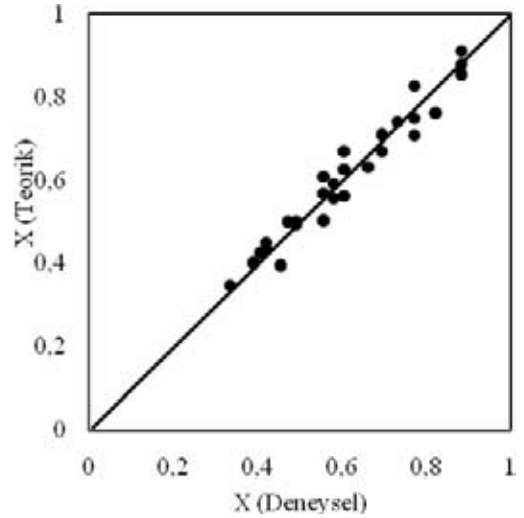
Burada, C; su buharı oranı (%), T; reaksiyon sıcaklığı (K), t; süre (dk), X; dönüşüm fraksiyonudur.

Deneysel ve Teorik değerler arasındaki uyum akışkan filminden ısı transfer kontrollü durum için Şekil 7 ve kül filminden difüzyon kontrollü durum için ise Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Akışkan filminden transfer kontrollü durum için deneysel ve teorik değerler arasındaki uyum.

İstatistikî analizden elde edilen dönüşüm ilişkilerinin, şekillerden ve regresyon sonuçlarından da görüldüğü gibi çalışma aralığında kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 8. Kül filminden difüzyon kontrollü durum için deneysel ve teorik değerler arasındaki uyum.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

Piritin ısı bozunmasında ortamda su buharının mevcudiyeti bozunma hızını belirgin bir şekilde arttırdığı gözlenmiştir.

Bozunma reaksiyonu, partikülün dış yüzeyinden başlayıp merkeze doğru ilerlemekte ve reaksiyona girmemiş pirit ve oluşan pirotit ürün tabakası arasında keskin bir ara yüzeyde meydana gelmektedir.

Bozunma olayı iki ayrı bölgede ve iki ayrı hız kontrol mekanizmasına göre yürümektedir. Bozunmanın başlangıcından, büküm noktasına kadar olan aralıkta, akışkan filminden ısı transfer kontrollü mekanizma geçerli olduğu halde, büküm noktasından sonraki aralıkta, kül filminden elementel kükürt buharının difüzyonu hız kontrol basamağı olmaktadır.

Su buharının dönüşümü arttırması sonucunda aktivasyon enerjileri saf azot ortamında elde edilen aktivasyon enerjilerine göre daha düşüktür.

KAYNAKLAR

- Boyabat, N., Özer, A. K., Bayrakçeken, S., Gülaboğlu, M. S. 2003. Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere, *Fuel Process Technol.* (85), 179-188.
- Coats, A. W. and Bright, N. F. H. 1966. The kinetics of thermal decomposition of pyrite, *Can. J. Chem.* (44), 1191-1195.
- Hansen, J. P., Jensen, L. S., Wedel, S. and Dam-Johansen, K. 2003. Decomposition and oxidation of pyrite in a fixed-bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* (42), 4290-4295.
- Hoare, I. C., Hurst, H. J., Stuart, W. I. 1988. Thermal decomposition of pyrite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84 (9), 3071-3077.
- Hong, Y. and Fegley, B. 1997. The kinetics of mechanism of pyrite thermal decomposition, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (101), 1870-1881.
- Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P., Zou, J., Che, H. 2002. Study on the kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrites, *Thermochimica Acta.* (389), 79-83.
- Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P. 2003. Thermal behaviors of mechanically activated pyrites by thermogravimetry (TG), *Thermochimica Acta.* (398), 233-240.
- Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., Hansen, J. P. 2006. Decomposition and oxidation of pyrite, *Progress in Energy and Combustion Science.* (32), 295-314.
- Jovanovic, Dj. 1989. Kinetics of Thermal Decomposition of pyrite in an inert atmosphere, *J. of Thermal Analysis.* (35), 1483-1492.
- Lambert, J. M., Simkovich, G. and Walker, P. L. 1998. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite Transformation, *Metall Mater Trans B*, 29B, 385-396.
- Levenspiel, O, 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed.; John Wiley: New York.
- Levy, J. H., and White, T.J. 1988. The reaction of pyrite with water vapor. *Fuel.* (67), 1336 -1339.
- Longhurst, J. W. S., Raper, D. W., Lee, D. S., Bridget, A. H., Conlan, B. and King, H. J. 1993. Acid Deposition: a Select Review, 1852-1990, *Fuel.* (72), 1261-1280.
- Monteiro, J. L. F. 1981. Thermal decomposition of pyrite in a fluidized bed, *the can. J. of Chem. Eng.* (59), 511-516.
- Schwab, G. M., Philinis, J. 1947. Reactions of Iron Pyrite: Its Thermal Decomposition, Reduction by Hydrogen and Air Oxidation, *J Am Chem Soc.* 69 (11), 2588-2596.
- Yamazaki, S., Asaki, Z. and Kondo, Y. 1968. Thermal decomposition of pyrite in a fluidized bed, *Trans. of the Metall. Soc. of Aime.* (242), 896-902.
- Yan, J., Xu, L., Yang, J. 2008. A study on the thermal decomposition of coal-derived pyrite, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (82), 229-234.
- Watkinson, A. P. And Germain, C. 1972. Thermal decomposition of pyrite in fluidized Beds, *Can. Metall.Quarterly.* 11 (3), 535-547.
- Wiltowski, T., Hincley, C. C. And Smith, G. W. 1987. Kinetics and mechanisms of iron sulfide reductions in hydrogen and carbon monoxide, *J. of Solid State Chem.* (71), 95-102.