

Pirit Mineralinin CO₂ Atmosferinde Termal Bozunmasında Su Buharının Etkisi

Nesrin BOYABAT¹ Hatice BAYRAKÇEKEN² Samih BAYRAKÇEKEN³

ÖZET: Karbondioksit ve karbondioksit+su buharı atmosferlerin de pirit mineralinin termal bozunma kinetiği incelendi. Bu amaçla elektrikle ısıtılan yatay bir boru fırın kullanıldı. Numune taşıyıcı içinde tek sıra oluşturacak şekilde fırına konan pirit taneciklerinin bozunma hızı üzerine; gaz akış hızı, sıcaklık, süre ve gaz bileşiminin etkileri incelendi. Reaksiyon ilerleyişi, deney sonunda elde edilen katı ürünün kimyasal analizi ile izlendi. Bozunma reaksiyonunun “büzülen çekirdek modeli” ile uyum sağladığı ve farklı hız kontrol basamaklı iki bölgeye ayrılabilirdiği bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Pirit, ısıtıl bozunma, karbondioksit, su buharı, büzülen çekirdek modeli



Effect of the Water Vapor in CO₂ Atmosphere on Thermal Decomposition of Pyrite Mineral

ABSTRACT: Thermal decomposition kinetics of pyrite in carbon dioxide and carbon dioxide + steam environments has been investigated. For this propose, an electrically heated horizontal tube furnace was used. The effects of gas flow rate, reaction temperature, time and gas composition on decomposition rate of spherical pyrite particles, which were placed in the furnace in sample holder as evenly spread with single layer, were determined. The extend of reaction was measured after each experiment by chemical analysis of solid residue obtained. The decomposition reaction is well represented by the “shrinking core” model and can be divided into two region with different rate controlling step.

Keywords: Pyrite, thermal decomposition, carbon dioxide, water vapor, shrinking core model

¹ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

² Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

³ Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Bölümü, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hatice BAYRAKÇEKEN, hatbay@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Pirit (FeS_2) içinde Co, Ni, Cu, Mo gibi elementlerin eser miktarda bulunduğu, içeriğindeki kükürdün polisülfür şeklinde bağlandığı bir mineraldir (Bhargava, 2009). Pirit yer kabuğunda serbest, diğer sülfürlü mineraller yanında ve kömür içerisinde önemli miktarda bulunmaktadır (Yan, 2008). Sülfürlü minerallerin termal işlemleri ve kömürün yakılması sırasında ortamda bulunan gazlarla değişik etkileşimlerde bulunmaktadır. Reaksiyon veya kurutma ortamlarındaki yüksek CO_2 ve su buharı oranlarında davranışı hakkında bilgiler oldukça azdır. Bu işlemler sırasında kükürt türlerinin davranışlarının önceden bilinmesi, özellikle bunun piritin kurutulması işleminde etkin bir şekilde uygulanabilmesi açısından çok önemlidir.

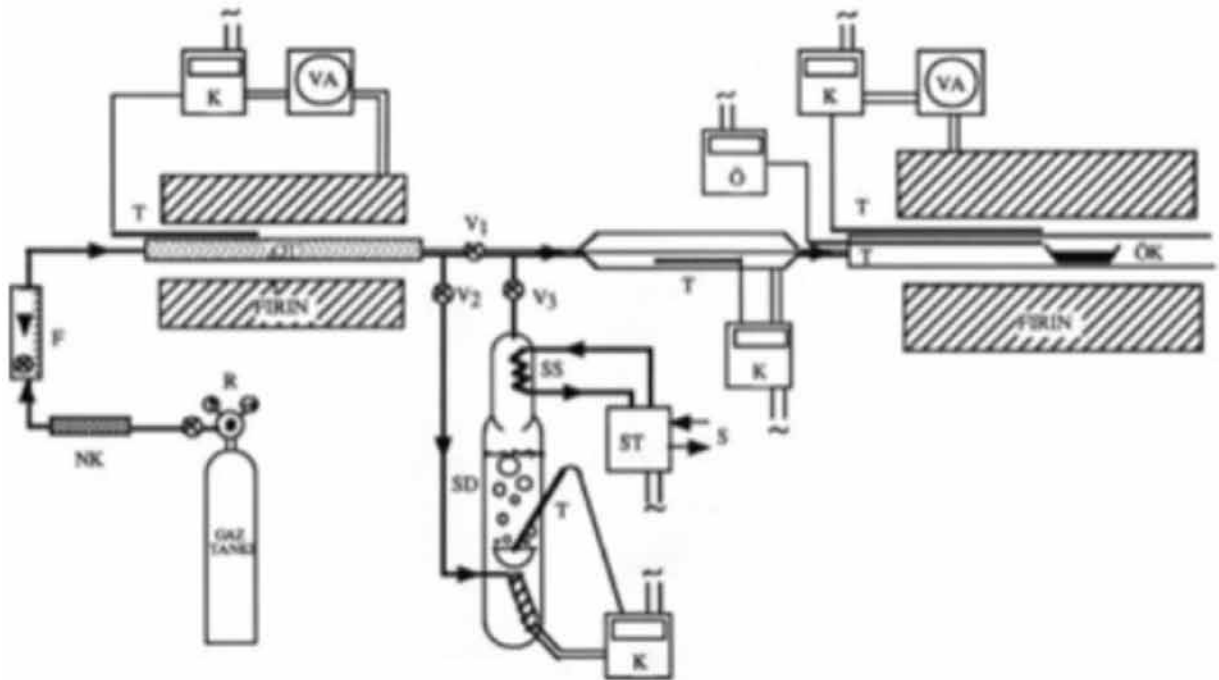
Daha önceki çalışmalarda N_2 atmosferinde piritin ısıl bozunma kinetiği incelenmiştir (Boyabat, 2003). Yapılan bu çalışmada ise CO_2 atmosferinde piritin bozunması üzerine su buharının etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Artvin-Murgul bakır maden sahasından toplanan pirit kristalleri mekanik ve kimyasal yolla saflaştırıldı.

Kürelideğirmende küreselleştirilip, ASTM standartlarına uygun eleklerde ıslak eleme ile sınıflandırıldı ve deneylerde 0.0548 cm tane boyutlu fraksiyonlar kullanıldı. Deneyler, hassas sıcaklık kontrol ünitesine elektrikli yatay bir boru fırın içerisinde izotermal şartlar altında gerçekleştirildi (Şekil 1). Basınçlı çelik tüplerden sağlanan CO_2 sırasıyla nem tutucu debimetre ve oksijen tutucusundan geçirildikten sonra fırına verildi. Su buharı içeren atmosferlerde çalışma durumunda reaktöre giren gaz, nemlendirici düzeneğinden geçirildikten sonra reaktöre gönderildi. Bu düzenek istenilen sıcaklıkta tutulabilen bir su sütünü ve bunun üzerine monte edilmiş ayrı bir sıcaklık kontrol sistemine sahip soğurucudan oluşmuştur. Deneylerde 0.5000 g civarında pirit örneği, içinden gaz geçecek şekilde hazırlanmış bir örnek kabına tek sıra halinde yayılmış olarak, istenilen sıcaklığa ayarlanmış ve içinden piroliz gazı geçmekte olan reaktöre yerleştirildi.

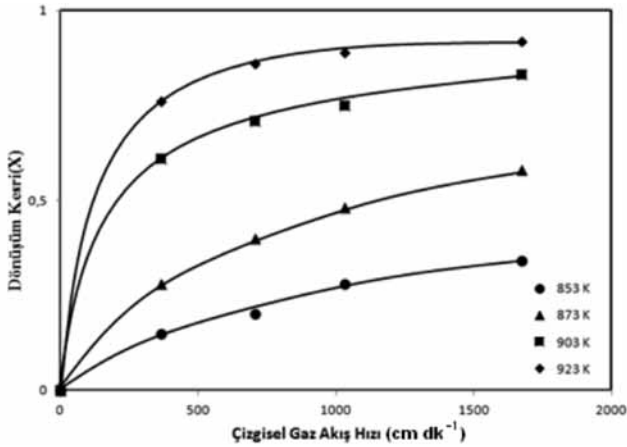
Isıl işlem süresi sonunda alınan örnekler HCl çözeltilisinde çözüldü ve çözünen demir kompleksometrik metotla tayin edildi. Bunun, örneğin içerdiği demire oranı, dönüşüm kesri (X) olarak hesaplanmıştır.



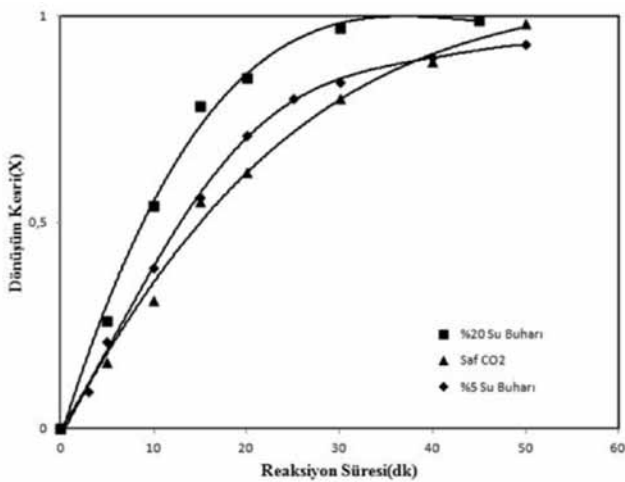
Şekil 1. Isıl bozunma işleminin yapıldığı deney düzeneği (R-Basınç ayarlayıcı, NK-Nem tutucu, F- Debimetre, T-Termokupl, Ö-Oksijen tutucu, VA varyak, K-Sıcaklık ölçüm ve kontrol cihazı, V1, V2, V3- Vanalar, SD- Su buharı doyurma tankı, SS-Su buharı yoğunlaştırıcı, ST-Sirkülasyonlu termostat, Ö- Sıcaklık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

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada piritin termal bozunma hızı üzerine; gaz akış hızının, sıcaklığın ve su buharının etkileri araştırıldı. Gaz akış hızının etkisini incelemek için saf CO₂'nin farklı gaz akış hızlarında, 5 dakikalık sabit bozunma sürelerinde ve 873 K sıcaklığında deneyler yapıldı ve sonuçlar Şekil 2'de grafik halinde gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi gaz akış hızı arttıkça dönüşüm artmaktadır. Fakat 1000 cm dk⁻¹'lık gaz akış hızından sonra dönüşümde belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Yani bu hızdan sonra tanecik yüzeyindeki transfer dirençleri sabit kalmaktadır. Bu yüzden, bundan sonraki deneylerde 1600 cm dk⁻¹'lık gaz hızında çalışılmıştır.



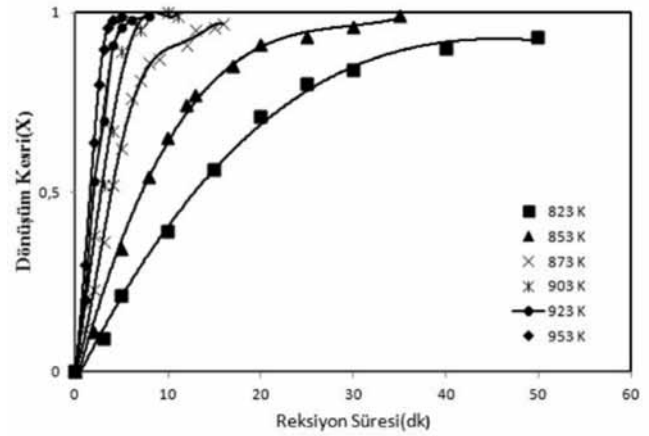
Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda ve saf karbondioksit atmosferinde piritin bozunma hızı üzerine gaz akış hızının etkisi



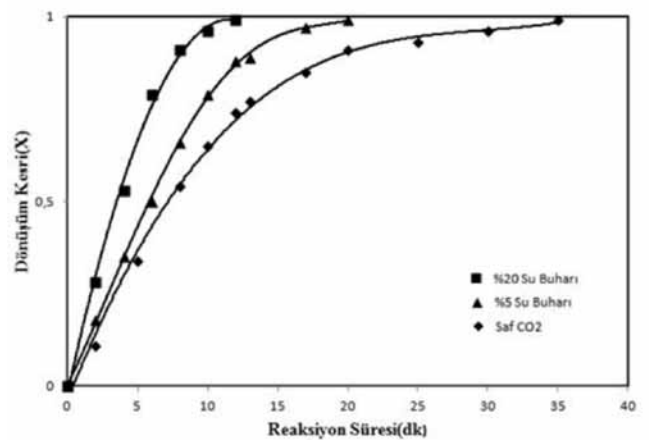
Şekil 4. 823 K'de karbondioksit + su buharı atmosferinde, piritin bozunma hızı üzerine, sürenin bir fonksiyonu olarak, su buharının etkisi

Piritin bozunma hızı üzerine sıcaklığın etkisini ortaya koymak amacıyla altı farklı sıcaklıkta deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar, Şekil 3'de zamanın fonksiyonu olarak verilmiştir. Bu grafikteki eğrilerden, artan sıcaklıkla hem bozunma hızının hem de erişilebilen maksimum dönüşüm oranının arttığı görülmektedir. Diğer yandan, artan sıcaklıkla yükselen dönüm noktalarının varlığı göze çarpmaktadır.

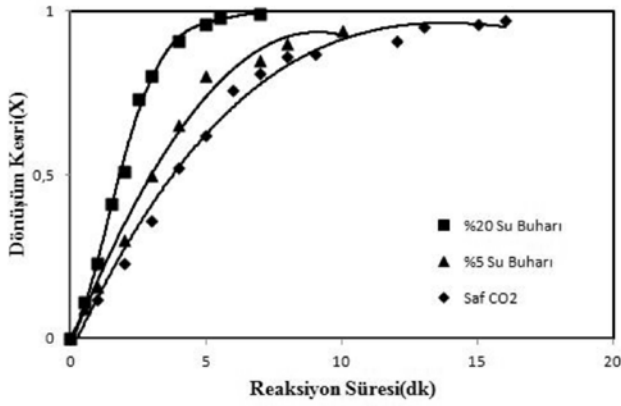
Karbondioksit atmosferinde su buharı varlığının bozunma hızı üzerine olan etkisini incelemek amacıyla 823, 853 ve 873 K sıcaklıklarının her birinde değişik oranlarda su buharı içeren CO₂ atmosferinde deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4, 5 ve 6'da grafikler halinde verilmiştir.



Şekil 3. 0.0548 cm tane boyutuna sahip piritin, saf karbondioksit atmosferindeki bozunma hızı üzerine, sürenin bir fonksiyonu olarak sıcaklığın etkisi



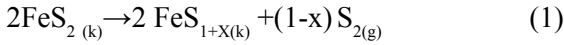
Şekil 5. 853 K'de karbondioksit + su buharı atmosferinde, piritin bozunma hızı üzerine, sürenin bir fonksiyonu olarak, su buharının etkisi



Şekil 6. 873 K'de karbondioksit + su buharı atmosferinde, piritin bozunma hızı üzerine, sürenin bir fonksiyonu olarak, su buharının etkisi

Çalışılan bütün sıcaklıklarda artan su buharı oranıyla dönüşüm hızının arttığı görülmektedir. Su buharının varlığında da saf CO₂ ortamındakine benzer şekilde büküm noktaları ortaya çıkmaktadır.

Pirit mineralinin termal bozunma reaksiyonu eşitlik (1)'e göre yürümektedir (Tsai, 1982) ve reaksiyon sonucunda pirotit ve elementel kükürt oluşturmaktadır.



Termal analiz verileri, yukarıdaki reaksiyonun 673 K'den sonra başladığını, 973K'nin üzerinde tamamlandığını göstermektedir. Bu çalışmada incelenen aralıkta CO₂ ile piritin reaksiyon vermediği belirtilmektedir (Anonymous, 1980). Piritin bozunmasından meydana gelen katının yapısının incelenmesiyle, reaksiyonun oldukça keskin bir ara yüzeyde ilerlediğini, katının iç kısmında reaksiyona girmemiş pirit çekirdeğinin, dış kısmında ise oldukça gözenekli pirotit kabuğunun bulunduğu gözlenmiştir. Bu durum ve reaksiyonun keskin ara yüzeyde gerçekleşmesi bozunma olayının "büzülen çekirdek modeli" ne göre yürümekte olduğu kabulüne götürmektedir (Levenspiel, 1999). Böyle bir bozunma olayında seri halde aşağıdaki adımların varlığı düşünülebilir:

- Gaz filmi içerisinde ısı transferi,
- Kül filmi içerisinde ısı iletimi,
- Pirit-Pirotit ara yüzeyinde elementel kükürdün oluşumu,
- Gözenekli pirotit içerisinde kükürt buharının difüzyonu,
- Gaz filminden kükürdün kütle transferi.

Bu adımlardan en yavaş yürüyenin tüm reaksiyon hızını kontrol ettiği kabul edilmektedir (Bronikowski, 1984). Bu çalışmada uygulanan deney şartlarında ikinci adımın birinci adıma göre daha hızlı olduğu kabul edildiğinden, ikinci adım birinci adım yanında ihmal edilebilir. Bu durumda;

Akışkan filminden ısı veya kütle transfer kontrollü durum için,

$$kt=X \quad (2)$$

Reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde kimyasal kontrollü durum için,

$$kt=1-(1-X)^{1/3} \quad (3)$$

Kül filminden difüzyon kontrollü hal için,

$$kt=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \quad (4)$$

ifadeleri geçerlidir (Levenspiel, 1999). Bu bağıntılardaki k, t ve X sırasıyla, görünür hız sabitini, reaksiyon süresini ve dönüşüm kesrini göstermektedir. Gaz filminden kükürdün kütle transferi gözenekli ortama nazaran daha hızlı olduğundan bu basamak hız belirleyici olarak göz önüne alınmamıştır.

Bozunma olayında hız belirleyici basamağın bulunması için, deneylerden elde edilen veriler bu bağıntılara uygulanmıştır. Tüm dönüşüm aralığı için bu ifadelerinin hiçbiri uyum sağlamadı. Ancak, dönüşüm-zaman eğrilerinde görülen büküm noktalarından önceki aralıkta eşitlik 2, büküm noktalarından sonraki aralıkta ise eşitlik 4 iyi uyum gösterdi. Bu sonuçlara göre, büküm noktasından önceki aralıkta pirit yüzeyinde oluşan kül filmi belli değere ulaşmaya kadar bozunma olayı akışkan filminden transfer kontrollü mekanizmaya göre yürümektedir. Büküm noktasından sonraki aralıkta kül filminin fazla kalınlaşması ile hız kontrol mekanizması kül filminden kontrollü hale geçmektedir. Elde edilen görünür hız sabitleri ve Arrhenius ifadesi kullanılarak, akışkan filminden transfer kontrollü hal için (büküm noktalarına kadar dönüşüm aralığı için) 132 kJ mol⁻¹, kül filminden difüzyon kontrollü hal için ise (büküm noktalarından sonraki dönüşüm için aralığı için) 91 kJ mol⁻¹ değerinde aktivasyon enerjisi bulundu. Büküm noktalarına kadar olan aralık için aktivasyon enerjisi yüksek değeri, ısı transfer kontrollü mekanizmayı göstermektedir (Monterio, 1981). Saf CO₂'deki duruma benzer şekilde, su buharının varlığında da başlangıcından büküm noktalarına kadar olan dönüşüm aralığı için gaz filminden ısı transferi kontrollü mekaniz-

manın, büküm noktalarından sonraki dönüşüm aralığı için ise, kül filminden kütle transferi kontrollü mekanizmanın geçerli olduğu bulundu. % 5 ve % 20 su buharı içeren gaz atmosferinde büküm noktaları için; 148 kJ mol⁻¹, büküm noktalarından sonra için de 80 kJ mol⁻¹ değerlerinde aktivasyon enerjileri hesaplandı. Su buharının bozunma hızını artırıcı yöndeki bu etkisinin nasıl ortaya çıktığı tam olarak anlaşılammış olmakla birlikte, su buharının ısı transferini arttırma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Anonymous, 1980. Gmelins handbuch der anorganischen chemie. Auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am Main, Verlag Chemie GMBH, Berlin, 59: 390.
- Bhargava, S.K., Garg, A., Subasinghe, N.D., 2009. In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite. *Fuel*, 88: 988-993.
- Boyabat, N., Özer, A.K., Bayrakçeken, S., Gülaboğlu, M.Ş., 2003. Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere. *Fuel*, 85: 179-188.
- Boyabat, N., Özer, A.K., Bayrakçeken, S., Gülaboğlu, M.Ş., 2009. Piritin N₂ atmosferinde ısı bozunmasına su buharının etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(3): 427-432.
- Bronikowski, T., 1984. Model selection for aqueous slurry coal desulfurization. *Fuel*, 63: 116-120.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical reaction engineering*. Third Edition, Chap. 25: 568-577.
- Monterio, J.L.F., 1981. Thermal decomposition of pyrite in a fluidized bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59: 511-516.
- Tsai, SC, 1982. *Fundamentals of coal beneficiation and utilization*. Elsevier, Amsterdam-Oxford, 233-243.
- Yan, J., Xu, L., Yang, J., 2008. A study on the thermal decomposition of coal-derived pyrite. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 82: 229-234.

