

56066

T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOLİBDEN SÜLFÜRÜN KAVRULMASI SIRASINDA  
OLUŞAN ARA OKSİTLENME REAKSİYONUNUN**

**KİNETİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CEM KAHRUMAN**

Metaller Mühendisliği Anabilim Dalı  
( Üretim Metalurjisi Programı )

Danışman : Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU

**HAZİRAN - 1996**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada  $\text{MoS}_2$ 'ün  $\text{MoO}_3$ 'e kavrulması sırasında ara ürün olarak oluşan  $\text{MoO}_2$ 'nin  $\text{MoO}_3$ 'e oksidlenme kinetiği farklı sıcaklık ve oksijen baskıları için incelenmiştir.

Yüksek lisans tezimin hazırlanması sırasında ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladığım günden beri her türlü yardımı ve ilgiyi bana sunan değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İbrahim Yusufoglu'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamın gerçekleştirilmesinde bana destek olan Prof. Dr. T. Osman Özkan'a, bölümümüzün diğer öğretim üyelerine ve tez çalışmam sırasında bölüm içinde birçok şeyi paylaşarak birlikte çalıştığım araştırma görevlisi arkadaşlarıma gösterdikleri ilgi ve yardım için teşekkür ederim.

Yaşadığım sürece her zaman emekleri ve güler yüzleri ile beni destekleyen aileme ve dayıma teşekkür ederim.

CEM KAHRUMAN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
ÖZ .....	IV
ABSTRACT .....	V
NOTASYON LİSTESİ .....	VI
BÖLÜM I GİRİŞ .....	1
BÖLÜM II MATERYAL VE METHOD .....	8
2.1. Reaksiyon Sistemi .....	8
2.2. MoO <sub>2</sub> Numunesinin Hazırlanması .....	10
2.3. Mo - O Sisteminin Termodinamiğinin İncelenmesi .....	14
BÖLÜM III BULGULAR .....	16
BÖLÜM IV TARTIŞMA VE SONUÇ .....	28
4.1. Toz Numuneler İçin Kinetik Model Seçimi .....	28
4.2. Peletler İçin Kinetik Model Seçimi .....	34
4.2.1. İzotermal Koşullarda Model Seçimi.....	34
4.2.2. Non-İzotermal Koşullarda Model Seçimi .....	46
4.2.3. $k_g$ 'nin Hesaplanması .....	50
4.2.4. $D_e$ 'nin Hesaplanması .....	52
4.2.5. $h_k$ 'nin Hesaplanması .....	52
4.2.6. Termal Kararsızlık Durumu .....	54

<b>ÖZET</b>	.....	61
<b>SUMMARY</b>	.....	63
<b>KAYNAKLAR</b>	.....	65
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	.....	67



**ÖZ****MOLİBDEN SÜLFÜRÜN KAVRULMASI SIRASINDA OLUŞAN ARA  
OKSİDLENME REAKSİYONUNUN KİNETİĞİ**

MoS<sub>2</sub>'ün MoO<sub>3</sub>'e kavrulması sırasında ara ürün olarak oluşan MoO<sub>2</sub>'nin MoO<sub>3</sub>'e oksidlenme kinetiği 674-791 K sıcaklık ve 0,08-0,30 atm oksijen kısmi baskılarında incelenmiştir. Mikroelektronik mikroterazi ile reaksiyon sırasındaki ağırlık artışları termogravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Toz ve peletlerle çalışılmıştır. Reaksiyon oksijen konsantrasyonuna göre 0,6. mertebededir ve aktivasyon enerjisi 148 kJ/mol olarak bulunmuştur. Birbirine Eklenen Reaksiyon Süreleri Kuralı uygulanarak peletler için dönüşüm ile reaksiyon süresi arasında bağıntı türetilmiştir. Bu bağıntının izotermal koşullarda veya ürün tabakası gözenek difüzyonu için non-izotermal koşullarda uygulanabileceği belirtilmiştir. Reaksiyonun ekzotermik oluşu nedeniyle oluşan sıcaklık artışları sisteme ısı balansı uygulayarak hesaplanmıştır. Ayrıca sinterlenme ve çatlak oluşumunun dönüşüm üzerine etkileri incelenmiştir.

**ABSTRACT****THE KINETICS OF THE INTERMEDIATE OXIDATION REACTION  
OCCURRING DURING THE ROASTING OF MOLYBDENUM SULFIDE**

Oxidation kinetics of the intermediate-product  $\text{MoO}_2$  to  $\text{MoO}_3$  was investigated in the temperature range of 674-791 K and in the oxygen partial pressure range of 0.08-0.30 atm. The weight increases during the reaction were determined by thermogravimetric analysis by using a microelectronic microbalance. Powder and pellets were used in the experiments. The reaction is 0.6<sup>th</sup> order with respect to oxygen concentration and the activation energy was found to be 148 kJ/mol. By applying the Law of Additive Reaction Times, an equation was derived between conversion-time for pellets. It is pointed out that this equation could be applied for the isothermal conditions or for the pore diffusion through the product layer in non-isothermal conditions. The temperature rise occurred due to exothermic nature of the reaction was calculated by applying heat balance to the system. The effects of sintering and crack formation on the conversion were also investigated.

**NOTASYON LİSTESİ**

- $A_g$  : Tanenin Yüzey Alanı  
 $A_p$  : Peletin Yüzey Alanı  
 $b$  : Stokiyometrik Faktör  
 $C_A$  : A Gaz Reaktanın Konsantrasyonu  
 $C_{A0}$  : A Gaz Reaktanın Gaz Fazındaki Konsantrasyonu  
 $C_B$  : Katı Reaktanın t Anındaki Konsantrasyonu  
 $C_{B,0}$  : Katı Reaktanın t = 0 Anındaki Konsantrasyonu  
 $C_s$  : Katının Spesifik Isı Kapasitesi  
 $C_{O_2}$  :  $O_2$ 'nin Konsantrasyonu  
 $C_v$  : Gazın Sabit Hacimdeki Isı Kapasitesi  
 $C_p$  : Gazın Spesifik Isı Kapasitesi  
 $D_e$  : Efektif Difüzyon Katsayısı  
 $d_p$  : Pelet Çapı  
 $D_{O_2-N_2}$  :  $O_2$ 'nin  $N_2$  içindeki difüzyon hızı  
 $e$  : Emissivite  
 $E$  : Aktivasyon Enerjisi  
 $G^0(i)$  : i Komponentinin Gibbs Serbest Enerjisi  
 $g(X)$  : Kimyasal Reaksiyona Ait Dönüşüm Bağntısı.  
 $h_T$  : Toplam Isı Transfer Katsayısı  
 $h_k$  : Konveksiyon Isı Transfer Katsayısı  
 $H$  : Peletin Entalpisi  
 $i$  : Komponent İsmi  
 $k$  : Komponent İsmi  
 $k_e$  : Katının Isı Transfer Katsayısı  
 $k_g$  : Kütle İletim Katsayısı

- $k_0$  : Titreşim Faktörü  
 $K_p$  : Denge Sabiti  
 $k_x$  : Birim Hacme Göre İfade Edilen Hız Sabiti  
 $k_s$  : Birim Yüzeğe Göre İfade Edilen Hız Sabiti  
 $k_{SB}$  : Stefan - Boltzmann Sabiti  
 $m$  : Oksijen Konsantrasyonuna Göre Mertebe  
 $M$  : Mol Tartısı  
 $M_{O_2}$  :  $O_2$ 'nin Mol Kütlesi  
 $M_{N_2}$  :  $N_2$ 'un Mol Kütlesi  
 $n$  : Çekirdeklenme ve Büyüme Modelinde Katsayı  
 $N_{Nu}^*$  : Modifiye Nusselt Sayısı  
 $N_{Sh}^*$  : Modifiye Sherwood Sayısı  
 $N_{Pr}$  : Prandl Sayısı  
 $N_{Re}$  : Reynold Sayısı  
 $N$  : 1 Mol Reaktandan Oluşan Ürünün Mol Sayısı.  
 $P_{O_2}$  : Oksijenin Kısmi Baskısı  
 $P_T$  : Toplam Baskı  
 $P(X)$  : Gözenek Difüzyonuna Ait Dönüşüm Bağntısı  
 $r_0$  : Reaksiyona Girmemiş Tanenin Başlangıç Yarıçapı  
 $r$  : Reaksiyona Girmemiş Tanenin  $t$  Anındaki Yarıçapı  
 $r_A$  : Reaksiyon Hızı  
 $R$  : 0 ile  $R_0$  Arasında Değer Alan Peletle İlgili Boyutsal Koordinatı  
 $R_0$  : Peletin İlk Yarıçapı  
 $R$  : Gaz Sabiti  
 $R_g$  : Gaz Sabiti  
 $T$  : Mutlak Sıcaklık



- $T_c$  : Pelet Sıcaklığı  
 $T_g$  : Gaz Fazı Sıcaklığı  
 $T_r$  : İndirgenmiş Sıcaklık  
 $t$  : Süre  
 $t^*$  : Boyutsuz Süre  
 $T_{kr}$  : Kritik Sıcaklık  
 $T_r$  : İndirgenmemiş Sıcaklık  
 $V_g$  : Tanenin Hacmi  
 $V_p$  : Peletin Hacmi  
 $\Delta H_B$  : Reaksiyon Isısı  
 $\Delta G^0_T$  : T Sıcaklığında Reaksiyona Ait Serbest Enerji Değişimi  
 $\Delta m(t)$  : t Anındaki Ağırlık Artışı  
 $\Delta m(\infty)$  : Reaksiyon Tamamlandığındaki Ağırlık Artışı  
 $\delta$  : Gaz Filmi Kalınlığı  
 $\varepsilon$  : Gözeneklilik  
 $\varepsilon_s$  : Son Gözeneklilik  
 $\varepsilon_b$  : Başlangıç Gözenekliliği  
 $\varepsilon_I$  : i Komponenti İçin Lennard-Jones Potansiyel Fonksiyonu İçin Kuvvet Sabiti  
 $\eta$  :  $\nabla$  Operatörü içinde Uzunluk Koordinatı  
 $\nu$  : Kinematik Viskozite  
 $\nu_g$  : Gazın Doğrusal Hızı  
 $\lambda_r$  : Gazın Isı İletim Katsayısı  
 $\lambda_{i,k}$  : i, k Gazlarının Isı İletim Katsayısı  
 $\mu$  : Dinamik Viskozite  
 $\mu_k$  : Gaz Karışımının Dinamik Viskozitesi

- $\mu_{i,k}$  :  $i, k$  Komponentlerinin Dinamik Viskoziteleri
- $\rho$  : Yoğunluk
- $\rho_{\bar{a}}$  : Katı Ürünün Gerçek Molar Yoğunluğu
- $\rho_r$  : Katı Reaktanın Gerçek Molar Yoğunluğu
- $\rho_B$  : Kristal  $\text{MoO}_2$ 'nin Molar Yoğunluğu
- $\rho'_B$  :  $\text{MoO}_2$ 'nin Bulk Molar Yoğunluğu
- $\rho'_s$  : Katının Bulk Yoğunluğu
- $\sigma$  : Stefan-Boltzman Sabiti
- $\sigma_i$  :  $i$  Komponentinin Lennard - Jones Potansiyel Fonksiyonu İçin Kuvvet Sabiti
- $\sigma, \sigma_v$  : Yapısal ve Kinetik Parametreleri İçeren Katsayılar
- $\sigma, \sigma_v$  : Yapısal ve Kinetik Parametreleri İçeren Katsayılar
- $X$  : Dönüşüm
- $X(t)$  :  $t$  Anındaki Dönüşüm
- $\Omega$  : Çarpışma İntegrali

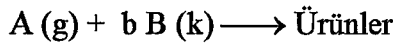
## I. GİRİŞ

Ekstraktif metalurjide son yıllarda proses mühendislik prensipleri ve tekniklerinin uygulanması büyük önem kazanmaktadır. Metalurjik sistemlerde heterojen karakterdeki kimyasal reaksiyonlar ile transfer olayları arasındaki bağımlılar geniş uygulama alanı bulmaktadır. Proses ekipmanlarının optimum tasarımında ve mevcut proseslerin kontrolü ve optimizasyonu için kantitatif proses tanımı gerekmektedir.

Pirometalurjide gaz-katı katalitik olmayan reaksiyonların analizi ve modellenmesi büyük önem taşımaktadır. Böyle bir analiz ve modelleme için proses mühendislik araştırmaları aşağıdaki prensipleri kapsamaktadır :

- a- Madde ve Enerji Balansları
- b- Termodinamik / Faz dengeleri
- c- Akışkanlar Mekaniği
- d- Kütle Transferi
- e- Isı Transferi
- f- Kimyasal Reaksiyon Kinetiği
- g- Katılma Olayları / Yapısal Değişimler
- h- Reaktör Analizi ve Tasarımı
- ı- Optimizasyon Teknikleri
- i- Kontrol Teorisi

Katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonları birçok önemli kimyasal ve metalurjik endüstriyel proseslerde oluşmaktadır. Bu tip reaksiyonlar için genel reaksiyon şeması



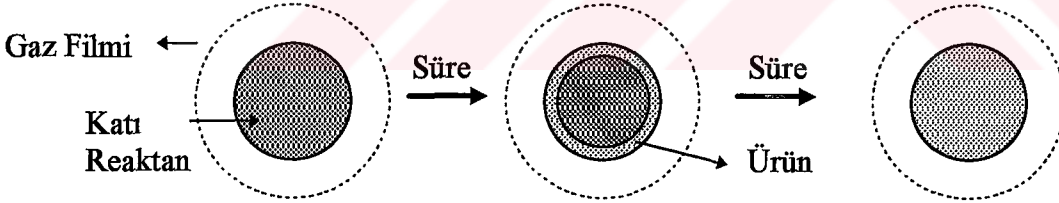
{ 1 }

şeklinde. Ürünler katı, katı+gaz ve gaz şeklinde oluşabilmektedir. Karbonun gazlaştırılması (Boudouard Reaksiyonu; su gazı, jeneratör gazı eldesi) veya yanması, kükürdün oksidlenmesi, metal ve metal oksitlerin halojenleştirilmesi gibi reaksiyonlarda gaz halinde ürünler elde edilmektedir. Oksitlerin indirgenmesi, sülfürlerin kavrulmasında ise katı ve gaz ürünler; CaO'in CO<sub>2</sub> ile reaksiyonunda ise kalsit (CaCO<sub>3</sub>)'ten ibaret katı ürün oluşmaktadır.

Gaz-katı reaksiyonlarının toplam hızı genelde, hem kimyasal kinetik ve hemde sistemin kütle transfer karakteristiklerine dayanmaktadır. Reaksiyon hızını kimyasal kinetiğin belirleyebilmesi için gaz reaktanın katının içine difüzyonunun hızlı olması gerekmektedir. Sıcaklık arttıkça, kimyasal reaksiyon hızı da artacağı için kütle transfer karakteristikleri hızı belirlemektedir. Toplam hız kontrolünde hem kimyasal kinetik ve hem de fiziksel difüzyon olayları belirli bir rol oynarsa reaksiyon aradurum kontrolündedir denmektedir.

Değişik sistemlerdeki reaksiyonlar için hız bağıntıları matematik modellerle belirlenmektedir. Seçilen modele bağlı olarak elde edilecek kinetik verilerin doğruluğu reaksiyon sisteminin tasarımını ve işletilmesini kolaylaştırmaktadır.

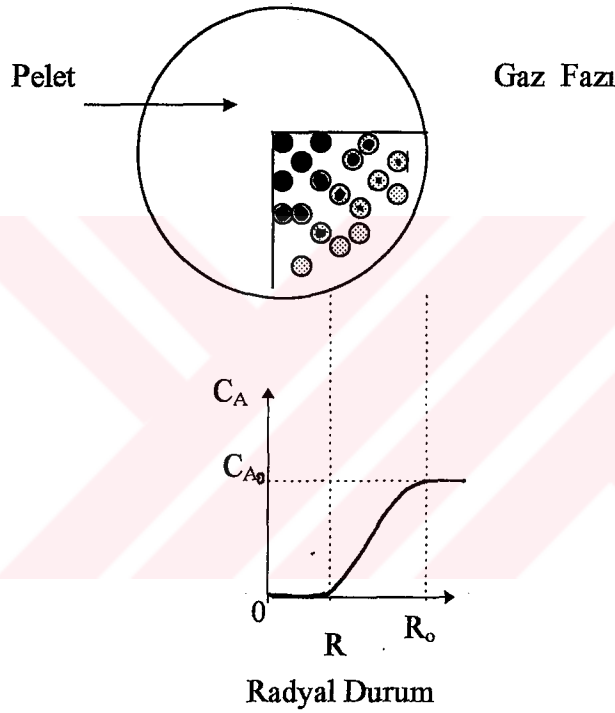
Katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonu için gerçekleştirilen ilk model kimyasal reaksiyonun reaksiyona girmemiş katı ile tamamen reaksiyona girmiş ürün tabakası arasındaki arayüzeyde oluştuğu ve toplam hızın arayüzeydeki kimyasal reaksiyonla belirlendiği kabulüne dayanmaktadır



Şekil 1 : Daralan çekirdek modeline göre reaksiyon süresine bağlı olarak pelettteki değişimler (Topokimyasal Reaksiyon ).

Benzer bir kabul gözenekliliği, çok düşük olan katılar için de yapılmıştır. Şekil 1'e göre analiz edilen reaksiyon hızı farklı hız sabitleri vermektedir. Bu nedenlerle gözenek difüzyonu ve dış kütle transferi dikkate alınmalıdır. Zamanla bu adımları dikkate alan hız bağıntıları geliştirilmiştir. Önerilen bağıntı gözeneksiz reaktanın gözenekli bir ürün tabakası oluşturduğu reaksiyon sistemleri

için geçerlidir. Ancak, gözenekli yapıda olan katılarda veya gözeneksiz partiküllerin aglomerasyonu ile hazırlanan gözenekli peletlerde hatalı sonuçlar vermektedir. Gözenekli katı reaktanlarda gaz reaktan, katının dış yüzeyinde reaksiyona girmeden gözenekler arasından pelet içine difüze olabilir ve orada tüketilebilir. Bunun sonucu olarak gözenekli bir katı reaktanın gaz reaktanla reaksiyonu genelde tüm pelet iç yüzeyinde oluşur. Difüzyon hızı, kimyasal reaksiyon hızından daha hızlı ise, reaksiyon, peletin tüm yüzeyinde üniform hızda oluşur. Böyle bir durumda, toplam reaksiyon hızı pelet büyüklüğüne bağımlı değildir. Oysa reaksiyona girmemiş daralan çekirdek modelinde toplam hız pelet büyüklüğüne bağımlıdır.



Şekil -2 : Gözenekli katının reaksiyonu (Tane Modeli [1]).

Bu nedenle 1970'li yıllardan itibaren proses metalurjistleri gaz-katı reaksiyonların analizinde kimyasal reaksiyon ve gözenek difüzyonunu birlikte dikkate almaya başlamışlardır. Şekil-2'de gözenekli pelet içindeki katı reaktan - katı ürün dağılımı ve gözenekler içindeki A gaz reaktanın konsantrasyon profili görülmektedir.

Tane modeli, tanelerin ve peletin küresel, silindirik ve levhalar halinde olduğu dokuz değişik kombinasyondan oluşan geometrik şekilleri dikkate almaktadır. Kimyasal kinetik ve gözenek difüzyonunun söz konusu olduğu durumlarda “Birbirine Eklenen Reaksiyon Süreleri Kuralı” geliştirilmiş ve bu kurala göre sayısal analize gerek kalmadan belirli bir hata limiti içinde hız bağımlıları kolay bir şekilde çözülebilmektedir .

$$t(x) \cong t(x) |_{\text{kimyasal reaksiyon için}} + t(x) |_{\text{gözenek difüzyonu için}} + t(x) |_{\text{dış kütle transferi için}} \quad (1)$$

“ Birbirine Eklenen Reaksiyon Süreleri Kuralı” aşağıdaki genel bağıntı ile verilmektedir.

$$t \cong g(X) + \sigma^2 [ P(X) + (2X / N_{sh}^*) ] \quad (2)$$

Bu kural birçok katı-gaz reaksiyonuna uygulanmıştır.

Sıcaklığın artışı ile kimyasal reaksiyon hızında eksponansiyel bir artış görülmektedir. Sıcaklık yeterince arttığında katının gözenekleri arasına gaz reaktanın difüzyonu hızı belirleyen adım olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon katı reaktanla oluşan ürün tabakası arasındaki arayüzeyde olmaktadır. En genel durum ise gerek kimyasal kinetiğin ve gerekse gözenek difüzyonunun birlikte etkin olmasıdır. Gözenekli katılarla yapılan çalışmalarda katının gözenekliliği spesifik yüzey alanı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı gibi parametreler reaksiyon hızı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

Ekzoterm gaz-katı reaksiyonlarında izoterm çalışma koşullarını sağlamak güçleşmektedir. Reaksiyonun ekzoterm oluşu pelette sıcaklık artışına neden olmaktadır. Katı reaktanın ve ürünün erime noktası düşükse sinterlenme sıcaklığına ulaşılması nedeniyle katılarda sinterlenme sonucu strüktürel değişimler oluşmakta ve reaksiyon hızı önemli ölçüde etkilenmektedir.

Gaz-katı reaksiyonlarda görülen yapısal değişimler oldukça karmaşık olup aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır :

- 1) Kimyasal reaksiyon sonucu katıda oluşan yapısal değişimler
- 2) Sinterlenme
- 3) Şişme

#### 4) Yumuşama

#### 5) Çatlak oluşumu (Yarılmalar)

Reaksiyona giren katının ve reaksiyon sonucu oluşan katı ürünün molar yoğunlukları birbirlerinden farklı ise peletin gözenekliliği reaksiyon süresince değişecektir. Aşağıdaki bağıntı peletin son gözenekliliğini vermektedir :

$$\varepsilon_s = 1 - N \left( \rho_a / \rho_r \right) ( 1 - \varepsilon_b ) \quad ( \varepsilon_s < 1 ) \quad (3)$$

Sinterlenme oldukça karmaşık bir prosestir. Katının gözenekliliği ve yüzey alanı gibi yapısal özelliklerinde önemli değişimlere neden olmaktadır ve bu özelliklerin sinterlenme sırasında ne şekilde değiştiğinin belirlenmesi oldukça zordur. Tammann sıcaklığının üzerinde sinterlenme oldukça hızlı bir şekilde oluşmaktadır.

Şişme reaksiyon sırasında peletlerin hacminin büyümesidir.

Yumuşama, sinterlemenin özel bir şeklidir. Yumuşama sırasında gözeneklerde oluşan hızlı bir daralma sonucu reaksiyon hızı oldukça yavaşlar.

Pelette reaksiyon sırasında meydana gelebilecek yarılmalar, çatlaklar istenilmeyen bir durumdur. Peletle yapılan çalışmalarda çatlak oluşumu yeni reaksiyon yüzeylerinin oluşumuna neden olduğundan reaksiyon hızını artırır ve dönüşüm üzerinde pozitif artışlara ve kinetik bağıntıların türetilmesinde yanılmalara neden olur.

Ticari açıdan önemli molibden mineralleri Molibdenit ( $\text{MoS}_2$ ), Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) ve Wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ )'tir. Molibdenit çok kolay flotasyon işlemine tabi tutulan minerallerden biridir. Flotasyon sırasında pH değeri iyi ayarlandığında içerdiği safsızlık kolaylıkla ayrılabilir [2]. Teknik molibden oksid ( $\text{MoO}_3$ ) molibdenitten termik ve hidrometalurjik yöntemlerle üretilir. Kavurma işleminde döner fırınlar, sabit ve akışkan yatak reaktörleri ile çok katlı fırınlar kullanılır. Çok katlı fırınlarda çalışma sıcaklığı 673-923 K arasındadır.

Oksidleştirici kavurma sırasında oluşan tipik reaksiyonlar



şeklinde dir. Fırını terk eden gazlardaki katı partiküller toz tutucularda ve elektrostatik toz ayırıcılarda toplanır. Ticari  $\text{MoO}_3$  % 55-64 Mo içermektedir. Ticari  $\text{MoO}_3$ 'den diğer molibden bileşikleri elde edilebildiği gibi, sublimasyonla saf  $\text{MoO}_3$  de elde edilmektedir. Molibden eldesinde kullanılan  $\text{MoO}_3$  toz veya briket halinde satışa arz edilmektedir. Saf  $\text{MoO}_3$  eldesinde teknik  $\text{MoO}_3$  1473-1773 K sıcaklıkta elektrikle ısıtılan döner fırınlarda buharlaştırılmaktadır.

Saf  $\text{MoO}_3$  elde etmek için teknik  $\text{MoO}_3$  sulu  $\text{NH}_3$  çözeltisinde çözülür.  $\text{H}_2\text{S}$  ile ağır metaller çöktürülüp süzülür ve amonyum molibdat çözeltisi kristalleşme oluşuncaya kadar yoğunlaştırılır. Santrifüjde süzülür ve kurutulur. Amonyum molibdatın kalsinasyonu ile 703 K sıcaklıkta saf  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  oluşur.

Toz halinde molibden metali elde etmek için  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_2$  ile indirgenir ve metalik Mo elde edilir. Alaşımlama metali olarak (Fe-Mo) kullanılmasının yanısıra çok değişik uygulama alanları bulunmaktadır. Molibden bileşiklerinin önemli özelliklerinden biri de elektron alıp verebilmeleridir. Bu özelliklerinden dolayı yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Fe alaşımlarında ve Cu, Al bazlı alaşımlarda  $\text{MoO}_4^{2-}$  iyonu korozyonu önleyici olarak kullanılır.  $\text{MoS}_2$  doğrudan yağlayıcı olarak uygulama alanı bulmaktadır [2].

Molibden sülfürün oksitlenme kinetiği ile ilgili ilk çalışma 1957 yılında Babadzhian tarafından gerçekleştirilmiştir [3]. Vasilev ve Obreshkova  $\text{MoS}_2$ 'ün akışkan yatakta kavrulmasını incelemiştir [4]. Akışkan yatak çalışmasının sağladığı avantajlar ise Zelikman ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir [5]. Vasilev ve arkadaşları sentetik  $\text{MoS}_2$ 'ün oksidlenmesinin kimyasal reaksiyon kontrolünde yürüdüğünü saptamışlar ve 20,5 kcal/mol 'lük bir aktivasyon enerjisi hesaplamışlardır [6]. Zelikman ve arkadaşları  $\text{MoS}_2$ 'ün oksidlenmesinin düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon, yüksek sıcaklıklarda ise difüzyon kontrolünde yürüdüğünü saptamışlardır [7].  $\text{MoS}_2$ 'ün akışkan yatakta kavrulması ile ilgili diğer bir çalışma Grigoriu tarafından gerçekleştirilmiştir [8]. Spivak ve arkadaşları Mo-O-S sisteminin termodinamik analizini yapmışlar ve oksidlenmenin  $\text{MoO}_2$  ara ürünü üzerinden  $\text{MoO}_3$ 'e oksidlendiğini göstermişlerdir [9]. Aynı sonucu Spivak ve arkadaşları yüksek sıcaklık X-ışınları kırınım yöntemini uygulayarak elde etmişlerdir [10]. Kim ve Hyun da aynı oksidlenme mekanizmasını önermişlerdir [11]. Kim ve arkadaşları toz  $\text{MoS}_2$ 'ün oksidlenmesi ile ilgili çalışmalarında  $\text{MoO}_3$  gözenekleri arasından difüzyon kontrolünde reaksiyonun



gerçekleştiğini ve bu süreç için aktivasyon enerjisinin 16 kcal/mol olduğunu belirtmişlerdir [12]. Coudurier ve arkadaşları, çok katlı fırında MoS<sub>2</sub>'ün oksidlenmesini incelemişler ve ürün tabakası gözenek difüzyonunun fırının üst kısımlarında, alt kısımlarda ise kimyasal reaksiyonun hızı kontrol ettiğini bulmuşlardır [13]. Ammann ve Loose toz halinde ince MoS<sub>2</sub> tabakası kullanarak oksidlenmede daralan çekirdek modelinin geçerli olduğunu bulmuşlar ve 35,4 kcal/mol'lük aktivasyon enerjisi önermişlerdir [14].

Yusufoğlu ve Pilevne sinterlenmiş peletlerle gerçekleştirdikleri çalışmalarda deneme sıcaklıklarında gerek kimyasal reaksiyon ve gerekse gözenek difüzyonunun hızı birlikte kontrol ettiğini belirlemişler ve reaksiyonun MoO<sub>2</sub> ara ürünü üzerinden yürüdüğünü belirtmişlerdir. Reaksiyonun ekzoterm oluşunu dikkate alarak ve ısı balansı kurarak pelette meydana gelen sıcaklık artışlarına teorik ve deneysel açıklama getirmişlerdir [15-16]. Yusufoğlu ve Akça düşük oksijen konsantrasyonlarında çalışmışlar ve aktivasyon enerjisini belirlemişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda belirli bir ürün tabakası oluşumundan sonra ürün tabakası gözenek direncinin hızı kontrol ettiğini belirtmişlerdir [17].

Metalik molibdenin oksidlenmesi ile ilgili çalışmalar MoO<sub>3</sub> oluşumunun MoO<sub>2</sub> üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir [18]. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidlenmelerde oluşan MoO<sub>3</sub>'ün buharlaşması söz konusu olmaktadır. Metalik Mo ile MoO<sub>3</sub> arasında MoO<sub>2</sub> tabakası yer almaktadır. MoO<sub>3</sub> ün erime noktasının (1068 K) üzerindeki sıcaklıklarda MoO<sub>3</sub>'ün erimesi nedeniyle oksidlenme güçleşmektedir [18].

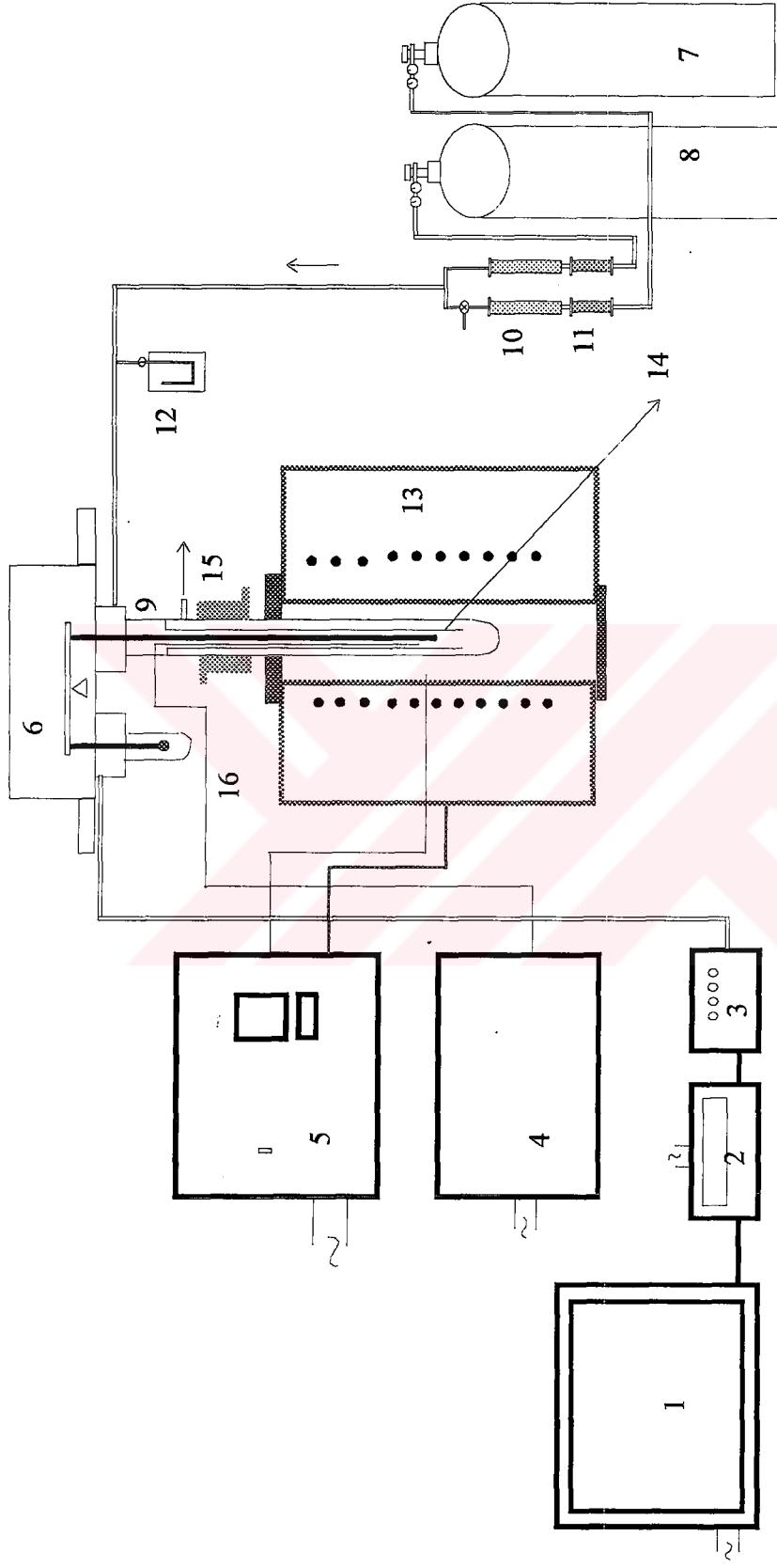
Bu çalışmada MoS<sub>2</sub>'ün oksidlenmesi sırasında ara ürün olarak oluşan MoO<sub>2</sub>'in oksidlenme kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu reaksiyon kademesinin kinetiğinin belirlenmesi MoS<sub>2</sub>'ün kavrulma kinetiğine açıklık getirecektir. Bu amaçla gerek toz halinde ve gerekse bu tozlardan basınç altında sıkıştırılarak hazırlanan peletler denemelerde kullanılmıştır. Literatürde Mo metalinin oksidlenmesi hakkında çok değişik sıcaklık ve O<sub>2</sub> baskılarında çalışmalar mevcut olmasına rağmen MoO<sub>2</sub>'nin oksidlenmesi ile ilgili detaylı bir çalışma yapılmamıştır. Oksidlenme reaksiyonunun sıcaklığa ve oksijen baskısına bağımlılığı belirlenmeye ve denemelerde elde edilen dönüşüm-reaksiyon süresi eğrilerine uygun kinetik modellerle teorik açıklama getirilmeye çalışılmıştır. Reaksiyonun ekzoterm oluşu dikkate alınarak bilhassa peletlerle yapılan çalışmalarda pelette oluşabilecek non-izotermal davranışa teorik açıklık getirmek de amaç edinilmiştir.

## II. MATERYAL ve METHOD

### 2.1. Reaksiyon Sistemi

Reaksiyon sistemi Şekil - 3'de gösterilmiştir ve bu sistemde  $\text{MoO}_2$ 'in  $\text{MoO}_3$ 'e oksidlenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca numunenin ağırlığı mikroelektronik mikroterazi ( Sartorius) yardımı ile sürekli olarak belirli zaman aralıklarında bilgisayarda kaydedilmiştir. Bu amaçla Sartorius firmasının terazi ile birlikte gönderdiği bilgisayar programından yararlanılmıştır. Teraziden gelen ağırlık değerlerini dijital olarak sürekli okumak da mümkündür. Terazinin bir koluna ağırlıklar yerleştirilirken diğer koluna özel olarak tasarlanmış kuvars boru reaktörü bağlanmıştır. Reaktör iç içe geçmiş iki kuvars borudan oluşmakta ve iç borunun çapı 20 mm, dış boru çapı 40 mm'dir. İç boru ile dış boru üst kısımda birbirleri ile kaynatılmıştır. Dış boru bir soğutucu içinde bulunan şifli kısımla birbirine bağlanan iki parçadan ibaret olup alt kısmı kapatılmıştır. Dış borunun üst kısmı açık olup teraziye sızdırmaz bir şekilde monte edilmiştir. İç boru içine Pt tel askı ve sepetçik veya seramik kap yardımıyla numuneler asılmıştır. Reaksiyon gazları terazinin hemen altından kuvars boruya girmekte, iç borudan geçtikten sonra iç boru ile dış boru arasından geriye dönmekte ve ortamı terketmektedir. Sistem dışarıya tamamen izole olup istenilen sıcaklık ve  $\text{O}_2$  konsantrasyonlarında çalışma imkanı sağlamaktadır. Numunenin hemen yanına yerleştirilen Pt-Pt.Rh(%10) termoelement çifti yardımı ile sıcaklık sürekli olarak yazıcıda ( Kipp&Zonen) kaydedilmiştir.

Toz numune ile çalışmalarda iç çapı ve yüksekliği 6 mm olan seramik silindirik kaplardan yararlanılmıştır. Peletler ise doğrudan platin sepetçik içine konarak terazinin askısına yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı fırın merkezine yerleştirilen başka bir Pt-Pt.Rh (%10) termoelement çifti ve sıcaklık kontrol edici (Eurotherm-Lenton ) yardımı ile kontrol edilerek istenilen sıcaklıkta çalışılmıştır. Sıcaklık kontrol edici, fırını  $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{dak}$  hızla deneme sıcaklığına getirmiş ve fırını



Şekil 3. MoO<sub>3</sub>'ün MoO<sub>2</sub>'ye oksidlenme reaksiyonunun gerçekleştirildiği sistem.

1. Bilgisayar
2. Dijital Gösterge
3. Dönüştürücü
4. Yazıcı
5. Sıcaklık Kontrolörü
6. Mikroelektronik Mikroterazi
7. Oksijen Tüpü
8. Azot Tüpü
9. Reaktör
10. Akış Ölçer
11. Kurutma Kuleleri
12. Manometre
13. Fırın
14. Numune
15. Su soğutucu
16. Termoelement Çifti

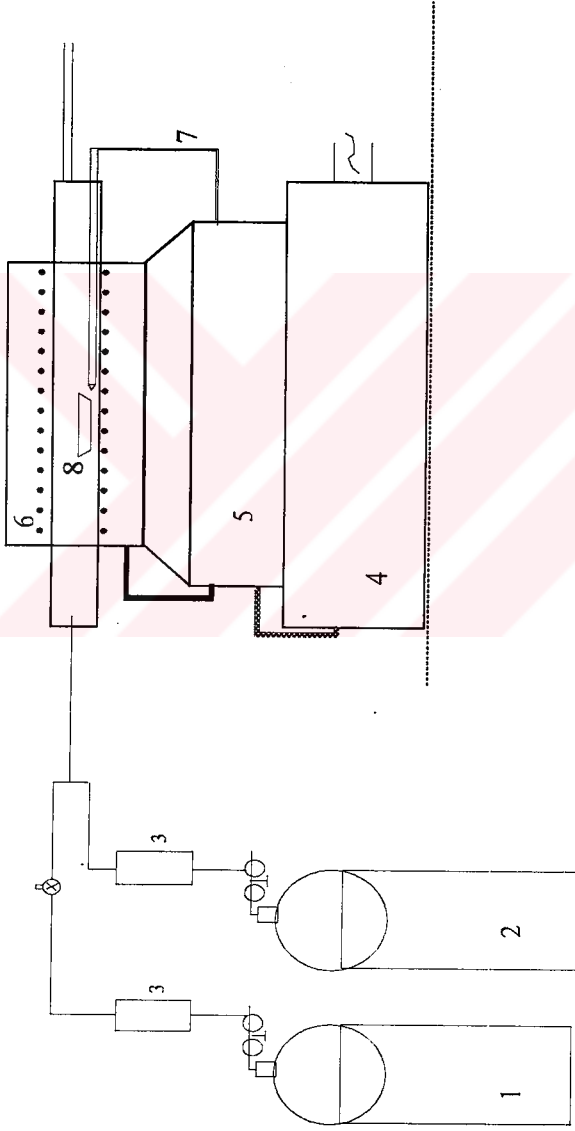
istenilen sıcaklıkta tutarak izoterm çalışma olanağı sağlamıştır. Numunelerin oksidlenmesini önlemek için fırının istenilen sıcaklığa ısıtılması sırasında reaktörden sürekli olarak N<sub>2</sub> gazı belirli bir hızla geçirilmiştir. Terazi soğuk su ile soğutulabildiği gibi, kuvars boru üzerindeki su soğutucusu ve gerekse reaksiyon gazlarının üstten kuvars boruya girmesi teraziye sıcak gaz akımlarından korumuş ve hatalı veriler elde edilmesini önlemiştir. Reaksiyonda kullanılan N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazları HABAŞ A.Ş.'nce içleri daha önce vakum edildikten sonra doldurulan çelik tüplerden alınmıştır. Gazlar silikajel ile dolu kurutma kulelerinden geçirildikten sonra akış ölçer ( Krohne) ile istenilen oranda gaz karışımları hazırlanmıştır. Sistemdeki toplam basınç gaz devresine bağlanan civalı manometre ile sürekli kontrol edilmiştir. Fırını terkeden gaz karışımı çeker ocağa verilmiştir. Gaz karışımının oda sıcaklığında boş kuvars boru içindeki akış hızı 8,842 cm.s<sup>-1</sup> 'dir. 674 - 791 K sıcaklık aralığında ve 0.08 - 0.30 atm oksijen kısmi basınçlarında çalışılmıştır.

## 2.2. MoO<sub>2</sub> Numunesinin Hazırlanması

MoO<sub>3</sub>'in H<sub>2</sub> ile indirgenmesi ile MoO<sub>2</sub> elde edilmiştir. Bu amaçla şekil 4'deki reaksiyon sistemi oluşturulmuştur.

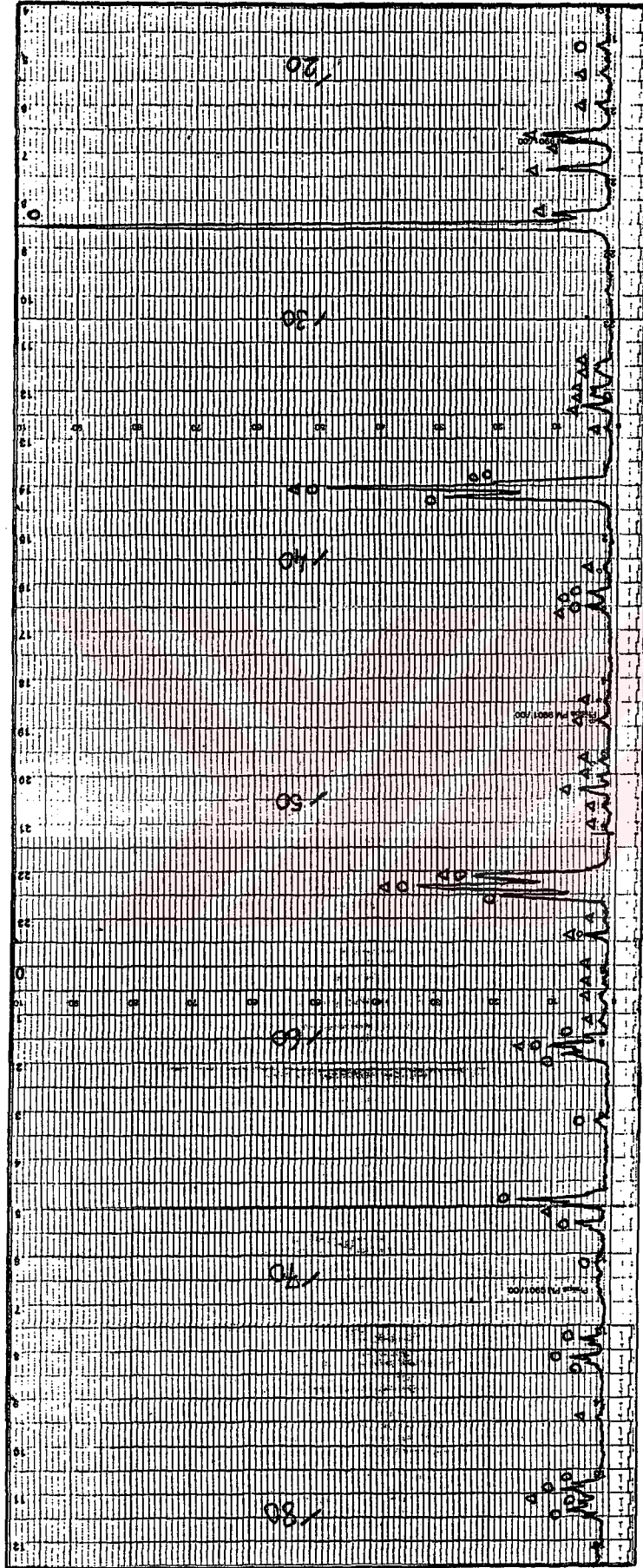
Porselen kayıkçık içine ince toz halinde konan MoO<sub>3</sub> (Merck) fırının içine yerleştirilen kuvars borunun ve fırının tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Sıcaklık kontrol edici (Eurothrem-Lenton ) yardımı ile fırın sıcaklığı 773 K sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Fırının 773 K'ne ısıtılması sırasında sistemden N<sub>2</sub> gazı geçirilmiş ve 773 K sıcaklığa gelindiğinde sisteme %60-80 oranında H<sub>2</sub> gazı verilmiştir. 4 saatlik reaksiyon süresi sonunda kayıkçık N<sub>2</sub> atmosferinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş; numune iyice soğumadan kuvars borunun şilifleri açılmamıştır.

Porselen kayıkçıktan alınan örneğin X-ışınları kırınım diyagramları alınmış ve bir miktar reaksiyona girmemiş MoO<sub>3</sub> içerdiği saptanmıştır. Bunun üzerine karışım %10 NH<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edilerek 3 saat süre ile karıştırılmış ve Gooch- krozesinden süzülmüştür. Gooch -krozesi üzerindeki kalıntı birkaç kez NH<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkandıktan sonra NH<sub>3</sub> kalmayınca kadar saf su ile yıkanmıştır. Etüvde N<sub>2</sub> atmosferinde önce düşük sıcaklıklarda sonra 373 K sıcaklıkta 3 saat süre ile nemden arındırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan numunenin tekrarlanan X-ışını kırınım diyagramında



Şekil 4 . MoO<sub>2</sub> 'nin elde edildiği reaksiyon sistemi

- 1- Hidrojen Tüpü 2- Azot Tüpü 3- Akış Ölçer 4- Fırın Besleme Ünitesi 5- Sıcaklık Kontrolörü  
6- Fırın 7- Termoelement Çifti 8- Porselen Kayıkçık



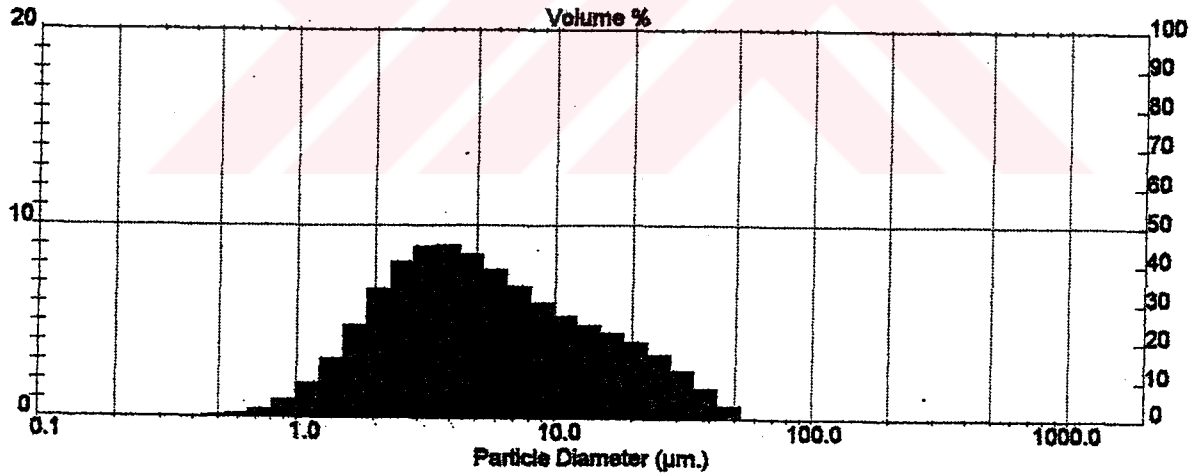
2θ

Şekil 5. Elde edilen  $\text{MoO}_2$  örneğinin X-ışını kırınım diyagramı ( Philips,  $\text{Cu K}\alpha$  )  
 ( o  $\text{MoO}_2$ , kart no : 32-671 -  $\Delta$   $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , kart no : 5-377 )

MoO<sub>3</sub> piklerine rastlanmamıştır (Şekil 5). Ancak, numunenin esas itibariyle MoO<sub>2</sub>'ten oluşması beklenirken bir miktar Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (MoO<sub>2</sub> . 3MoO<sub>3</sub>) içerdiği görülmüştür. Literatürde benzer bulgular içeren çalışmalar mevcuttur [18]. Yapılan analiz sonucunda numunenin ağırlıkça %85,28 MoO<sub>2</sub> ve %14,72 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 'den oluştuğu görülmüş ve bu örnek oksidlenme reaksiyonlarında kullanılmıştır.

1 mol MoO<sub>2</sub> 1/2 mol O<sub>2</sub> tüketirken; 1/4 mol Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> , 1/8 mol O<sub>2</sub> tüketmektedir. Bu durumda 1 gramlık örnekte MoO<sub>2</sub>'den gelebilecek ağırlık artışı 106,65 mg iken, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 'den oluşacak ağırlık artışı 4,21 mg'dır. Toplam ağırlık artışındaki Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>'den gelebilecek artış %3,8 civarında olup; bu artış tüm reaksiyon süresince oluşacağı için ve dönüşüm hesaplamalarında herhangi bir andaki ağırlık artışı reaksiyon tamamlandığında oluşacak ağırlık artışına bölünerek hesaplandığı için hata payı oldukça küçük olacaktır. Çalışmalarda bu örnek kullanılmıştır.

MoO<sub>2</sub> örneğinin TÜBİTAK / MAM (Gebze)'de Master-Sizer (Malvern) ile yapılan tane boyutu analizi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Örneğin ortalama tane büyüklüğü 3,72 µm'dir ve oldukça ince taneli bir yapı göstermektedir.



Şekil 6 . MoO<sub>2</sub> örneğinin tane boyutu dağılımı



Toz ile yapılan çalışmalarda seramik kap içine her denemede 35-37 mg civarında örnek tartılmış, seramik kap kafes içine yerleştirilmiş ve reaktör içindeki terazi askısına asılmıştır. 674 - 791 K sıcaklık aralığında 0,08-0,30 O<sub>2</sub> kısmi baskılarında denemeler gerçekleştirilmiştir.

Çapı yüksekliğine eşit olan peletlerin hazırlanması sırasında kalıp ile hidrolik presten yararlanılmış ve peletlerin hazırlanmasında 3030 kg/cm<sup>2</sup>lik basınç uygulanmıştır. MoO<sub>2</sub>'in erime noktasının çok yüksek olması nedeniyle peletler sinterleme işlemine tabi tutulmamıştır. Bu şekilde hazırlanan peletlerin bulk yoğunluğu 3,4646 g.cm<sup>-3</sup>, çapı ve yüksekliği 0,71 cm olarak belirlenmiştir. Peletlerin başlangıç gözenekliliği ε<sub>b</sub> = 0,42 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada katı maddelerin kristal yoğunluklarından yararlanılmıştır. Peletlerin dayanıklı olması, pelet hazırlanması sırasında herhangi bir bağlayıcı kullanılmasını gerektirmemiştir.

### 2.3. Mo - O Sisteminin Termodinamik İncelenmesi



reaksiyonuna ait denge sabiti

$$K_p = \frac{1}{(\text{P}_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (4)$$

şeklindedir. Denge durumunda

$$\Delta G_T^0 = -R.T.\ln K_p \quad (5)$$

olduğuna göre

$$\Delta G_T^0 = \frac{1}{2} R.T.\ln \text{P}_{\text{O}_2} \quad (6)$$

bağıntısı elde edilir.

$$\Delta G_T^0 = G^0 (\text{MoO}_3, \text{k}) - G^0 (\text{MoO}_2, \text{k}) - 1/2 G^0 (\text{O}_2, \text{g}) \quad (7)$$



bağıntısı için gerekli  $G^\circ$  değerleri Knacke ve arkadaşlarının [19] hazırlamış olduğu termodinamik veri kitabından alınarak  $\Delta G_T^\circ$  değeri 600 ve 800 K sıcaklıklar için hesaplanmış ve (8) bağıntısından

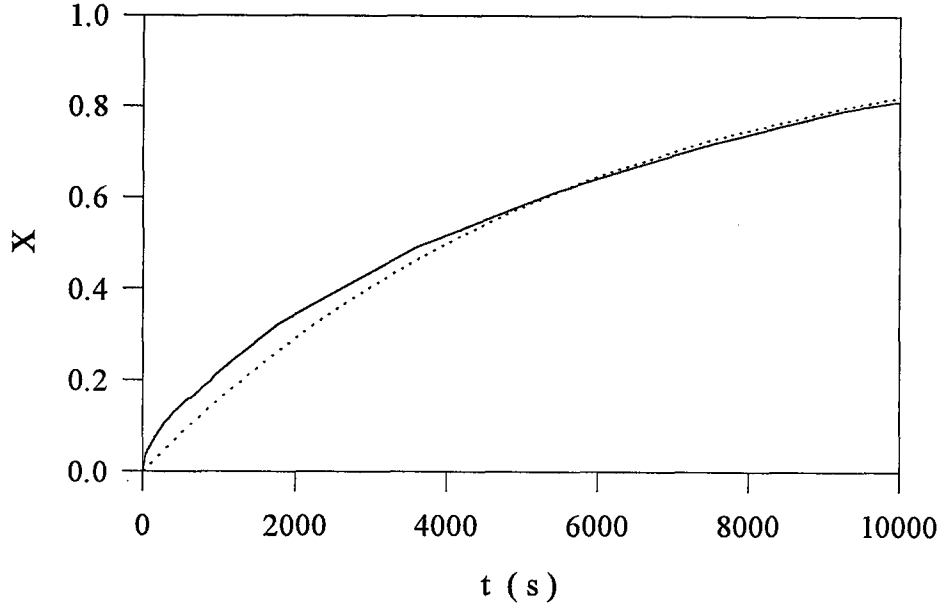
$$P_{O_2} = \exp \left( -\frac{2 \Delta G_T^\circ}{RT} \right) \quad (8)$$

$O_2$  kısmi basınç değerlerinin  $9,92 \cdot 10^{-21}$  ile  $5,80 \cdot 10^{-14}$  bar olduğu bulunmuştur[19]. Bulunan oksijen değerlerinin denemelerde uygulanan  $O_2$  kısmi basınç değerlerinden çok küçük olması reaksiyonun  $MoO_3$  lehine yürüyeceğini göstermektedir. Tamamen reaksiyona girmiş denemelerden elde edilen ürünlerin X-ışını kırınım analizleri son ürünün  $MoO_3$  olduğunu kanıtlamıştır.

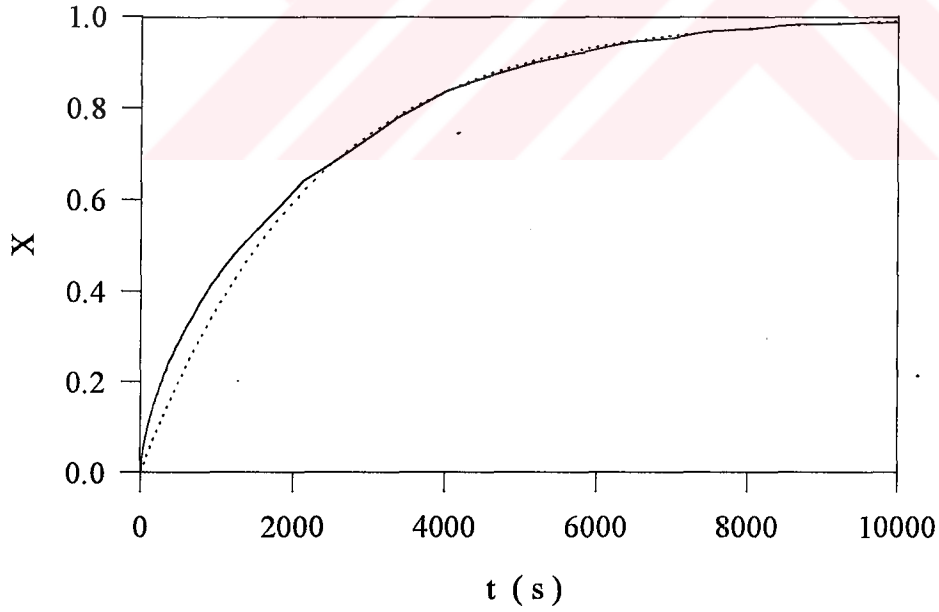
### III. BULGULAR

Denemeler toz numune ve basınç altında tozların sıkıştırılması ile hazırlanan peletlerle 674-791 K sıcaklık aralığında ve 0,08-0,30 atm O<sub>2</sub> kısmi baskılarda gerçekleştirilmiştir. Peletlerin başlangıç gözenekliliğinin aynı olması için hep aynı miktarda numune ile pelet hazırlamaya özen gösterilmiştir. Reaksiyon sırasında peletin hacminde bir değişme olmadığı kabul edilirse bu şekilde hazırlanan peletlerin tamamen reaksiyona girmesi sonucu gözenekliliği  $\varepsilon_s = 0,19$ 'a düşmektedir. Kristalin MoO<sub>2</sub> 'nin molar hacmi ( 19,805 cm<sup>3</sup> / mol ) kristalin MoO<sub>3</sub>'ten ( 30,65 cm<sup>3</sup> / mol ) daha küçüktür.

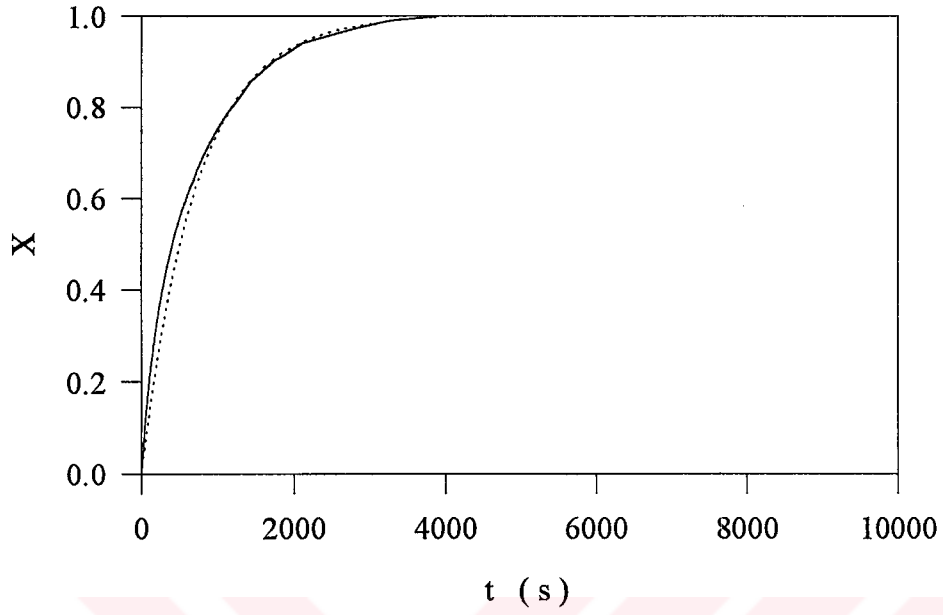
Toz numunelerle çalışmalarda 674 - 791 K sıcaklıkları arasında O<sub>2</sub> basıncı 0,125 atm'de tutularak bir seri deneme gerçekleştirilmiştir ve dönüşümün (X) reaksiyon süresi (t) ile değişimi Şekil 7-a-e 'de gösterilmiştir. Toplam gaz akış hızı tüm denemelerde hep aynı değerde tutulmuştur. Oda sıcaklığında ve boş boru içinde 8,842 cm.s<sup>-1</sup>'dir. Bu akış hızları ile gaz filmi direnci elimine edilmeye çalışılmıştır. Ancak, reaksiyonun yüksek sıcaklıklar ve yüksek O<sub>2</sub> basınçlarında gerçekleştirildiği denemelerde gaz filmi direncini daima dikkate alarak etkili olup olmadığının araştırılması gerekmektedir.



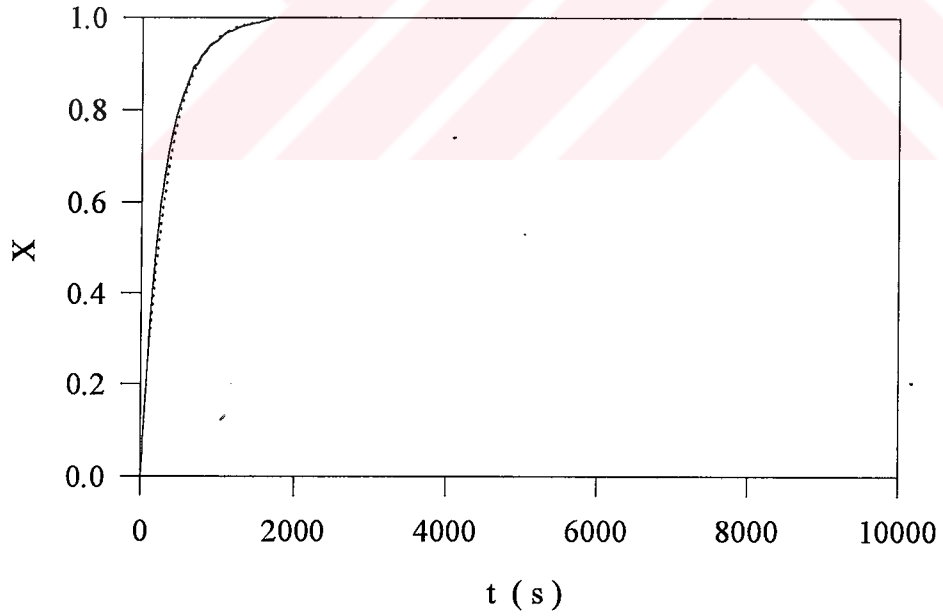
Şekil 7-a . 674 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - model ).



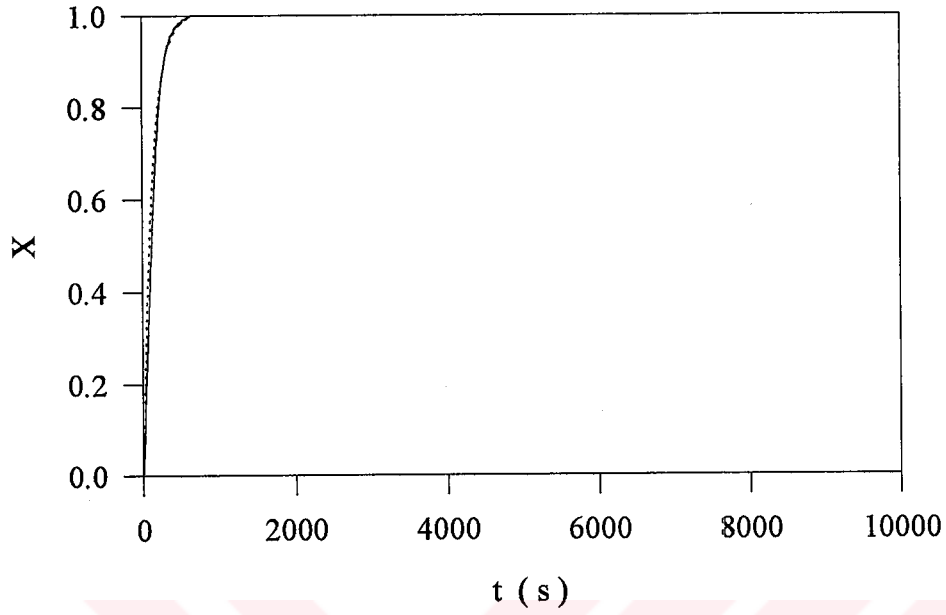
Şekil 7-b. 700 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - model ).



Şekil 7-c. 730 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - - model ).

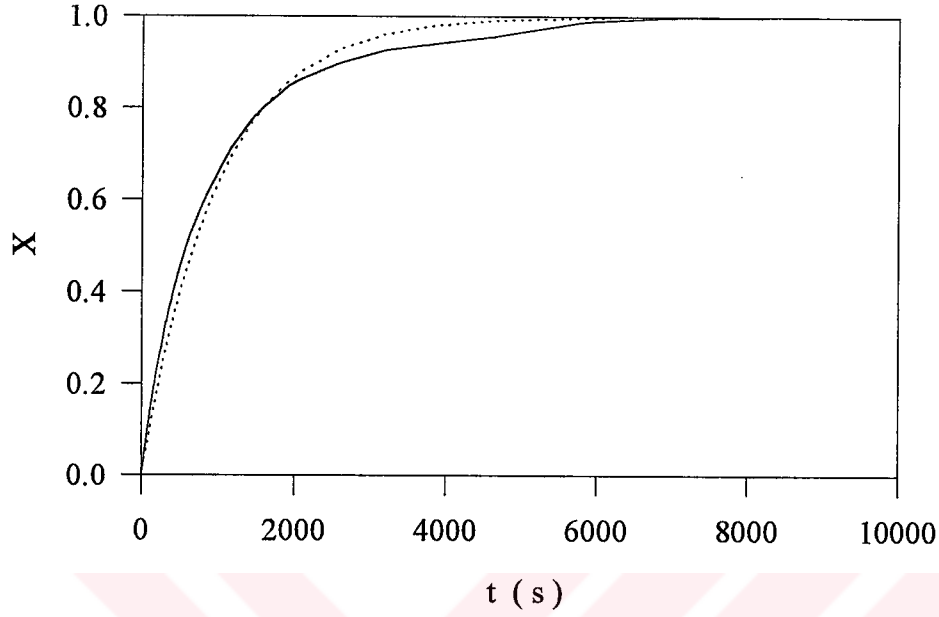


Şekil 7-d. 761 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - - model ).

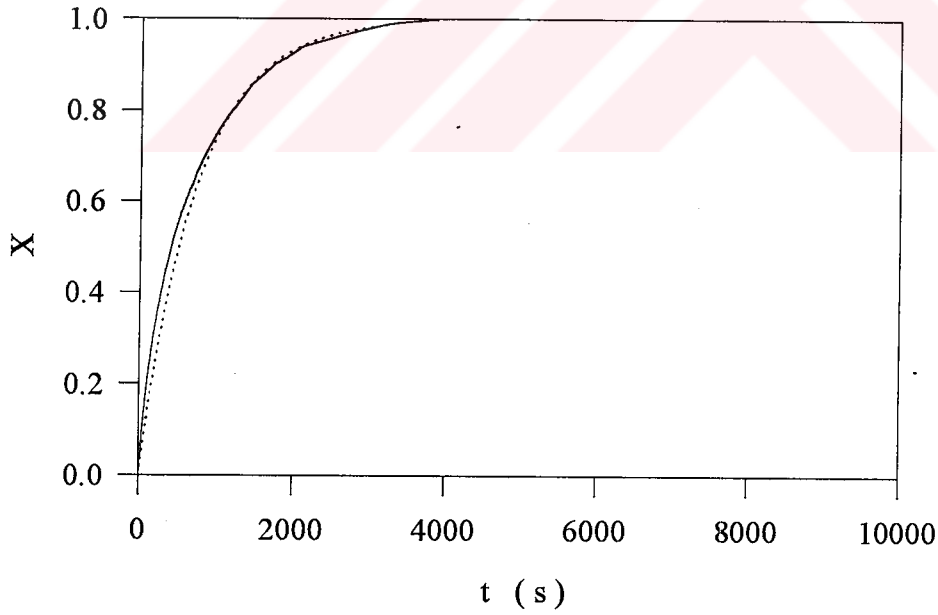


Şekil 7-e. 791 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi (—— deneme, ----- model).

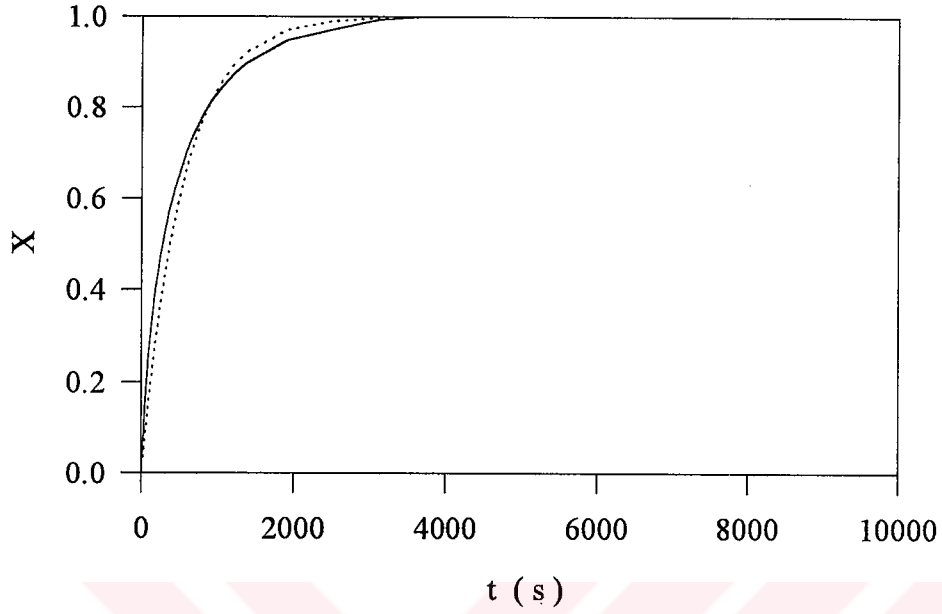
730 K sabit sıcaklıkta ve 0.08-0.30 atm  $O_2$  kısmi baskılarında toz numunelerle bir seri denemeler gerçekleştirilmiş ve dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi Şekil 8-a-e’de gösterilmiştir.



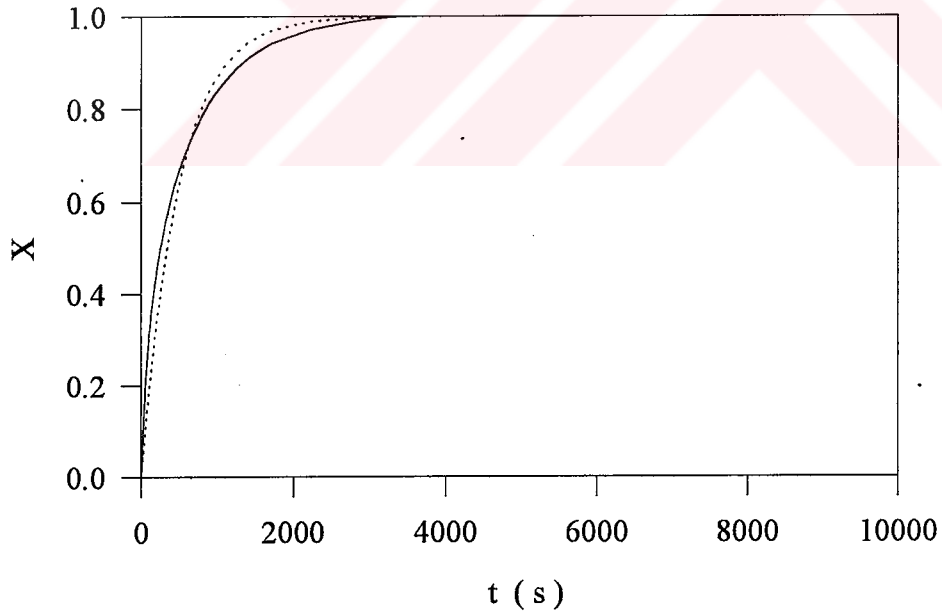
Şekil 8-a. 730 K sıcaklık ve 0,08 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - model ).



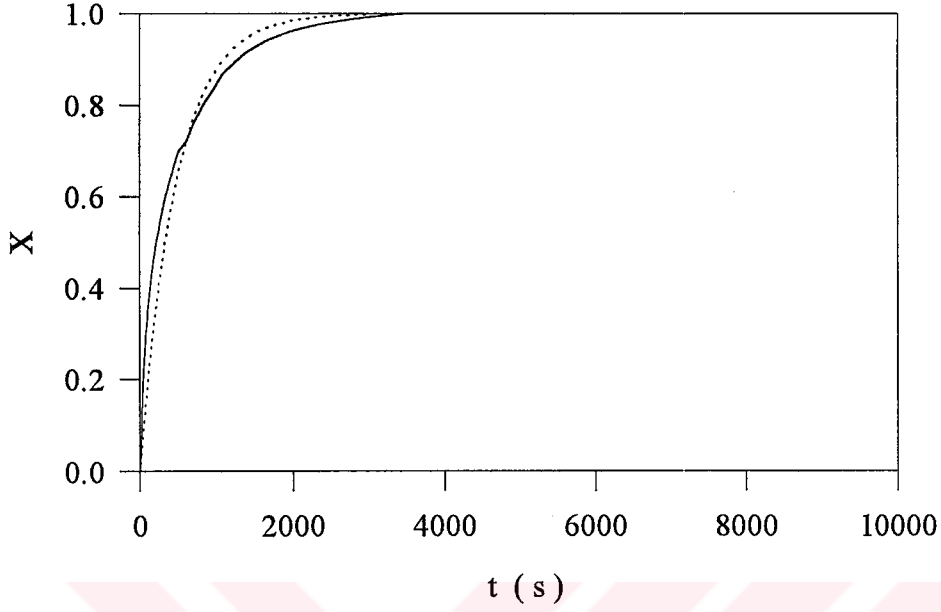
Şekil 8-b. 730 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - model ).



Şekil 8-c. 730 K sıcaklık ve 0,17 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - - model ).



Şekil 8-d. 730 K sıcaklık ve 0,21 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi ( — deneme, - - - - - model ).



Şekil 8-e. 730 K sıcaklık ve 0,30 atm oksijen kısmi baskısında toz numune ile gerçekleştirilen denemede dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi (—— deneme, ----- model).

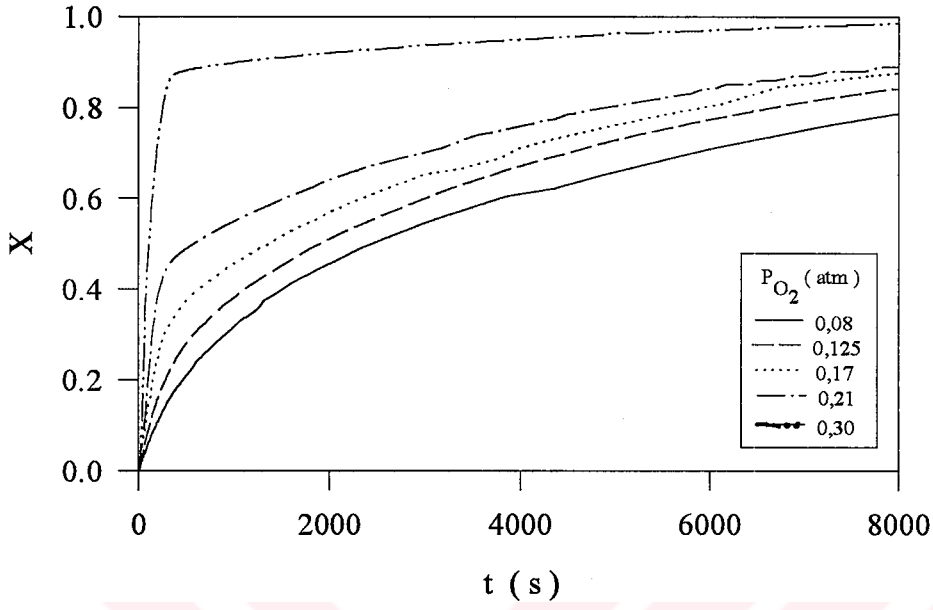
Peletlerle yapılan denemelerde de aynı gaz hızı kullanılmış ve 674 - 791 K sıcaklık ve 0.08-0.30 atm O<sub>2</sub> kısmi basınçlarında gerçekleştirilen denemelerde elde edilen dönüşümün reaksiyon süresi ile değişimi Şekil 9-13 'de toplu halde gösterilmiştir.

Reaksiyon süresine bağlı olarak elde edilen dönüşüm değerleri

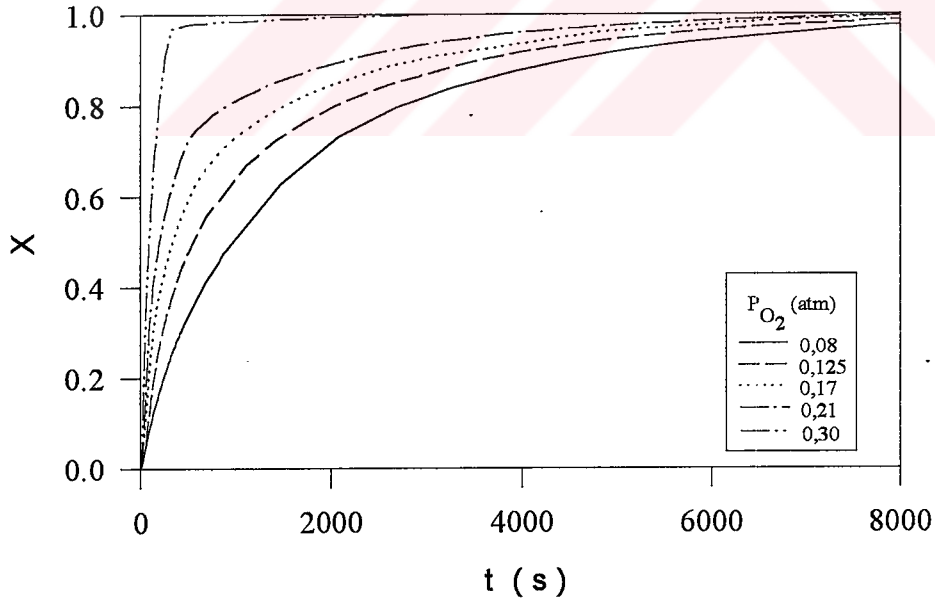
$$X(t) = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m(\infty)} \quad (9)$$

bağıntısından hesaplanmıştır.

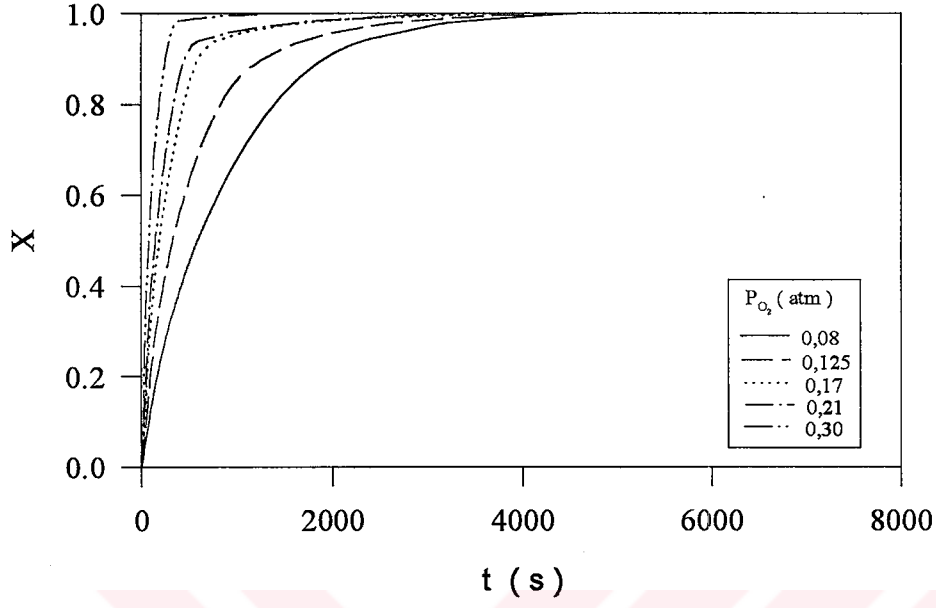




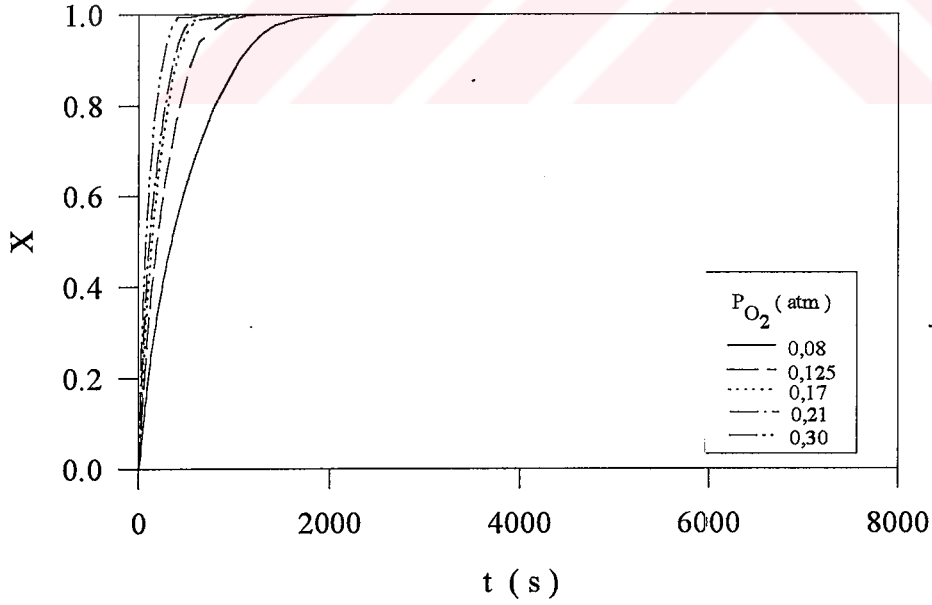
Şekil 9 . 674 K sıcaklık ve 0.08 - 0.30 atm  $O_2$  kısmi baskısında pelet ile gerçekleştirilen denemelerde dönüşümlerin reaksiyon süresi ile değişimi.



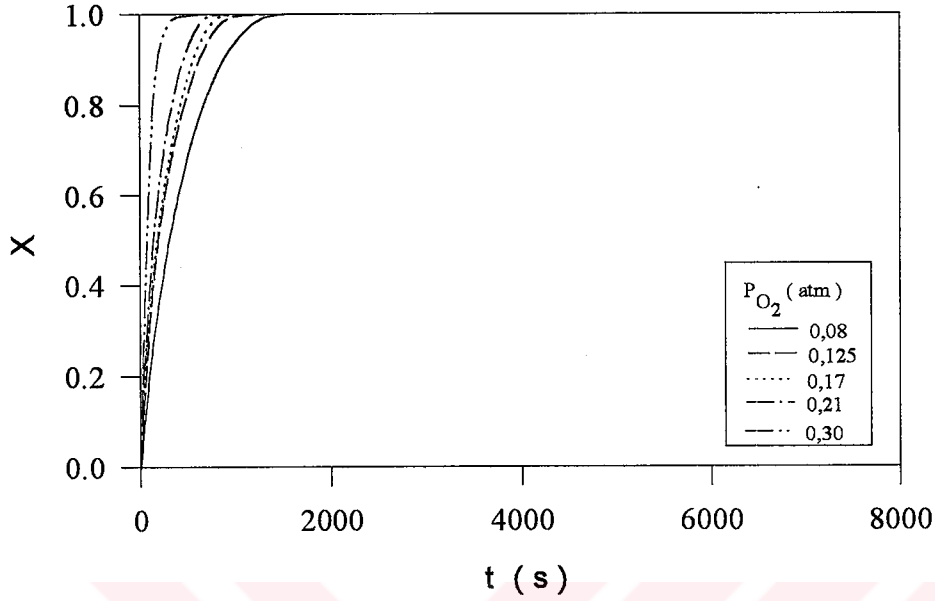
Şekil 10 . 700 K sıcaklık ve 0.08 - 0.30 atm  $O_2$  kısmi baskısında pelet ile gerçekleştirilen denemelerde dönüşümlerin reaksiyon süresi ile değişimi.



Şekil 11 . 730 K sıcaklık ve 0.08 - 0.30 atm  $O_2$  kısmi baskısında pelet ile gerçekleştirilen denemelerde dönüşümlerin reaksiyon süresi ile değişimi.



Şekil 12 . 761 K sıcaklık ve 0.08 - 0.30 atm  $O_2$  kısmi baskısında pelet ile gerçekleştirilen denemelerde dönüşümlerin reaksiyon süresi ile değişimi.



Şekil 13 . 791 K sıcaklık ve 0.08 - 0.30 atm O<sub>2</sub> kısmi baskısında pelet ile gerçekleştirilen denemelerde dönüşümlerin reaksiyon süresi ile değişimi.

Oksidlenme reaksiyonu ekzotermdir. MoO<sub>2</sub>'nin oksidlenmesi sırasında oluşacak reaksiyon ısıları deneme sıcaklıklarında hesaplanarak Tablo-3.1.'de verilmiştir.



Tablo-3.1 . Deneme sıcaklıklarında {4} oksidlenme reaksiyonuna ait reaksiyon ısıları

T ( K )	674	700	730	761	791
$\Delta H_R$ ( kcal / mol MoO <sub>3</sub> )	- 39,397	- 39,626	- 39,905	- 40, 212	- 40, 526

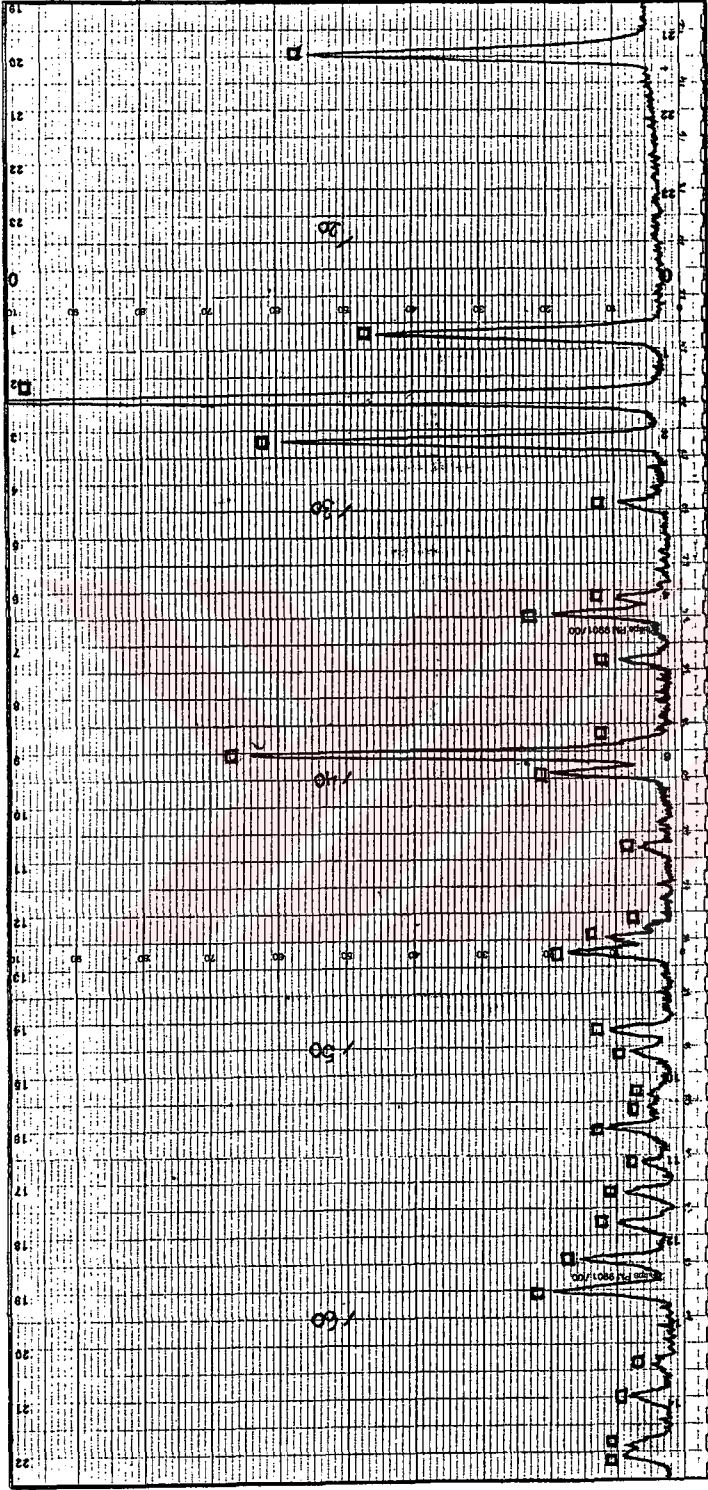
733 K sıcaklıkta MoS<sub>2</sub>'ün MoO<sub>3</sub>'e oksidlenme reaksiyonuna ait -260,134 kcal/mol MoO<sub>3</sub> değeri MoO<sub>2</sub>'in MoO<sub>3</sub>'e oksidlenmesine ait tablo 3.1'deki değerleri ile karşılaştırılacak olursa 1 mol MoO<sub>3</sub> başına yaklaşık 6,5 misli daha fazladır. Bu reaksiyon ısıları reaksiyona giren peletin sıcaklığının gaz fazı sıcaklığına göre daha fazla olmasına yani

peletin sıcaklığının izoterm koşullardan non-izoterm çalışma koşullarına geçmesine neden olmaktadır. Peletteki sıcaklık artışı, hızı kontrol eden adıma ve pelet ile gaz filminin ısı iletim katsayılarının büyüklüğüne (radyasyonla ısı iletimi de dahil edilebilir) sıkı sıkıya bağlıdır.

Reaksiyon ürünü  $\text{MoO}_3$ 'ün erime noktası 1068 K olduğu için pelette meydana gelecek sıcaklık artışı sinterleşmesine neden olabilmektedir.  $\text{MoO}_2$  ise bu sıcaklık artışı ile yapısal değişimlere uğramamaktadır. Çünkü erime noktası oldukça yüksektir ( $> 2773 \text{ K}$ ) [18].

Denemelerde karşılaşılan istenilmeyen durumlardan biri pelette meydana gelen çatlaklardır. Çatlak oluşumu pelette yeni yüzeyler oluşturduğundan matematik modelin uygulanmasında güçlükler oluşturmaktadır. Deneme sırasında bazı peletlerde hafif de olsa yarılmalar, çatlaklar olduğu görülmüştür. Bilhassa reaksiyonların hızlı geliştiği denemelerde ortaya çıkan bu durum yüksek sıcaklık ve yüksek  $\text{O}_2$  baskısı ile yapılan denemelerde model ararken dikkatli olunması gereken deneysel bulgulardır.

Reaksiyon ürünü olarak  $\text{MoO}_3$  oluştuğunu gösteren X-ışını kırınım diyagramı Şekil 14'de gösterilmiştir.



Şekil 14. 761 K ve 0,125 O<sub>2</sub> kısmi baskılarında gerçekleştirilen denemede elde edilen ürünün X-ışını kırınım diyagramı ( Philips, Cu Kα )  
 ( □ MoO<sub>3</sub> , kart no : 5-508 )

20

## IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1. Toz Numuneler İçin Kinetik Modelin Seçimi :

MoO<sub>2</sub>'in O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek MoO<sub>3</sub> oluşturması aşağıdaki adımları izleyerek gerçekleşmektedir :

1. O<sub>2</sub>'nin peleti çevreleyen gaz filmi arasından pelet yüzeyine difüzyonu (gaz filmi direnci).
2. MoO<sub>2</sub>'i çevreleyen MoO<sub>3</sub> ürün tabakası gözenekleri arasından O<sub>2</sub>'nin difüzyonu (gözenek direnci)
3. O<sub>2</sub>'nin MoO<sub>2</sub> ile kimyasal reaksiyonu ( kimyasal reaksiyon direnci).

Bu adımlardan en yavaş olanı hızı belirleyen adım olmaktadır. Dirençlerin birbirine yakın değerlerde olduğu durumlarda ise ara durum kontrolünde reaksiyon oluşmaktadır.

Gaz filmi direnci, denemeler sırasında sistemden yeterli hızda gaz reaktanın geçirilmesi ile elimine edilebilir. Gaz direnci elimine edilmişse geriye 2. ve 3. adımlar kalmaktadır.

Oluşan ürün tabakası MoO<sub>3</sub>'in molar hacminin MoO<sub>2</sub>'e nazaran büyük olması ilk anda MoO<sub>2</sub>'nin MoO<sub>3</sub> ile çevreleneceği ve bu yoğun yapının moleküler O<sub>2</sub>'nin girişine engel oluşturacağı düşünülebilir. Oksijenin MoO<sub>2</sub> - MoO<sub>3</sub> arayüzeyine difüzyonu ancak yoğun yapıdaki MoO<sub>3</sub>'in içinden katı hal difüzyonu ile olur. MoO<sub>3</sub>'in yüzeyinde oluşan atomar oksijenin MoO<sub>3</sub>'in hatalı yapısından yararlanarak diğer bir deyişle oksijen boşluklarından geçerek MoO<sub>2</sub> - MoO<sub>3</sub> arayüzeyine gelmesi gerekir. Böyle bir proses için 683 - 773 K ve 0.21-100 atm O<sub>2</sub> karışımlarında gerçekleştirilen EMK ölçümlerinde 753 K için  $D_{O-MoO_3} = 1,16 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  lik bir değer elde edilmiştir [18] ve aktivasyon enerjisi 26 kcal/mol olarak verilmiştir. Başka bir araştırmada ise 773 - 873 K sıcaklık aralığında  $D = 1,7 \cdot 10^{-5} \exp ( -24.000 / RT ) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  değeri önerilmiştir [18].

O'nin MoO<sub>3</sub> içindeki difüzyon hızı bu değerlerden görüleceği üzere oldukça yavaştır. Oysa denemelerde izlenen reaksiyon hızları X-t diyagramlarından görüleceği üzere oldukça hızlıdır. Bu durumda MoO<sub>3</sub>'in yoğun bir tabaka oluşturması mümkün değildir. Dolayısıyla reaksiyonun ilerleyebilmesi için oksijenin moleküler halde MoO<sub>3</sub> arasından geçmesi gerekir ki

bu MoO<sub>3</sub>'ün gözenekli olmasını zorunlu kılar. Gözenekliliğin oluşması MoO<sub>3</sub>'ün oluşturduğu kristal şekillerinden dolayı mümkündür. MoO<sub>3</sub> ile ilgili saç şeklinde (viskers), iğne şeklinde uzunlamasına ve birbirine paralel tabakalar şeklinde kristaller söz konusudur. Rastlantı sonucu da dendritler veya bilya şeklinde kristaller oluşabilmektedir [18]. Bu kristal şekilleri gözenekli yapıda MoO<sub>3</sub> oluşumu için uygun şekillerdir. Toz halinde numunelerle yapılan çalışmalarda tane boyutunun çok küçük oluşu nedeniyle oluşacak MoO<sub>3</sub> tabakası kalınlığı az olacağından hızı kimyasal reaksiyon adımı kontrol edecektir. Deneme sonuçlarına göre reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığı fazla olduğundan, ürün tabakası gözenek direncinin hızı belirlemesi mümkün değildir. Çünkü  $D \sim T^{3/2}$  ile değişmektedir ve sıcaklığa bağımlılığı oldukça azdır. Dolayısıyla tozla yapılan çalışmalarda kimyasal reaksiyon hızı belirleyen adım olacaktır. Tozla yapılan çalışmalarda az numune miktarı kullanarak izoterm koşullar sağlanmaya çalışılmıştır.

Bir reaksiyonun hızı, sıcaklığın ve reaktanların konsantrasyonlarının bir fonksiyonudur. Reaksiyona girmemiş daralan çekirdek modelinde küre şeklinde taneler için

$$-\frac{dC}{dt} = b \cdot k_r \cdot C^{2/3} \cdot (CO_2)^m, \quad \left( C = \frac{C_B}{C_{B,0}} \right) \quad (10)$$

(10) bağıntısı geçerlidir. Bu bağıntı dönüşüme göre yazılacak olursa :

$$\frac{dX}{dt} = b \cdot k_r \cdot (1-X)^{2/3} \cdot (CO_2)^m \quad (11)$$

şeklini alır. m, oksijen konsantrasyonuna göre merteye olup; katkıya göre merteye 2/3'tür. (11) bağıntısının integrasyonundan

$$1 - (1-X)^{1/3} = \frac{b \cdot k_r \cdot (CO_2)^m}{3} \cdot t = g(X) \quad (12)$$

veya

$$1 - (1-X)^{1/3} = \frac{b \cdot k_s \cdot (CO_2)^m}{\rho_B \cdot r_0} \cdot t = g(X) \quad (12-A)$$

bağıntısı elde edilir. Toz ile yapılan çalışmalarda elde edilen X - t eğrilerinden hesaplanan  $1 - (1 - X)^{1/3}$  ile t arasında çizilen grafiklerden iyi sonuçlar alınmamıştır. Deneme sonuçlarına (10) bağıntısında  $C_B$ 'ye bağlı mertebeye 1 alınarak model arayışına gidilmiş ve bu arayıştan deneme sonuçlarına en yakın değerler elde edilmiştir.

$$-\frac{dC}{dt} = b \cdot k_r \cdot C \cdot (Co_2)^m \quad (13)$$

(13) bağıntısının integrasyonu ile

$$\{-\ln(1 - X)\} = b \cdot k_r \cdot (Co_2)^m \cdot t = g(X) \quad (14-A)$$

bağıntısı elde edilmiştir ki bu katalizörler içinde biriken karbonun yanması için geliştirilen modele benzemektedir. Bu bağıntı aynı zamanda Çekirdeklenme ve Büyüme Kinetiği Modeli için önerilen

$$[-\ln(1 - X)]^{1/n} = b \cdot k_r \cdot (Co_2)^m \cdot t \quad (14-B)$$

bağıntısında  $n = 1$  durumuna karşılık gelmektedir. Sıcaklığın sabit tutulduğu 730 K sıcaklıktaki Şekil 8'de verilen X ve t değerlerinden  $-\ln(1-X)$  ile t arasında grafikler çizilerek elde edilen doğruların eğimleri (15) bağıntısı ile verilmektedir.

$$\text{Eğim} = b \cdot k_r \cdot (Co_2)^m \quad (15)$$

Sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelerde  $k_r$  sabit olduğu için bu bağıntının tabii logaritması alındığında

$$\ln(\text{Eğim}) = \ln(b \cdot k_r) + m \ln(Co_2) \quad (16)$$

bağıntısı elde edilmiştir.  $\ln(\text{Eğim})$  ile  $\ln(Co_2)$  arasında çizilen grafiğin eğimi oksijen konsantrasyonunun mertebesini vermektedir. Değişik denemelerde elde edilen değerler Tablo.4.1.'de, m'nin eldesi için çizilen grafik ise Şekil-15'de gösterilmiştir. Oksijen konsantrasyonları

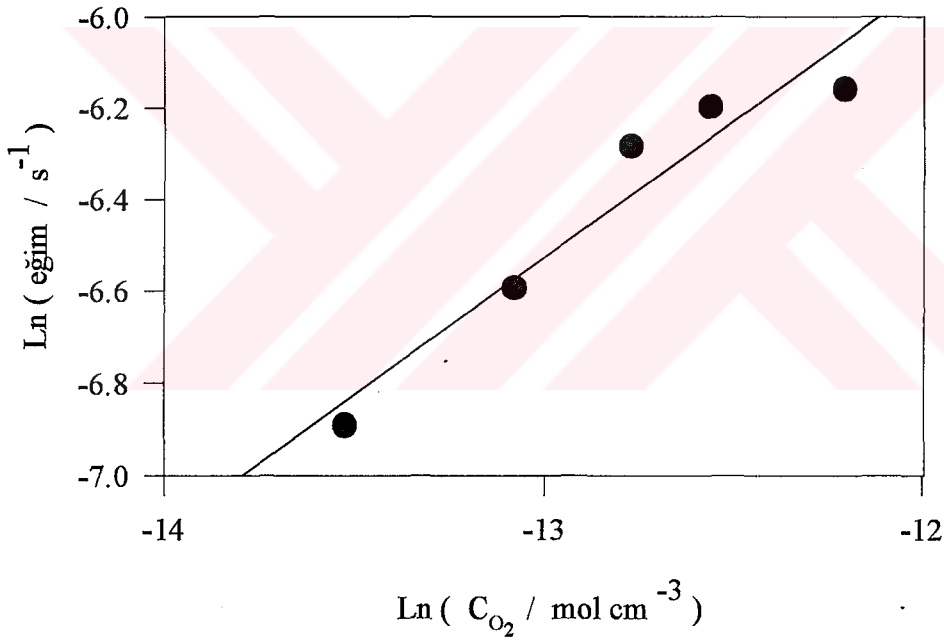


$$C_{O_2} = P_{O_2} / R_g \cdot T_g \quad (17)$$

bağıntısından hesaplanmıştır.

Tablo-4.1 : 730 K sıcaklık ve 0,08-0,30 atm O<sub>2</sub> kısmi basınç değerlerinde elde edilen eğim değerleri

Po <sub>2</sub> (atm)	0,08	0,125	0,17	0,21	0,30
Eğim (s <sup>-1</sup> )	1,0174.10 <sup>-3</sup>	1,3689.10 <sup>-3</sup>	1,8666.10 <sup>-3</sup>	2,0360.10 <sup>-3</sup>	2,11625.10 <sup>-3</sup>



Şekil 15 . 730 K sıcaklık ve değişik O<sub>2</sub> kısmi basınçlarında ln (eğim) ile ln (C<sub>O<sub>2</sub></sub>) arasındaki ilişki.

Şekil 15'in verdiği doğrunun eğiminden  $m = 0,6$  değeri bulunmuştur.

Şekil 7'de 674-791 K aralığındaki sıcaklıklarda sabit O<sub>2</sub> kısmi baskısında ( 0,125 atm) elde edilen X-t eğrileri yardımı ile yine (14) bağıntıya göre  $-\ln(1-X)$  ile t arasında çizilen en uygun doğruların eğimleri hesaplanmıştır. Eğim (15) bağıntısı ile verilmiştir. Eğim değerleri

Tablo-4.2'de gösterilmiştir. Bilinen b ve  $(\text{Co}_2)^m$  değerlerinden herbir sıcaklık için  $k_r$  hesaplanmış ve  $k_r$  değerleri de Tablo 4.2'de ayrıca gösterilmiştir.

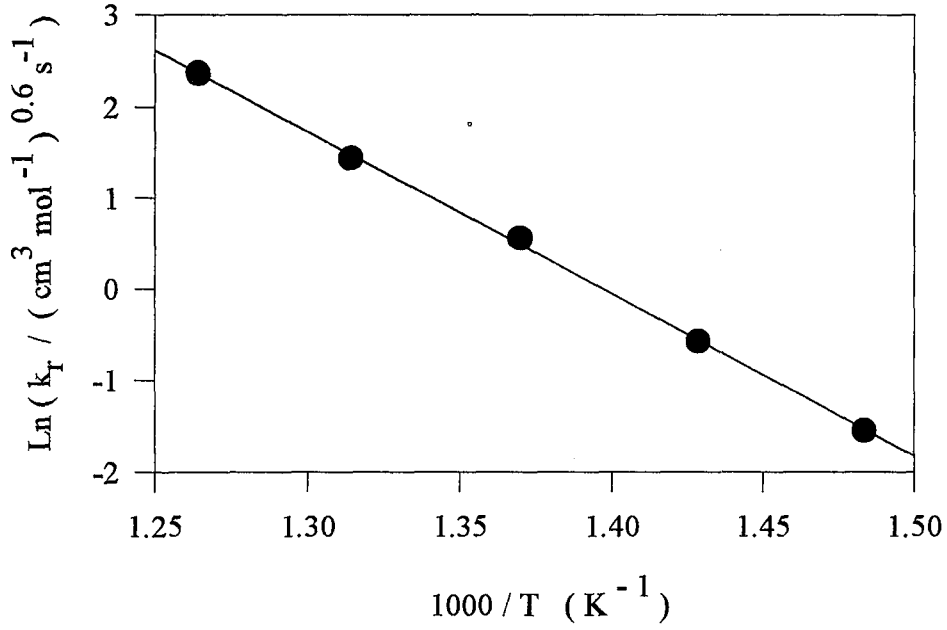
Hız sabiti

$$k_r = k_0 \exp(-E / RT) \quad (18)$$

Arrhenius bağıntısı ile verilmiş olduğundan  $\ln k_r$  ile  $1 / T$  arasında çizilecek grafiğin değerlendirilmesinden E ve  $k_0$  değerleri hesaplanmıştır.

Tablo -4.2 : 0,125 atm oksijen kısmi basınçlarında ve 674-791 K sıcaklık aralığında elde edilen eğrilerin eğim ve herhangi bir sıcaklığa ait hız sabit değerleri

T ( K )	Eğim ( s <sup>-1</sup> )	$k_r$ ( cm <sup>3</sup> . mol <sup>-1</sup> ) <sup>0,6</sup> . s <sup>-1</sup>
674	1,7346.10 <sup>-4</sup>	0,2117
700	4,5318.10 <sup>-4</sup>	0,5657
730	1,3689.10 <sup>-3</sup>	1,7525
761	3,2111.10 <sup>-3</sup>	4,2149
791	7,9422.10 <sup>-3</sup>	10,6696



Şekil 16 . 0,125 atm O<sub>2</sub> kısmi baskılarında ve 674-791 K sıcaklık aralığında ln k ile 1/T arasındaki ilişki.

Şekil 16'da elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi

$$E = 35364 \text{ cal /mol}$$

ve frekans faktörü

$$k_0 = 6,315 \cdot 10^{10} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})^{0,6} \text{ s}^{-1}$$

değerleri elde edilir. k<sub>0</sub> ve E'nin değerleri Arrhenius bağıntısında yerine konarak

$$k_r = 6,315 \cdot 10^{10} \exp(-35364 / RT) \quad (19)$$

bağıntısı elde edilmiştir ve bu bağıntıda aktivasyon enerjisi cal / mol cinsinden verilmiştir.

## 4.2. Peletler İçin Kinetik Model Seçimi

### 4.2.1. İzotermal Koşullarda Model Seçimi

Peletlerle yapılan çalışmalarda, gözenek direnci yoksa gaz reaktan tüm pelet içine dağılacak ve reaksiyon homojen bir şekilde tüm pelet iç yüzeyinde meydana gelecektir. Gaz reaktanın gözenek direnci ile karşılaşmadığı böyle bir durumda gözenek difüzyonu hızlı gelişmektedir. Gözenek direnci çok büyükse gaz reaktan peletin dış yüzeyinde tükenecek ve reaksiyon katı reaktan ile ürün tabakası arasındaki yüzeyde oluşacaktır. Bu durumda çok hızlı gelişen kimyasal reaksiyon söz konusudur. Bütün bu durumları dikkate alan tane modeli Sohn ve Szekely tarafından geliştirilmiştir [1].

Böyle bir sistemin matematik modellenmesi birden fazla diferansiyel denklemden oluşmakta ve çözümleri sayısal yöntemlerle başarılmaktadır. Küresel, silindirik, uzun levhalar şeklinde tanelerden oluşan küre, silindir ve levha şeklindeki tüm geometrik şekillerdeki peletlere uygulanmaktadır. Modelin açıklanması sırasında tanelerin ve peletin küre şeklinde olduğu kabul edilmiştir.

Çok sayıda taneden oluşan hacmi  $V_p$  ve yüzeyi  $A_p$  olan gözenekli yapıda bir peleti ele alalım. Tanenin hacmi  $V_g$  ve yüzeyi  $A_g$  olsun. {1} reaksiyonu dikkate alınır aşağıdaki kabuller yapılmıştır :

1- Pelet içinde A'nın konsantrasyonunu açıklamak için psödo-steady durum dikkate alınmıştır.

2- Dış kütle transferi ihmal edilebilecek büyüklüktedir.

3- Pelet içinde difüzyon ya ekimolardır veya düşük konsantrasyondadır.

4- Sistem izotermdir.

5- Katının yapısı üniform olup reaksiyondan etkilenmemektedir.

6- Herbir tanenin etrafında oluşan ürün tabakası, gözenek direnci oluşturmamaktadır.

Pelet içinde bir hacim elementi için kütle balansı yazılacak olursa :

$$D_e \cdot \nabla^2 \cdot C_A - r_A = 0 \quad (20)$$

(20) bağıntısı elde edilir.

$r_A \rightarrow A$ 'nın yerel yok olma hızıdır. Reaksiyonun yerel hızı

$$- \rho_B \cdot \frac{d r}{d t} = b k_s (C_A)^m \quad (21)$$

bağıntısı ile verilmiştir.

Başlangıçta taneler reaksiyona girmemiş durumdadır ve dış yüzeyde A'nın konsantrasyonu  $C_A = C_{A0}$ 'dır. Küre şeklindeki taneler için kimyasal reaksiyon kontrolünde hız

$$r_A = (1 - \varepsilon) \cdot k \cdot (C_A)^m \frac{3}{r_0} \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \quad (22)$$

bağıntısı ile verilmektedir.

(20) ve (21) bağıntıları boyutsuz şekilde yazılırsa (23) ve (24) bağıntıları elde edilir.

$$\nabla^{*2} \psi - \sigma^2 \psi^m \xi^2 = 0 \quad (23)$$

ve

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = - \psi^m \quad (24)$$

Bu bağıntılarda

$$\psi = C_A / C_{A0} \quad (25)$$

$$\xi = r / r_0 \quad (26)$$

$$\sigma = R \left( \frac{3(1 - \varepsilon) k (C_{A0})^{m-1}}{D_e r_0} \right)^{1/2} \quad (27)$$

$$\eta = R / R_0, \quad \nabla = \partial / \partial R, \quad \nabla^* = \partial / \partial \eta \quad (28)$$

$$t^* = \left( \frac{b \cdot k \cdot (C_{A0})^m}{\rho_B r_0} \right) t \quad (29)$$

şeklinde tanımlanmıştır ve  $t^*$  boyutsuz süredir. (23) ve (24) için sınır koşulları

$$t^* = 0 \text{ da } \xi = 1 \quad (30)$$

$$\eta = 1' \text{ de } \psi = 1 \quad (31)$$

ve

$$\eta = 0' \text{ da } \partial \psi / \partial \eta = 0 \quad (32)$$

şeklinde dir.

(23) ve (24) nolu bağıntılar (30), (31) ve (32) sınır şartlarına göre çözümlenmelidir.  $\sigma$ , yapısal ve kinetik parametreleri içermektedir ve sistemin karakterizasyonunda yardımcı olmaktadır. Söz konusu diferansiyel denklemler ancak sayısal yöntemlerle çözülebilir. Modelin türetilmesi sırasındaki parametreleri kullanarak toplam dönüşüm için

$$X = \frac{\int_0^1 \eta^2 (1 - \xi^3) d\eta}{\int_0^1 \eta^2 d\eta} = 3 \int_0^1 \eta^2 (1 - \xi^3) d\eta \quad (33)$$

bağıntısı geçerlidir. İki asimptotik durum söz konusudur:

1-  $\sigma$  değeri sıfıra yaklaşırsa toplam hız kimyasal kinetikle kontrol edilmektedir. Gaz reaktanın peletin gözenekleri arasından difüzyon hızı kimyasal reaksiyon hızına göre daha hızlıdır. Bu koşullar altında reaktan konsantrasyonu peletin her yerinde üniformdur.  $\xi$  de bu durumda  $\eta$ 'ya bağımlı değildir, sadece  $t^*$ 'ın bir fonksiyonudur. Bu koşullar altında (24) bağıntısı integre edilerek

$$0 \leq t^* \leq 1 \quad \xi = 1 - t^* \quad (34)$$

$$t^* \geq 1 \text{ için } \xi = 0' \text{ dir.} \quad (35)$$

(33) bağıntısını kullanarak  $X$  ile  $t^*$  arasındaki bağıntı bulunmuş olur :

$$t^* = 1 - (1 - X)^{1/3} = g(X) \quad (36)$$

2-  $\sigma$  değeri sonsuz büyüklükte ise toplam hızı, peletin gözenekleri arasından gaz reaktanın difüzyon hızı kontrol etmektedir. Bu durum tamamen daralan çekirdek modeline uyar ve şu şekilde yazılır :

$$P(X) = \frac{18 \cdot t^*}{\sigma^2} = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (37)$$

(37) bağıntısı  $\sigma'$ 'nin aşağıdaki gibi genelleştirilmiş tanımını gerektirmektedir:

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{(18)^{1/2}} = \frac{R_0}{3} \left( \frac{3(1-\varepsilon)k_s(C_{A0})^{m-1}}{2 \cdot D_e r_0} \right)^{1/2} \quad (38)$$

$P(X)$ ,  $\sigma'$ 'nin bir fonksiyonu olarak yazılacak olursa

$$P(X) = t^* / \hat{\sigma}^2 \quad (39)$$

bağıntısı elde edilir.

$X - t$  eğrileri için tam çözümler sayısal analiz yöntemleri ile elde edilebilir. Sohn ve Szekely [1] bütün bu matematik güçlükleri bertaraf edecek “ Birbirine Eklenen Reaksiyon Süreleri Kuralını” önermişlerdir. Bu kural (40) bağıntısı ile ifade edilmektedir. Belli bir hata limiti içinde yaklaşık çözüm kullanılmakta ve nümerik analizin getirdiği güçlüklerle karşılaşmamaktadır. Sayısal tam çözümler ile bu bağıntının verdiği hata  $\hat{\sigma} > 3$  ve  $\hat{\sigma} < 0,3$  ise %10,  $\hat{\sigma} < 0,1$  ve  $\hat{\sigma} > 10$  ise yaklaşık %1'dir.

$$t^* \cong g(X) + \hat{\sigma}^2 P(X) \quad (40)$$

Bu bağıntıya dış kütle transferi eklenirse bağıntı

$$t^* \cong g(X) + \hat{\sigma}^2 \{ P(X) + (2X / N_{sh}^*) \} \quad (41)$$

şeklini alır. Son bağıntının diferansiyeli ise

$$\frac{dX}{dt^*} = \frac{1}{g'(X) + \hat{\sigma}^2 \{ P'(X) + (2 / N_{sh}^*) \}} \quad (42)$$

şeklindedir. (40) bağıntısında tane modeline dayalı kimyasal hız bağıntısından başka bağıntılar da yer alabilir.

Çalışmamızda  $g(X) = -\ln(1-X)$  olarak bulunduğu için  $\sigma'$  nin alacağı değerlere bağlı olarak belli bir hata limitini göze alarak (40) bağıntısı şöyle yazılabilir :

$$t^* \cong -\ln(1-X) + (\sigma_v)^2 [(1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X))] \quad (43)$$

$\sigma_v$  değerindeki parametreler yerine konursa gözenekli peletlerle yapılan denemelerden elde edilen  $X-t$  eğrilerine teorik açıklama getirebilir ve  $\sigma_v$  nin alacağı değere göre hızı kontrol eden adımlar belirlenebilir. (43) bağıntısında

$$t^* = b \cdot k_r \cdot (CO_2)^m \cdot t \quad (44)$$

bağıntısı ile verilmektedir.

$$k_r \cdot V_g \cdot \rho_B = k_s \cdot A_g \quad \text{ve} \quad (\sigma_v)^2 = (\sigma)^2 / 6 \quad (45)$$

bağıntılarından yararlanılarak

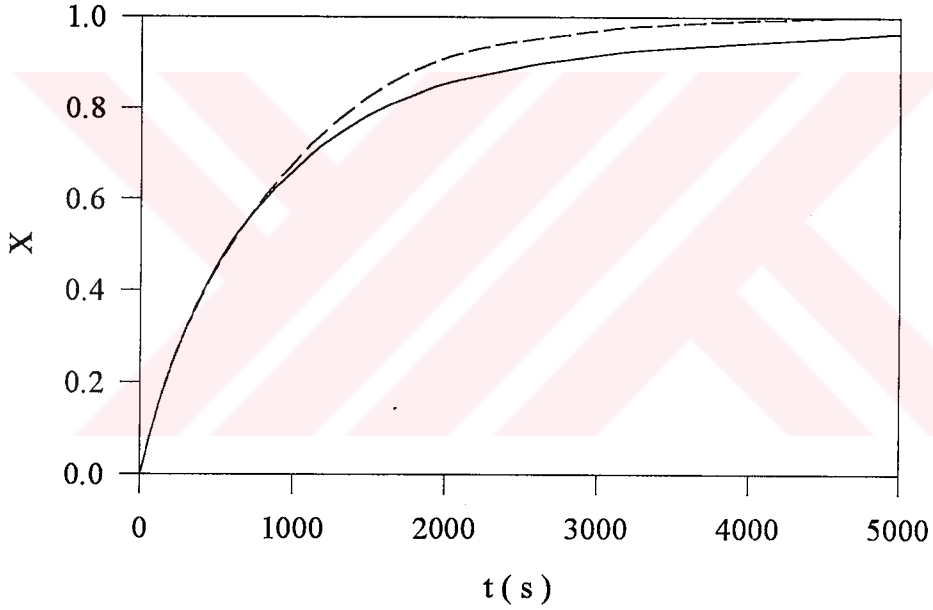
$$\sigma_v = \frac{R_0}{3} \left( \frac{3(1-\epsilon) \cdot k_r \cdot \rho_B \cdot (C_{A0})^{m-1}}{2 \cdot D_e} \right)^{1/2} \quad (46)$$

olduğu bulunur. (46) bağıntısı ile verilen  $\sigma_v$  değeri çalışmamız için geçerli olan parametredir.  $\sigma_v$  nin alacağı değerlere bağlı olarak deneysel  $X-t$  eğrilerine teorik açıklama getirilebilir ve (40) bağıntısı kimyasal reaksiyon ve ürün gözenek difüzyonunun hızı birlikte belirlediği yoğun katılar için türetilen bağıntıya analogdur.

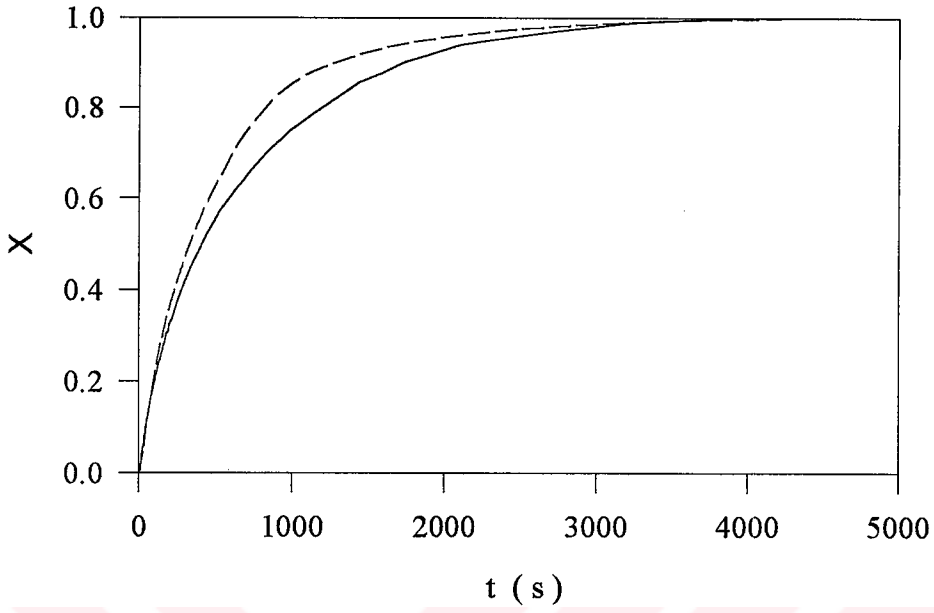
(43) bağıntısı izoterm ve strüktürel değişmelerin olmadığı koşullarda geçerlidir.  $\sigma_v$  parametresi  $k_r$  ve  $D_e$  sabitlerini içermektedir ve özellikle  $k_r$  sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Aynı deneme sıcaklığı ve  $O_2$  konsantrasyonunda gerçekleştirilen denemelere ait dönüşüm-reaksiyon süresi eğrileri aynı grafik üzerinde gösterildiğinde toz ve pelet için  $X-t$  eğrileri birbiri üzerine çakışırsa izoterm koşulların pelet için de geçerli olduğunu gösterecektir. Pelette gözenek direncinin söz konusu olduğu durumlarda pelet için çizilen  $X-t$  eğrisinin toz için çizilenin altında olması gerekmektedir.



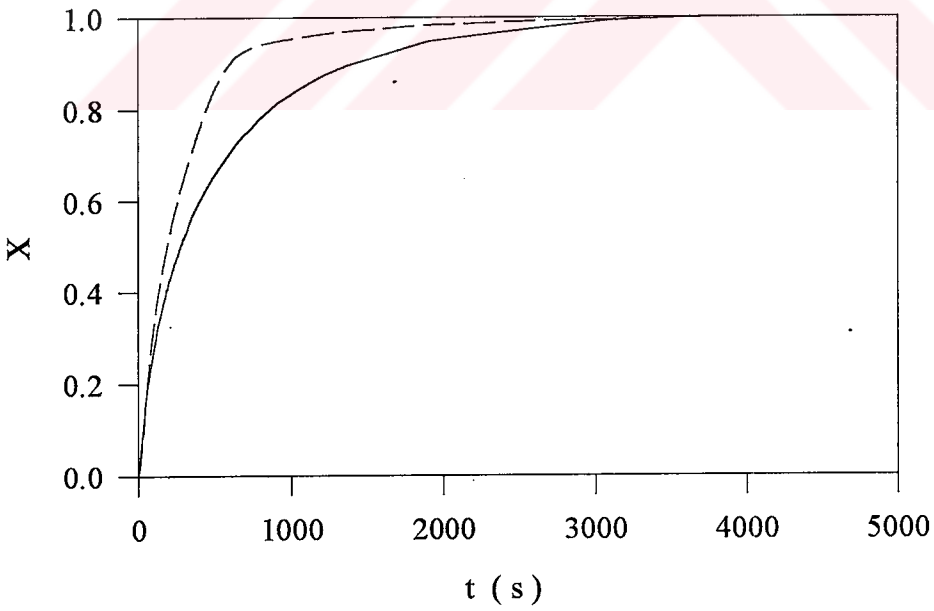
Eğer pelet için çizilen X-t eğrisi toz için çizilenin üzerinde ise pelette non-izotermal koşulların olduğu anlaşılmalıdır. Nitekim 4 nolu oksidlenme reaksiyonu için deneme sıcaklıklarında hesaplanan  $\sim 40$  .kcal / mol  $\text{MoO}_2$ 'lük reaksiyon ısı değeri reaksiyon sırasında pelette sıcaklık artışlarına neden olabilir ve dolayısıyla pelet için elde edilen X-t eğrisinin toz için elde edilenin üzerinde olabilir. Bütün bu durumları görebilmek için aynı deneme sıcaklıkları ve oksijen baskılarında gerçekleştirilen denemelere ait X-t eğrileri aynı şekil üzerinde gösterilmiştir .



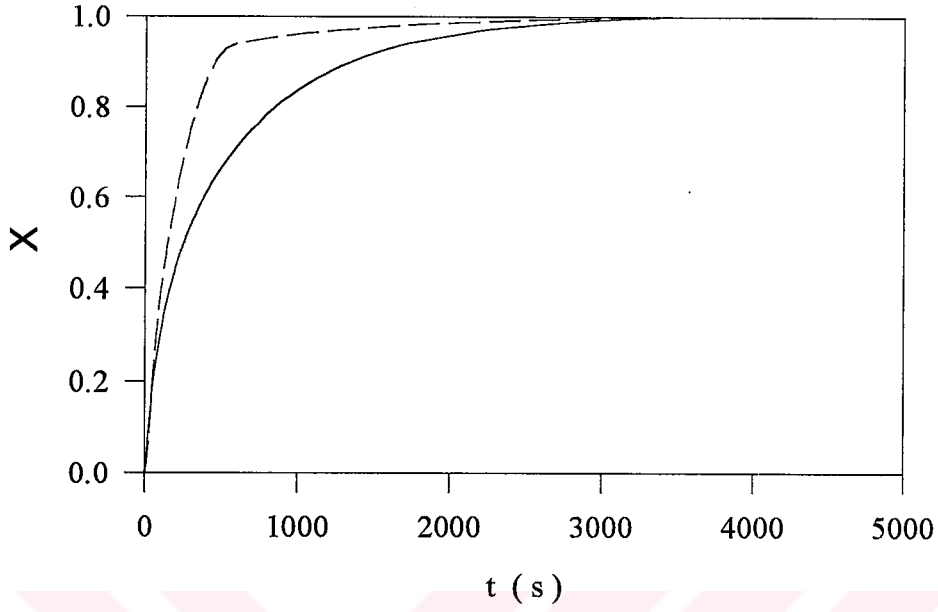
Şekil 17-a . 730 K sıcaklık ve 0,08 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, --- pelet )



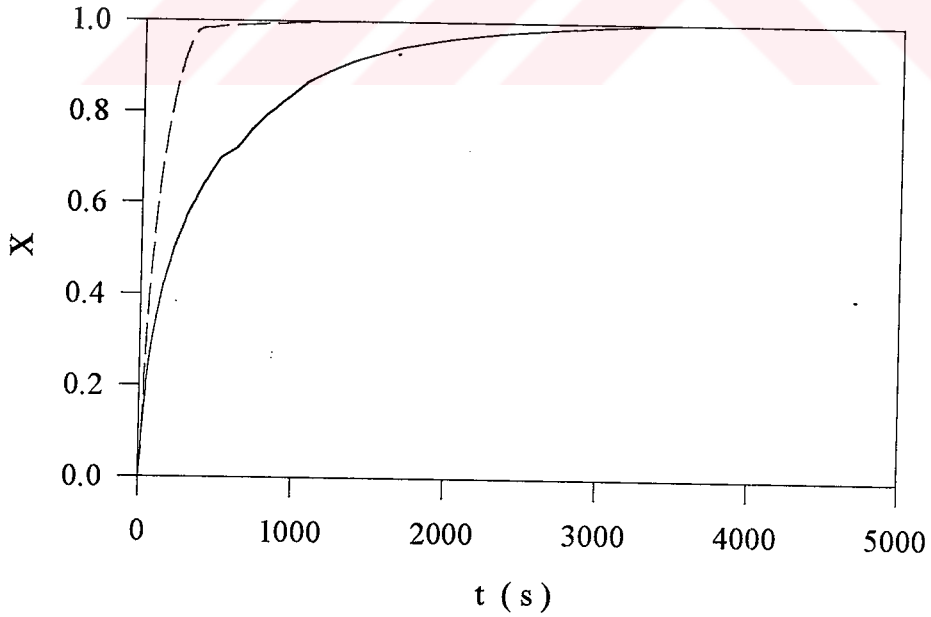
Şekil 17-b. 730 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, ---- pelet ).



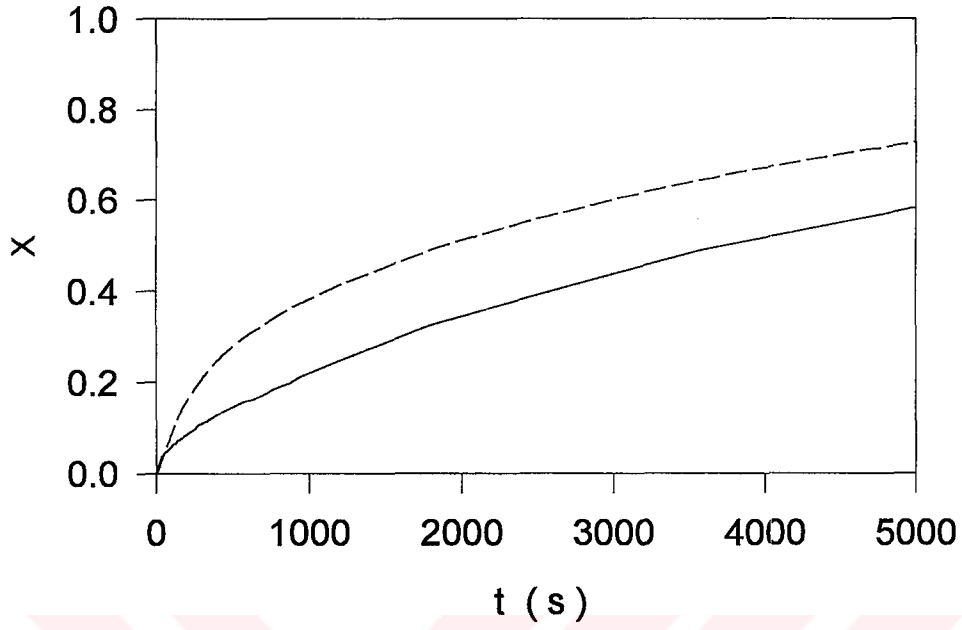
Şekil 17-c . 730 K sıcaklık ve 0,17 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, ---- pelet ).



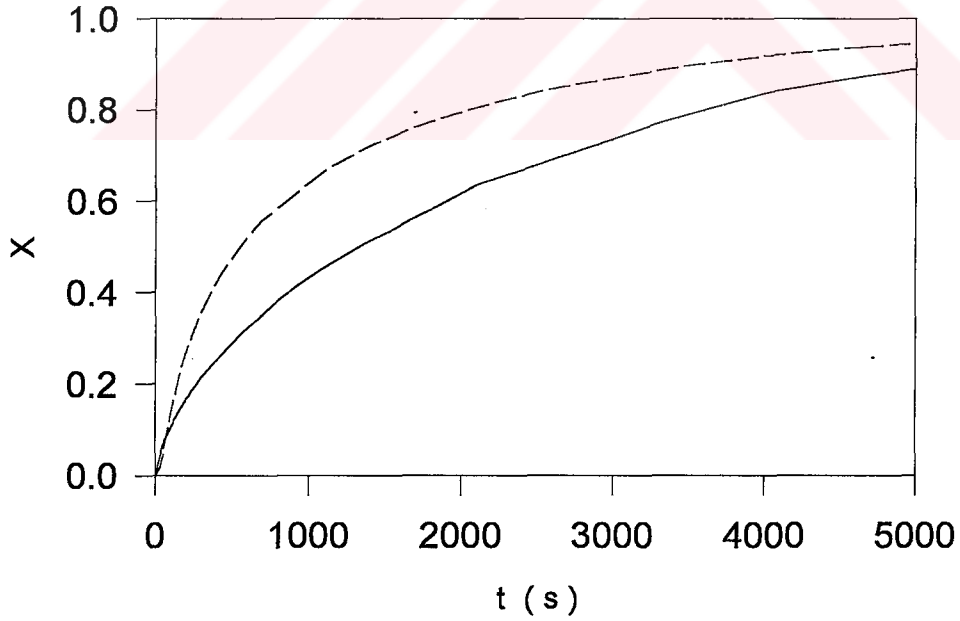
Şekil 17-d. 730 K sıcaklık ve 0,21 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, --- pelet ).



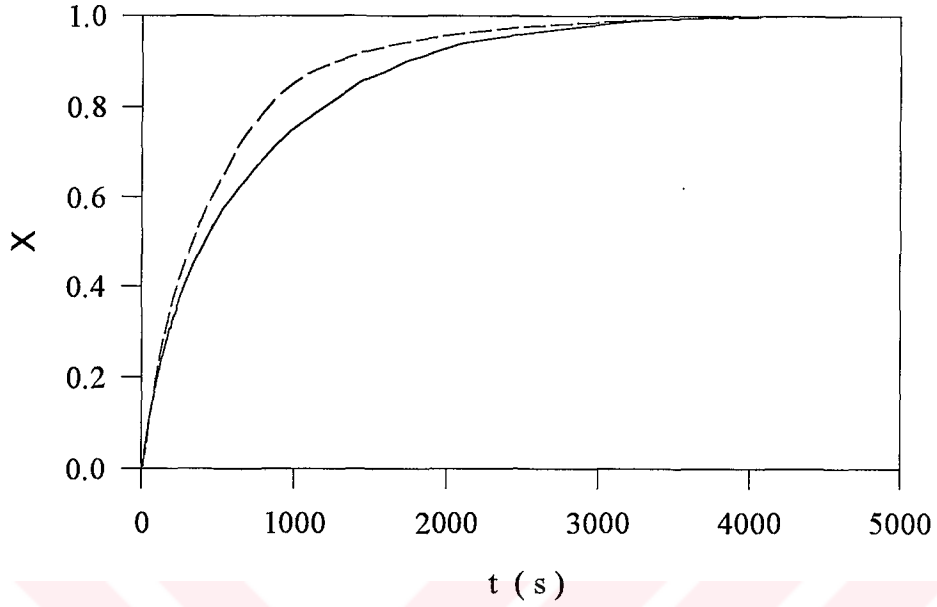
Şekil 17-e. 730 K sıcaklık ve 0,30 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, --- pelet ).



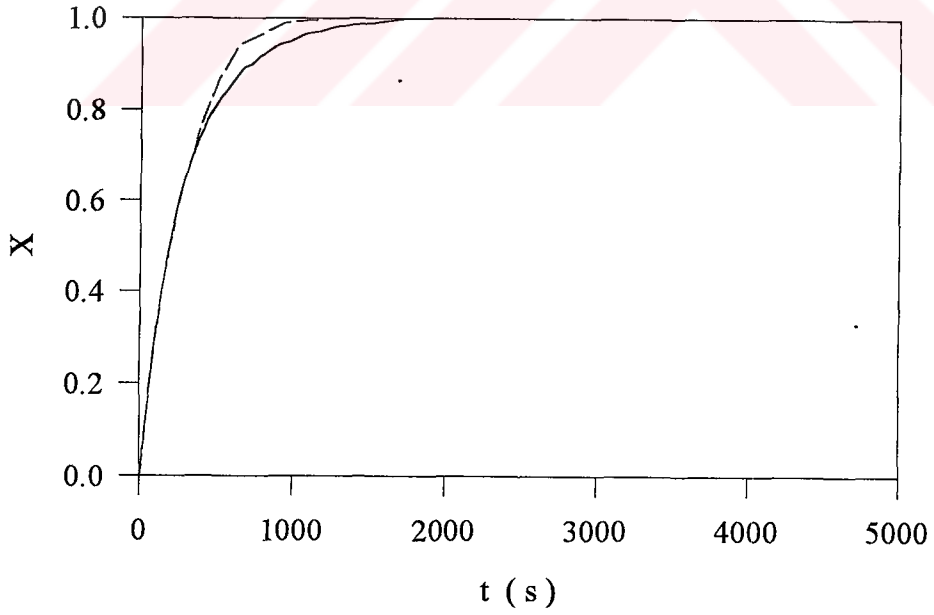
Şekil 18-a. 674 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, ---- pelet ).



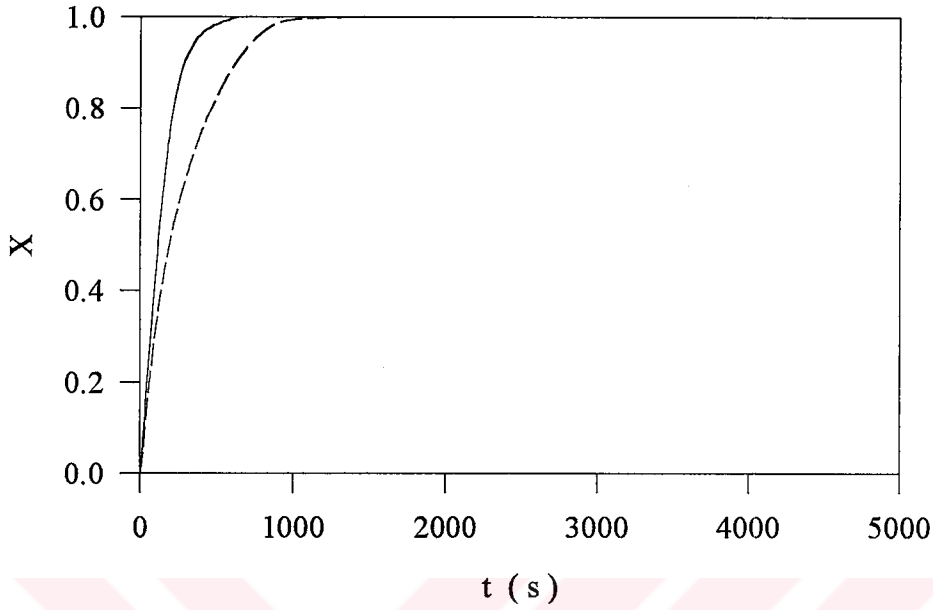
Şekil 18-b. 700 K sıcaklık ve 0.125 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, ---- pelet ).



Şekil 18-c. 730 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, ---- pelet ).



Şekil 18-d. 761 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, ---- pelet ).

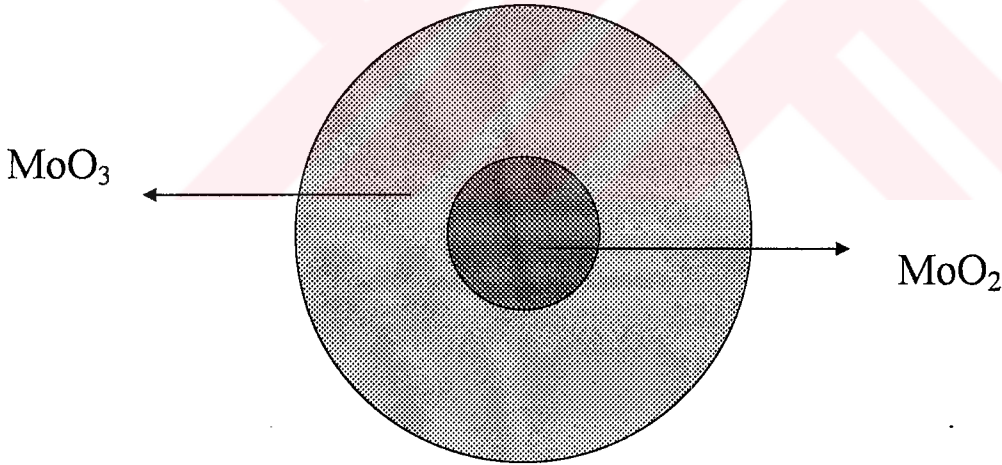


Şekil 18-e. 791 K sıcaklık ve 0,125 atm oksijen kısmi baskısında gerçekleştirilen toz ve pelet numunelerine ait X - t eğrileri ( — toz, ---- pelet ).

730 K sabit sıcaklık ve artan  $O_2$  kısmi baskılarında pelet için çizilen X - t eğrilerinin ( Şekil 17-a-e ) toz için çizilenlerin üzerinde olduğu ve artan  $O_2$  baskısı ile birlikte aradaki farkın da arttığı görülmektedir. Bu durum pelette meydana gelecek sıcaklık artışına bağlı olarak reaksiyon hızının artması ile dönüşümün de arttığını göstermektedir. 730 K sabit sıcaklıkta  $O_2$  kısmi basıncının 0,08 atm'den 0,30 atm'e artışı sırasında reaksiyon hızı 2,21 misli artmaktadır.

Diğer taraftan 0,125 atm sabit oksijen baskısında ve artan sıcaklıklarda pelet için çizilen X-t eğrilerinin ( Şekil 18 a-e ) düşük sıcaklıklarda toz için çizilen X - t eğrilerinin üzerinde, yüksek sıcaklıklarda ise toz için çizilen X - t eğrilerinin altında kaldığı ve dolayısıyla artan sıcaklıkla toz için X - t eğrilerinin üzerinden başlayıp altına doğru sürekli geçiş gösterdiği görülmektedir. Bu durum katı reaktan ve ürünlerden birinde veya her ikisinde meydana gelebilecek strüktürel değişimlerle ancak açıklanabilir. Katı reaktan  $MoO_2$ 'in erime noktasının yüksek oluşu nedeniyle bu gibi sıcaklık artışlarından etkilenerek gözenekliliğinin değişmesi beklenemez. Ancak  $MoO_3$ 'ün 1068 K olan erime noktası dikkate alındığında tablette artan sıcaklıkla  $MoO_3$ 'ün erime noktasına yaklaşılması ve reaksiyonunun ekzoterm olması nedeniyle pelet içinde oluşturacağı sıcaklık artışının da reaksiyon hızını arttıracacağı ve buna bağlı olarak

pelet içinde meydana gelen sıcaklık artışı nedeniyle oluşan katı ürün  $\text{MoO}_3$ 'ün sinterleşmeye başlayacağı açıkça ortadadır. 0,125 atm  $\text{O}_2$  kısmi basıncında sıcaklığın 674 K'den 791 K'e artışı sırasında reaksiyon hızı 50 misli artmaktadır.  $\text{MoO}_3$ 'ün oluşumu ile başlangıç gözeneklilik değeri 0,42 olan peletin son gözenekliliğinin 0,19 olması ve gözeneklerin sinterlenme sonucu daha da kapanması gaz reaktanın pelet içine geçişine engel oluşturur. Bunun sonucu olarak yavaşlayan reaksiyon pelet için elde edilen X-t eğrilerinin toz için elde edilenlerin altında kalmasına neden olur. Artan sıcaklık ve artan oksijen baskılarında reaksiyonun çok hızlı gelişmesi sonucu pelette sinterleşme sonucu gözeneklerin kapanması ile beklenenin aleyhine toz numuneye nazaran daha düşük dönüşümler elde edilebilir. Nitekim 791 K sıcaklık ve 0,08 atm  $\text{O}_2$  kısmi basıncında gerçekleştirilen deneme belirli bir dönüşümden sonra kesilerek pelet  $\text{N}_2$  atmosferinde soğutulmuş ve peletten alınan kesitin incelenmesiyle iç kısmının  $\text{MoO}_2$ 'den oluştuğu ve etrafının ise tamamen  $\text{MoO}_3$  ile çevrili olduğu görülmüştür. Bu durum belli bir dönüşümden sonra gözenek difüzyonu kontrolünde reaksiyon oluştuğunun bir kanıtıdır.



Şekil 19 . 791 K sıcaklık ve 0,08 atm  $\text{O}_2$  kısmi basıncında gerçekleştirilen denemeye ait peletten alınan kesitin şekli

Düşük sıcaklıklarda ve düşük oksijen kısmi baskılarında pelet için çizilen X - t eğrisi toz için çizilen eğrinin üzerindedir. Reaksiyon başlangıcında gözenek direnci etkin olmadığı halde peletin sıcaklığının artması ile etkin olmaya başlar ve difüzyona dayalı bir reaksiyon

sonucu dönüşüm, toz için elde edilenin üzerinde ancak belirli bir değerde kalmasını sağlayabilir. Sinterlenme olmadığı sürece pelet için çizilen X-t eğrileri toz için çizilenlerin üzerinde olacaktır. Belirli bir sıcaklık artışından sonra gözenek direnci etkin olabilecektir ve iki eğri arasındaki farkı belirleyecektir. Bütün bu olayların gerçekleşmesinde pelet içinde oluşan ısı ile peletten gaz fazına transfer olan ısı önemli rol oynamaktadır. Oluşan ısı miktarı transfer olan ısı miktarından fazla olduğu sürece pelette bir sıcaklık artışı olacaktır. Peletin ve gaz filminin ısı transfer katsayıları ile radyasyonla ısı iletimi önemli rol oynamaktadır. Bu nedenlerle aşağıda non-izotermal koşullar için pelette meydana gelebilecek ısı artışları ile ilgili model seçimi anlatılmaktadır.

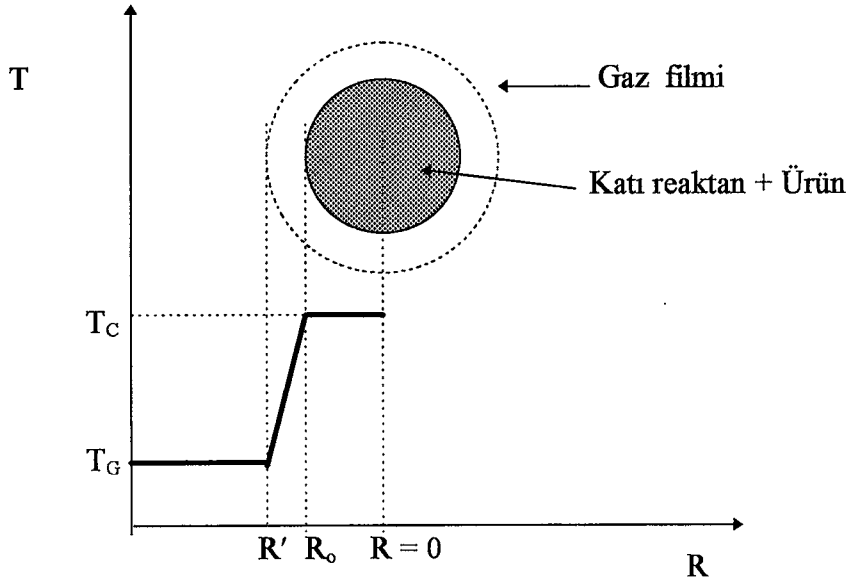
#### 4.2.2. Non-İzotermal Koşullarda Model Seçimi

Peletteki sıcaklık artışlarını teorik olarak hesaplamak için model geliştirilmeye çalışılmıştır. Model geliştirilirken, pelet sıcaklığının üniform olduğu kabul edilmiştir. Böyle bir kabul peletin termal direnci  $R / k_e$  'nin pelet ile gaz fazı arasındaki ısı transfer direncinden  $(1/h)$  çok küçük olduğu durumlarda diğer bir deyişle modifiye Nusselt sayısının

$$N_{Nu\star} = ( R \cdot h_T / k_e ) < 1$$

olduğu durumlarda geçerlidir. Pelet ile ilgili sıcaklık profili ise aşağıdaki şekilde gösterilmiştir :





Şekil 20. Pelette oluşan sıcaklık profili

Isı balansı yazılacak olursa :

$$V_p \rho'_s C_s \frac{d T_c}{d t} + 6 \pi R_0^2 h_k (T_c - T_g) + 6 \pi R_0^2 \sigma e (T_c^4 - T_g^4) = Q \quad (47)$$

pelette sıcaklık artışına neden olan ısı
konveksiyon yolu ile transfer olan ısı
radyasyon yolu ile transfer olan ısı
reaksiyondan oluşan ısı

$$Q = V_p (-\Delta H_B) (1 - \varepsilon_b) \rho_B \frac{d X}{d t} \quad (48)$$

elde edilir.  $d X / d t$  değeri bilindiği takdirde birinci mertebeden diferansiyel denklemi çözmek oldukça kolaydır. Ancak  $d X / d t$ 'nin modele dayalı analitik bir ifadesini türetmek oldukça zordur.  $k_r$  sıcaklıkla exponansiyel olarak değiştiğinden artan sıcaklık reaksiyon hızını artırarak dönüşüme etki edecektir.  $k_r$  ve  $D_e$ 'yi birlikte içeren birden fazla diferansiyel denklemi çözmek oldukça karmaşık olup çok zaman almaktadır. Bu nedenle  $D_e$ 'nin sıcaklıktan pek etkilenmemesi nedeniyle sadece difüzyona dayalı hızlar için  $d X / d t$  değeri  $X$ 'in bir fonksiyonu olarak

verilecek, diğer durumlarda ise doğrudan denemeden elde edilen X-t diyagramlarından yararlanılacaktır. Gözenek difüzyonuna dayalı bir reaksiyon için (48) bağıntısı

$$Q = V_p (-\Delta H_B) (1 - \varepsilon_b) \rho_B \left[ \frac{1}{\frac{R_0^2 (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{3 b D_{ef} Co_2} \{ (1 - X)^{-1/3} - 1 \}} \right] \quad (49)$$

şeklini alır ve (48) ve (49) bağıntıları (47)'de yerine konularak gerekli düzenlemelerden sonra

$$\begin{aligned} & \frac{d T_c}{d t} + \frac{3 h_k}{R_0 \rho_s' C_s} (T_c - T_g) + \frac{3 \sigma e}{R_0 \rho_s' C_s} (T_c^4 - T_g^4) \\ & = \frac{(-\Delta H_B) (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{\rho_s' C_s} \left[ \frac{1}{\frac{R_0^2 (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{3 b D_{ef} Co_2} \{ (1 - X)^{-1/3} - 1 \}} \right] \quad (50) \end{aligned}$$

(50) bağıntısı elde edilir. (50) bağıntısında d t yerine

$$d t = \frac{R_0^2 (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{3 b D_e Co_2} \{ (1 - X)^{-1/3} - 1 \} d X \quad (51)$$

olarak ve gerekli düzenlemeler yapılarak

$$\frac{d T_c}{d X} + \frac{3}{R_0 \rho_s' C_s} Z(T) \cdot Z_1(X) - \frac{(-\Delta H_B) (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{\rho_s' C_s} = 0 \quad (52)$$

birinci mertebe diferansiyel denklemi elde edilir ki bu bağıntıda  $Z(T)$  ve  $Z_1(X)$

$$Z(T) = h_k (T_c - T_g) + \sigma e (T_c^4 - T_g^4) \quad (53)$$

$$Z_1(X) = \frac{R_0^2 (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{3 b D_{ef} Co_2} \{ (1-X)^{-1/3} - 1 \} \quad (54)$$

(53) ve (54) bağıntıları ile verilmiştir. Bu bağıntıların türetilmesi sırasında strüktürel değişimlerin ( sinterlenme ) olmadığı ve gaz filmi direncinin ihmal edilebilecek büyüklükte olduğu kabul edilmiştir.

Yüksek sıcaklık ve yüksek gaz konsantrasyonlarında gaz filmi direnci de dikkate alınmalıdır Bu durumda (54) nolu bağıntı

$$Z_2(X) = \frac{R_0^2 (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{3 b D_{ef} Co_2} \{ (1-X)^{-1/3} - 1 \} + \frac{R_0 (1 - \varepsilon_b) \rho_B}{3 b k_g Co_2} \quad (55)$$

şekline dönüştürülmüş olur ve kütle iletim katsayısını ( $k_g$ ) içerir.  $k_g$  ve  $D_e$  arasındaki ilişki modifiye Sherwood sayısı olarak tanımlanmıştır ve

$$N_{Sh}^* = k_g R_0 / D_e \quad (56)$$

gaz filmi direncinin büyüklüğü bu sayı ile orantılıdır.  $N_{Sh}^*$  sayısının büyük olması gaz filmi direncinin ihmal edilebileceğini ifade etmektedir. Eğer  $N_{Sh}^* > 30$  ise  $Z_2(X)$  bağıntısındaki son terim ihmal edilebilmektedir.

(52) nolu bağıntının çözülebilmesi için bu bağıntıda yer alan  $k_g$  ( veya  $N_{Sh}^*$  ),  $D_e$  ve  $h_k$  değerlerinin hesaplanması gerekmektedir.

### 4.2.3. $k_g$ 'nin Hesaplanması

Hirschfelder ve arkadaşları ikili gaz sistemleri için aşağıdaki ampirik bağıntıyı önermişlerdir (20). Gözenekler içinde durgun  $N_2$  gazı arasından  $O_2$ 'nin difüzyonu söz konusudur.

$$D_{O_2-N_2} = \frac{0,0018583 \cdot T^{3/2}}{P_T (\sigma_{O_2-N_2})^2 \Omega} \left( \frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{1/2} \quad (57)$$

$$\Omega = f \left( \frac{k_{SB} T}{\epsilon_{O_2-N_2}} \right) \quad (58)$$

$\Omega$ ,  $\epsilon_i$ ,  $\sigma_i$  tüm kütle iletim kitaplarında tablolar halinde verilmektedir.  $\epsilon_{O_2-N_2}$  ve  $\sigma_{O_2-N_2}$  (59) ve (60) bağıntıları ile tanımlanmıştır.

$$\epsilon_{O_2-N_2} = (\epsilon_{O_2} \cdot \epsilon_{N_2})^{1/2} \quad (59)$$

$$\sigma_{O_2-N_2} = (\sigma_{O_2} + \sigma_{N_2}) / 2 \quad (60)$$

Kütle ransfer katsayısı  $k_g$ , Rowe ve arkadaşları [21] ve Ranz ve Marshall [22] tarafından önerilen (61) bağıntısı ile hesaplanmaktadır :

$$N_{Sh} = \frac{k_g d_p}{D_{O_2-N_2}} = 2 + 0,6 (N_{Re})^{1/2} (N_{Sc})^{1/2} \quad (61)$$

$$N_{Re} = \frac{v_g d_p}{\nu} \quad (62)$$

$$N_{Sc} = \frac{\nu}{D_{O_2-N_2}} = \frac{\mu}{\rho D_{O_2-N_2}} \quad (63)$$

Dinamik viskozite ise Hirschfelder ve arkadaşları [20] ile Browley ve Wilke [23] tarafından önerilen bağıntıdan bulunmaktadır.

$$\mu = \frac{3,33 \cdot 10^{-5} (M \cdot T_{kr})^{1/2}}{(V_{kr})^{2/3}} f(1,33 \cdot T_r) \quad (64)$$

$$f(1,33 \cdot T_r) = 1,058 \cdot (T_r)^{0,045} - \frac{0,261}{(1,9 T_r)^A} \quad (65)$$

$$A = 0,9 \log (1,9 T_r) \quad (66)$$

$$T_r = T / T_{kr} \quad (67)$$

Gaz karışımlarının viskozitesi ise Bird ve arkadaşları tarafından önerilen modifiye edilmiş (68) bağıntısı ile verilmektedir :

$$\mu_k = \frac{\sum_{i=1}^N X_i \mu_i}{\sum_{k=1}^N X_k \phi_{i,k}} \quad (68)$$

$$\phi_{i,k} = \frac{\left[ 1 + 4\sqrt{(T_{kr,i} / T_{kr,k})} \cdot 3\sqrt{(V_{kr,k} / V_{kr,i})} \cdot \sqrt{f(1,33 \cdot T_{r,i}) / f(1,33 \cdot T_{r,k})} \right]^2}{\sqrt{8} \sqrt{1 + (M_i / M_k)}} \quad (69)$$

#### 4.2.4. $D_e$ 'nin Hesaplanması

Efektif difüzyon katsayısı mikro gözeneklerin olmadığı katı için

$$D_e = D_{O_2-N_2} \varepsilon^2 \quad (70)$$

bağıntısından hesaplanmaktadır.

#### 4.2.5. $h_k$ 'nın Hesaplanması

Frössling'in [25] önerdiği aşağıdaki bağıntı yardımı ile  $h_k$  hesaplanabilmektedir:

$$N_{Nu} = \frac{h_k d_p}{\lambda_f} = 2 + 0,6 (N_{Re})^{1/2} (N_{Pr})^{1/3} \quad (71)$$

$$N_{Pr} = \frac{v}{a} = \frac{v}{\lambda_f / \rho C_p} = \frac{\mu C_p}{\lambda_f} \quad (72)$$

Gazların ısı iletim katsayılarını az bir hata ile Bromley ve Wilke tarafından önerilen modifiye bağıntı yardımı ile hesaplamak mümkündür [23]:

$$\lambda_f = \frac{3,33 \cdot 10^{-5} (T_{kr} / M)^{1/2} f(1,33 T_r)}{(V_{kr})^{2/3}} (C_v + 18,72) \quad (73)$$

$$C_v = C_p - R \quad (74)$$

(73) bağıntısında yer alan  $f(1,33 T_r)$  ifadesi (65), (66) ve (67) bağıntıları ile verilmiştir.

Gaz karışımlarının ısı iletim katsayılarını düşük baskılarda Mason ve Saxena (26) tarafından önerilen, daha sonraları Bird ve arkadaşları tarafından modifiye edilen aşağıdaki bağıntıdan hesaplamak mümkündür :

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^N \frac{X_i \lambda_i}{\sum_{i=1}^N X_k \phi_{i,k}} \quad (75)$$

son bağıntıdaki  $\phi_{i,k}$  (69) bağıntısı ile verilmiştir.

Yukarıdaki bağıntıların yardımı ile hesaplanan  $D_{O_2-N_2}$  ve  $h_k$  değerleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir :

Tablo 4.3. Sıcaklıkla  $D_{O_2-N_2}$  ve  $D_e$  değerlerinin değişimi

T (K)	$D_{O_2-N_2}$ (cm <sup>2</sup> / s)	$D_e$ (cm <sup>2</sup> / s)	
		(Reaksiyon başlangıcında)	(Reaksiyon tamamlandığında)
674	0.8215	0,1449	0,0296
700	0.875	0,1543	0,0316
730	0.939	0,1656	0,0339
761	1.006	0,1774	0,0363
791	1.074	0,1894	0,0388

Tablo 4.4.  $h_k$  değerlerinin (cal . cm<sup>-2</sup> . s<sup>-1</sup> . K<sup>-1</sup> ) sıcaklıkla ve oksijen baskısıyla değişimi

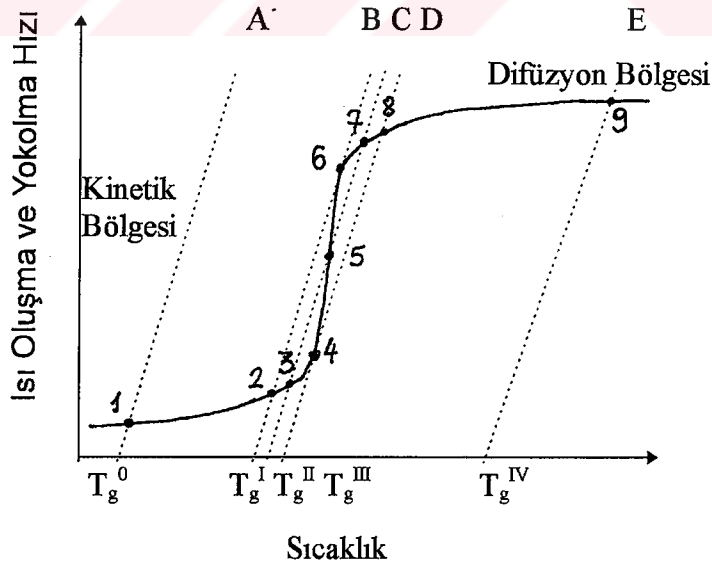
$P_{O_2}$ ( atm)	T ( K)				
	674	700	730	761	791
0.080	3,5260.10 <sup>-4</sup>	3,5451.10 <sup>-4</sup>	3,5613.10 <sup>-4</sup>	3,5878.10 <sup>-4</sup>	3,6079.10 <sup>-4</sup>
0.125	3,5400.10 <sup>-4</sup>	3,5658.10 <sup>-4</sup>	3,5878.10 <sup>-4</sup>	3,6094.10 <sup>-4</sup>	3,6298.10 <sup>-4</sup>
0.170	3,5684.10 <sup>-4</sup>	3,5879.10 <sup>-4</sup>	3,6099.10 <sup>-4</sup>	3,6318.10 <sup>-4</sup>	3,6524.10 <sup>-4</sup>
0.210	3,5877.10 <sup>-4</sup>	3,5954.10 <sup>-4</sup>	3,6295.10 <sup>-4</sup>	3,6519.10 <sup>-4</sup>	3,6727.10 <sup>-4</sup>
0.300	3,6315.10 <sup>-4</sup>	3,6518.10 <sup>-4</sup>	3,6746.10 <sup>-4</sup>	3,6973.10 <sup>-4</sup>	3,7187.10 <sup>-4</sup>

Tablo 4.5. 674 - 791 K sıcaklıklarda ve 0,125 atm O<sub>2</sub> kısmi basınçlarında hesaplanan k<sub>g</sub> değerleri

T (K)	674	700	730	761	791
k <sub>g</sub> (cm s <sup>-1</sup> )	5,93	6,29	6,71	7,12	7,58

#### 4.2.6. Termal Kararsızlık Durumu :

Non-katalitik gaz-katı reaksiyonları ekzoterm ise termal instabilite olarak adlandırılan bir kararsızlık durumu ile karşı karşıya kalır. Bunu açıklamak için ekzoterm bir gaz-katı reaksiyonu için ısının oluşma ve peletten gaz fazına transfer hızının gaz fazı sıcaklığı ile değişimini gösteren diyagram çizilmiştir (Şekil 21) Radyasyonla ısı iletimi ihmal edildiğinde A, ....., E birer eğik doğrudan ibarettirler. Diyagramdaki sigmaoidal eğrinin üstel şekilde gelişen kısmı kinetik kontrol, parabolik şekilde gelişen kısım ise difüzyon kontrol bölgeleridir.

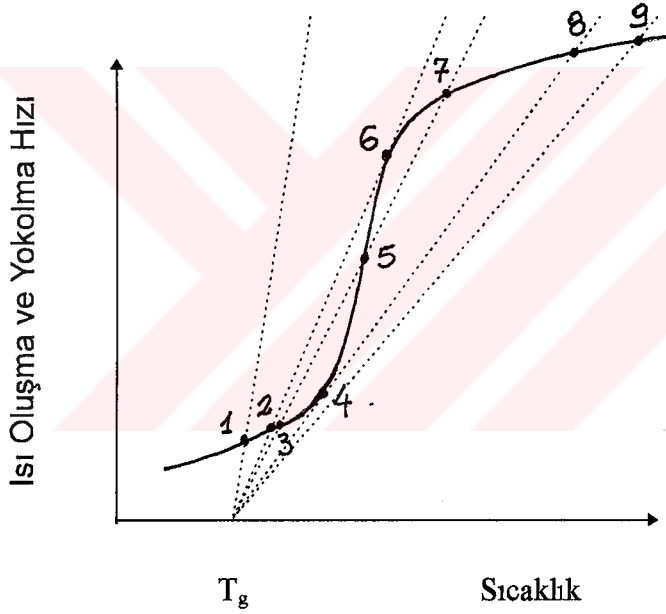


Şekil 21. Isının oluşma (—) ve peletten gaz fazına transfer olma (----) hızlarının gaz fazı sıcaklığı ile ilişkisi.

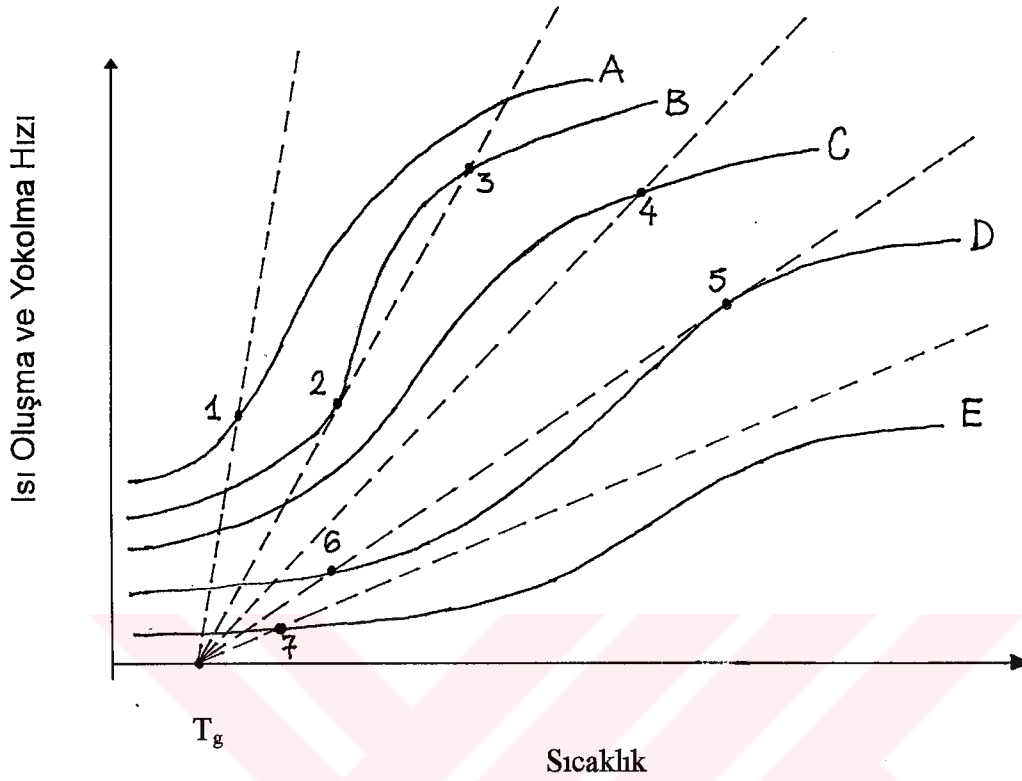


Düşük gaz fazı sıcaklıklarında ( $T_g^o$ ) ve yüksek gaz fazı sıcaklıklarında ( $T_g^{IV}$ ) kesişme 1 ve 9 noktalarında olmaktadır. Düşük gaz fazı sıcaklıklarında reaksiyon hızı kimyasal kinetik kontrolünde gerçekleşirken, yüksek gaz fazı sıcaklıklarında gözenek direnci hızı belirlemektedir.  $T_g^{II}$  sıcaklığında ısının yok olma doğrusu ile ısının oluşma eğrisi üç değişik noktada 3, 5, 7 kesişmektedir. 5 noktası metastabil bir noktadır. 5 noktasının altındaki sıcaklıklarda reaksiyon kimyasal reaksiyon kontrolünde yürürken, biraz üzerindeki sıcaklıklarda ise gözenek difüzyonu reaksiyon hızını belirlemektedir.

Reaksiyona göre katı maddenin yüzeyi reaksiyon sırasında devamlı azalacağı için ısı oluşma ve kaybolma eğrilerinin şekli ve eğimi deneme koşulları sabit tutulan durumlarda bile değişecektir. Bu durum hızı belirleyen adımların değişmesine neden olmaktadır (Şekil 22 ve Şekil 23)



Şekil 22. Hızı kontrol eden adımdaki değişmeyi gösteren ısı yok olma ve oluşma hızları arasındaki ilişki.



Şekil 23. Bir reaksiyonun ilerleyişi sırasında ısı yok olma ve oluşma hızı arasındaki ilişki.

Kimyasal reaksiyon kontrolünde 1 noktası ile belirlenen kesişme noktası kimyasal kinetik kontrolü bölgesindedir. Ancak reaksiyonun ilerleyişi sırasında açığa çıkan ısı ortamın sıcaklığını arttırdığı için 1 → 2 → 3 → 4 ( Şekil 23 ) noktalarını takip ederek 4 noktasında kesmeye başlar. 4 noktası difüzyon kontrolü bölgesindedir. Reaksiyon, reaksiyon ısısı nedeniyle aniden kimyasal kinetik kontrol bölgesinden difüzyon kontrol bölgesine geçmiştir. Isı yok olma doğrularının eğimine bağlı olarak reaksiyon difüzyon kontrolünde yürür veya şekilde olduğu gibi 5 → 6 → 7 noktalarını izleyerek tekrar kimyasal kinetik kontrol bölgesine gelebilir.

Son şekillerin değerlendirilmesi, ekzoterm gaz - katı reaksiyonlarında reaksiyonu kontrol eden adımlarda ani değişmelerin olabileceğini ve bu durumun deneysel verileri değerlendirirken göz ardı edilmemesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Sıcaklık artışlarının katının

sinterlenme sonucu gözenekliliğini değiştirmesi de yine hızı etkileyen önemli parametrelerden biridir.  $\text{MoO}_2$ 'in  $\text{MoO}_3$ 'e oksidlenmesi sırasında olduğu gibi peletin gözenekliliği de reaksiyon süresince değişmektedir. Reaksiyon kimyasal kinetik kontrolünde yürüyorsa gözeneklilik dönüşümle birlikte sürekli değişecektir. Ancak gözenek difüzyonu kontrolünde ise kimyasal reaksiyon  $\text{MoO}_2$  ile  $\text{MoO}_3$  arasında kesin bir arayüzeyde meydana geldiği için dışta  $\text{MoO}_3$  tabakası oluşacak ve bu tabakanın gözenekliliği peletin nihai gözenekliliğine yaklaşık olarak eşit olacaktır.  $\text{MoO}_3$ 'in molar hacminin büyük olması nedeniyle gözenekliliğin azalması difüzyon direncini daha da belirginleştirecektir.

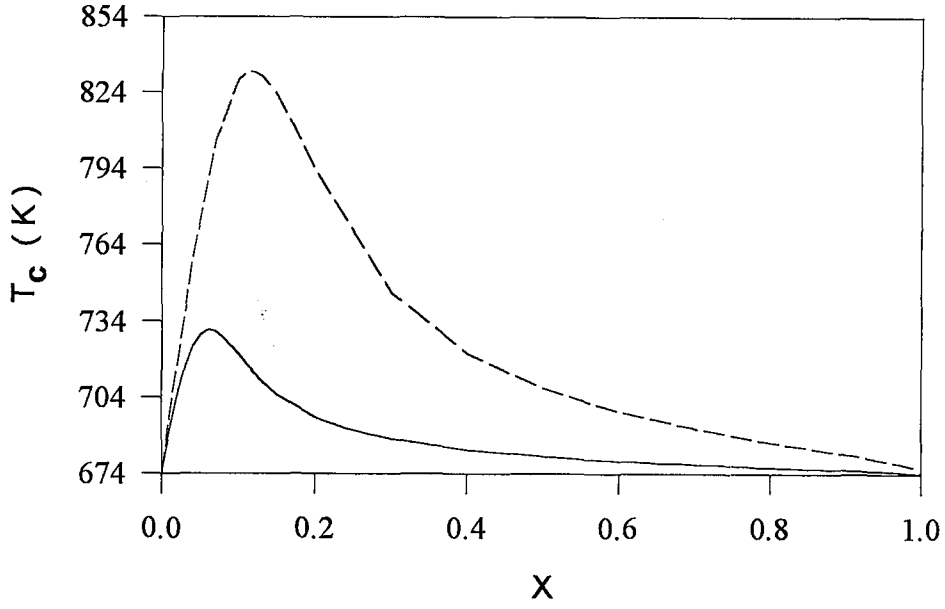
Peletlerle gerçekleştirilen denemelerde non - izotermal durum söz konusu olduğundan elde edilen dönüşüm süre eğrilerinden yararlanılarak pelette oluşabilecek sıcaklık artışının belirlenmesi için (48) bağıntısından yararlanılmıştır. (48) bağıntısında gerekli  $dX / dt$  değerleri , deneysel dönüşüm-süre eğrilerine bir fonksiyon uyarlayarak  $X$ 'in bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Elde edilen  $t = f(X)$  fonksiyonunun türevi alarak  $dX / dt = m(X)$  fonksiyonu (48) bağıntısında yerine konarak (76) bağıntısı şekline dönüşmektedir.

$$\frac{dT_c}{dX} = - \frac{3}{R_0 \rho_s' C_s} [ h_k (T_c - T_g) + \sigma e (T_c^4 - T_g^4) ] \frac{1}{dX/dt} + \frac{(-\Delta H_B) (1 - \epsilon_b) \rho_B}{\rho_s' C_s} \quad (76)$$

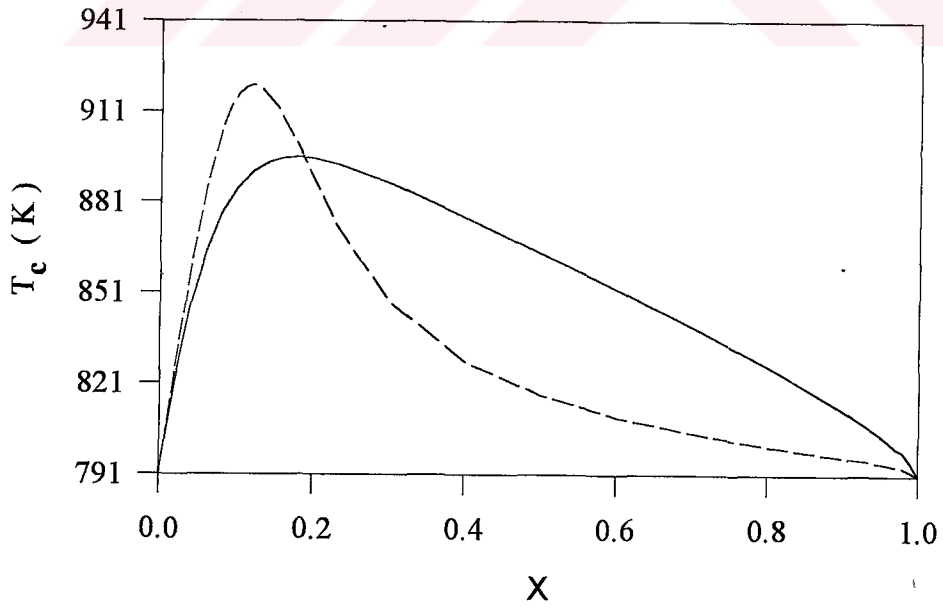
ve

$$X = 0 \text{ için } T_c = T_g$$

koşulu dikkate alınarak dönüşümün 0 ile 1 arasında değişik değerleri için  $T_c$  değerleri Runge-Kutta-Nyström sayısal analiz yöntemini kullanarak hesaplanmıştır. 674 K ve 791 K gaz fazı sıcaklıklarında ve 0,125 atm  $\text{O}_2$  basıncında pelet sıcaklığı ( $T_c$ ) ile dönüşüm ( $X$ ) arasındaki değişim Şekil 24 ve Şekil 25' de gösterilmiştir.



Şekil 24. 674 K gaz fazı sıcaklığı ve 0,125 atm O<sub>2</sub> baskısında pelet sıcaklığının (T<sub>c</sub>) dönüşüm ile değişimi ( — deneysel X - t'den hesaplanan, - - - - - difüzyon kontrollü reaksiyon için (52) bağıntısından hesaplanan )



Şekil 25. 791 K gaz fazı sıcaklığı ve 0,125 atm O<sub>2</sub> baskısında pelet sıcaklığının (T<sub>c</sub>) dönüşüm ile değişimi ( — deneysel X - t'den hesaplanan, - - - - - difüzyon kontrollü reaksiyon için (52) bağıntısından hesaplanan )

Aynı şekiller üzerine, (52) diferansiyel denkleminin yukarıda belirtilen sayısal yöntemle analizi sonucu elde edilen değerleri de kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Bu bağıntı yardımı ile elde edilen  $T_c - X$  eğrisi, reaksiyonun ürün tabakası gözenek difüzyonu kontrolünde gerçekleştiğini varsaymaktadır  $D_e$  değerleri peletin son gözenekliliği olan 0,19'a göre hesaplanmıştır.  $\rho'_B = (1 - \epsilon_b) \rho_B = 0,023 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho'_s = 3,4646 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $C_s = 0,15 \text{ cal} / \text{g} \cdot \text{K}$ ,  $e = 0,8$  olup diğer değerler daha önce belirtilen tablolardan alınmıştır. Gaz fazı direncinin etkin olmadığı ve  $D_e$ ,  $h_k$ ,  $C_s$ ,  $\rho'_s$  ve  $\Delta H_B$  değerlerinin sıcaklıkla pek değişmediği kabul edilmiştir.

674 K gaz fazı sıcaklığında  $T_c - X$  eğrileri incelenecek olursa deneysel dönüşüm değerlerinden elde edilen pelet sıcaklığı ( $T_c$ ) değerinin aynı dönüşümler için daha düşük sıcaklık artışlarına neden olduğu görülür. Bu durum, ürün tabakası gözenek difüzyon direncinin başlı başına hızı belirleyemediğini kanıtlamaktadır. Ürün tabakası gözenek difüzyonu hızı belirlemiş olsaydı, hızlı kimyasal reaksiyondan dolayı pelette daha yüksek sıcaklık artışları elde edilir ve alttaki eğri üstteki eğriye yaklaşırdı. Ancak deneyde daha düşük sıcaklık artışlarının elde edilmesi kimyasal reaksiyonun yavaş geliştiğini ve bunun sonucu olarak daha düşük sıcaklık artışları elde edildiği şeklinde açıklanabilir. Ancak belirli bir dönüşümden sonra gözenek difüzyonu etkin olmaya başlayabilir. 674 K deneme sıcaklığında maksimum sıcaklık artışı 57 K olmaktadır.

791 K gaz fazı sıcaklığında elde edilen eğriler maksimum noktaya kadar birbirlerine yakın değerler almakta, iniş bölgeleri farklılıklar göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta daha hızlı gelişen kimyasal reaksiyon nedeni ile difüzyon kontrolünde reaksiyon beklemek doğaldır. Deneysel  $X-t$  eğrisinin değerlendirilmesi ile elde edilen  $T_c - X$  eğrisinin maksimum noktasından sonra sıcaklık düşüşünün yavaş olduğu görülmektedir ve difüzyon kontrolü için elde edilen eğrinin üzerinde kalmaktadır. Bu farklılık pelette meydana gelebilecek yarılmalar nedeniyle yeni reaksiyon yüzeylerinin oluşması ve difüzyon yolunun kısılması ile kimyasal reaksiyonun daha hızlı gelişmesi nedeniyle oluşur. Açığa çıkan reaksiyon ısı da pelet sıcaklığının artışına neden olmaktadır. 791 K deneme sıcaklığında pelette maksimum sıcaklık artışı 105 K olmaktadır.

Son iki şekil, dönüşüm ile birlikte peletlerde sıcaklık artışlarının oluştuğunu kanıtlamaktadır. Dolayısıyla peletlerle gerçekleştirilen denemelerde izotermal koşulların benimsenmesi hatalı kinetik verilerin elde edilmesine neden olacaktır. Sıcaklık artışı ve yapısal değişimlerin olmadığı durumlar için türetilen (43) nolu bağıntının peletlerle elde

edilen  $X - t$  eğrilerine uygulanması hatalı sonuçlar verecektir. Bu nedenlerle peletlerle elde edilen  $X - t$  eğrileri non-izotermal koşullarda irdelenmelidir.

Deneysel olarak değişik gaz fazı sıcaklıklarında ve değişik oksijen kısmi konsantrasyonlarında elde edilen  $X - t$  eğrilerinin tümüne benzer açıklamalar getirilebilir ve her denemede pelette oluşabilecek maksimum sıcaklık artışları belirlenebilir.

Son bölümde yapılan tartışmalardan çıkarılacak sonuca gelince:  $MoO_2$ 'in oksidlenmesi sırasında ürün olarak  $MoO_3$  oluşmaktadır. Toz ile gerçekleştirilen denemelerde az miktarda madde ile çalışılması ve oluşan reaksiyon ısısının hızlı bir şekilde gaz fazına transfer olması izotermal koşulların oluşmasını sağlamakta ve kinetik veriler elde edilebilmektedir. Peletlerle gerçekleştirilen denemelerde reaksiyonun ekzoterm oluşu pelette sıcaklık artışlarına neden olarak non-izotermal koşullar oluşturmaktadır. Ayrıca pelette meydana gelen sıcaklık artışları pelette yapısal değişimlere ( sinterlenme, çatlak oluşumu ) neden olduğundan dönüşüm üzerine etki etmektedir. Peletlerle gerçekleştirilen denemelerde izotermal koşullar kabul edilmemeli, kimyasal kinetiğin yanında kütle transferi, ısı transferi, akışkanlar mekaniği de dikkate alınmalı ve yapısal değişimlerin oluşabileceği göz ardı edilmemelidir. Denemeler  $MoO_3$ 'ün buharlaşmadığı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmelidir.

## ÖZET

### MOLİBDEN SÜLFÜRÜN KAVRULMASI SIRASINDA OLUŞAN ARA OKSİDLENME REAKSİYONUNUN KİNETİĞİ

MoS<sub>2</sub>'ün MoO<sub>3</sub>'e kavrulması sırasında ara ürün olarak MoO<sub>2</sub> oluşmaktadır. Bu çalışmada, ara ürün olarak oluşan MoO<sub>2</sub>'nin MoO<sub>3</sub>'e oksidlenme kinetiği 674 - 791 K sıcaklık ve 0,08-0,30 atm oksijen kısmi basınçlarında incelenmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan ağırlık artışları mikroelektronik mikroterazide termogravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Elde edilen kinetik veriler aynı zamanda MoS<sub>2</sub>'ün oksidlenme kinetiğine de açıklık getirmektedir.

Denemeler tane boyutu oldukça küçük toz numunelerle ve tozların basınç altında sıkıştırılması ile elde edilen peletlerle gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak elde edilen dönüşüm-süre eğrilerinden izotermal koşullarda toz numuneler için dönüşüm hızının

$$\frac{dX}{dt} = b k_r (1 - X) (Co_2)^{0,6}$$

bağıntısına uyduğu bulunmuştur. Oksidlenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi 35,4 kcal/mol ( 148 kJ / mol ) olarak bulunmuştur. Reaksiyon oksijen konsantrasyonuna göre 0,6. mertebededir.

Peletler için, izotermal koşulların söz konusu olduğu düşük sıcaklık ve düşük oksijen konsantrasyonlarında "Birbirine Eklenen Reaksiyon Süreleri Kuralı"na göre türetilen

$$t^* \cong -\ln(1 - X) + (\hat{\sigma}_v^2) \{ 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \}$$

bağıntısı geçerlidir. ( $\hat{\sigma}_v^2$ ) parametresinin çok düşük değerleri için reaksiyon kimyasal kinetik kontrolünde, büyük değerleri için ise ürün tabakası gözenek difüzyonu kontrolünde gerçekleşmektedir.

Oksidlenme reaksiyonunun ekzoterm oluşu peletlerle yapılan denemelerde non-izotermal koşulların dikkate alınmasını zorunlu kılmıştır. Reaksiyon ısısının gaz fazına transfer olamadığı durumlarda pelette sıcaklık artışları oluşmuştur. Sıcaklık artışları pelette sinterlenmeye ve çatlaklar oluşumuna neden olmuştur ve bu değişimler reaksiyon hızını etkilemiştir.

Isı balansı yaparak peletlerde meydana gelen sıcaklık artışlarına teorik açıklama getirilmiş ve elde edilen dönüşüm-süre eğrilerinden maksimum sıcaklık artışı hesaplanmıştır. Non-izotermal koşullar için kimyasal reaksiyonun yanısıra kütle transferi, ısı transferi ve akışkanlar mekaniği dikkate alınmıştır.

Toz ve peletlere ait dönüşüm-süre eğrileri birbirleri ile karşılaştırılmış ve teorik açıklama getirilmiştir.



## SUMMARY

### THE KINETICS OF THE INTERMEDIATE OXIDATION REACTION OCCURRING DURING THE ROASTING OF MOLYBDENUM SULFIDE

During the roasting of  $\text{MoS}_2$  to  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  forms as an intermediate-product. In this study, oxidation kinetics of the intermediate-product  $\text{MoO}_2$  to  $\text{MoO}_3$  was investigated in the temperature range of 674-791 K and in the oxygen partial pressure range of 0.08-0.30 atm. Weight increases during the reaction were determined by thermogravimetric analysis using a microelectronic microbalance. The data obtained gave a better understanding to the oxidation kinetics of  $\text{MoS}_2$ .

Fine grained powder and pellets prepared from powder by pressure were used in the experiments. From experimentally obtained conversion-time curves, it is found that the conversion rate for the powdered sample at isothermal conditions fits the following equation .

$$\frac{dX}{dt} = b k_r (1 - X) (C_{O_2})^{0.6}$$

The activation energy for the oxidation reaction was found to be 35.4 kcal / mol (148 kJ/mol). The reaction is 0.6<sup>th</sup> order with respect to oxygen concentration.

For the pellets in isothermal conditions at low temperatures and low oxygen concentrations the equation

$$t^* \cong -\ln(1 - X) + (\hat{\sigma}_v^2) \{ 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \}$$

derived according to “The Law of Additive Reaction Times” was found to be valid. For low values of  $(\hat{\sigma}_v^2)$  parameter the chemical kinetics and at high values pore diffusion through product layer controls the reaction.

Non-isothermal conditions had to be considered in the experiments carried out on the pellets, since the oxidation reaction was exothermic. Temperature rise occurred in the pellets when the heat of the reaction could not be transferred to the gas phase. Temperature rise caused sintering and crack formation in the pellets which affected the reaction rate.

By carrying out a heat balance calculation, a theoretical explanation was presented for the temperature rise in the pellets and the maximum temperature rise was calculated from the derived conversion-time curves. Mass transfer, heat transfer and fluid dynamics were also taken into account for the non-isothermal condition besides chemical reaction.

The conversion-time curves were compared for powder and pellets and a theoretical explanation was presented.

## KAYNAKLAR

- 1- SOHN, H.Y., and SZEKELY, J. (1972) : A Structural Model For Gas Solid Reactions With a Moving Boundary III, Chemical Engineering Science, Vol.27, p. 763-778.
- 2- ULLMANN (1966), Band 17, Molybdan, Molybdan-Legierungen und Verbindungen, 23-50.
- 3- BABADZHAN, A.A. (1957) : Trudy Inst. Met., Akad. Nauk. U.S.S.R. Ural Flilal, Sbornik Rabot1, 44.
- 4- VASILEV, K. and OBRESHKOVA, N. (1958): Godishnik Khim. Tekhnol. Ins., 5, 1, 127.
- 5- ZELIKMAN, A.N., BELYAEVSKAYA, L.V., VOL'DMAN, G.M. (1958): From Ref. Zh., Met, Abstr. N, 4G 276.
- 6- VASILEV, K., KUZMANOV, B., DIMITROV, R. (1968): Khim. Ind., Sofia, 5, 203
- 7- ZELIKMAN, A.N., TUMIN, N.A., BRYUKVIN, V.A., (1971): Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet.Met 14 (4), 55
- 8- GRIGORIU, I., BALASANIAN, I. (1973) : Metalurgia 25 (1-2), 40.
- 9- SPIVAK, M.M, PASHINKIN, A.S., ISAKOVA, R.A., AMASOVA, K.S. (1978) : Zh. Prikl. Khim. 51 (3), 549.
- 10- SPIVAK, M.M., ISAKOVA, R.A., LOPAREV, A.G., SAPUKOV, I.A. (1979): Kompleksn. Ispol'z. Miner. Syr'ya 7, 45.
- 11- KIM, J.S., OH, J.H. (1983) : Taehan Kumsok Hakhoe Chi 21 (6), 558.
- 12- KIM, J.S., OH, J.H., CHO, M.H., (1983) : Taehan Kumsok Hakhoe Chi 21 (7), 619.
- 13- COUDURIER, L., WILKOMISKY, I., MORIZAT, G. (1970): Molybdenite roasting and Rhenium Volatilization in a Multiple Heart Furnace, Inst. Min. Met. Trans. C 79, 34-41.
- 14- AMMANN, P.R., LOOSE, T.A., (1971) : The Oxidation Kinetic of Molybdenite at 525 ° to 635 °C, Met. Trans. 2, 889-893.

- 15- YUSUFOĞLU, İ PİLEVNE, G., (1992) : The Kinetics of Molybdenum Sulfide Oxidation Under Isothermal Conditions, *Chimica Acta Turcica* 20, 230-239.
- 16- YUSUFOĞLU, İ., PİLEVNE, G., (1993 ) : Kinetic Investigation of Molybdenum Sulfide Roasting Under Nonisothermal Conditions, *Erzmetall*, 46, 381-385.
- 17- YUSUFOĞLU, İ., AKÇA, Z., (1993 ) : Kinetics of Molybdenum Sulfide Roasting at Low Oxygen Partial Pressures, *Chimica Acta Turcica* 21, 170-181.
- 18- Gmelin Handbuch Der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Molybden, Ergänzungsband Teil B 1, Verbindungen (1975) , 28-37, 69, 27, 86.
- 19- KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, O., HESSELMANN, K., (1991) : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, II. Edition, Vol I&II, Springer-Verlag, Verlag Stahleisen.
- 20- HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F., BIRD, R.B. (1954) : Molecular Theory of Gases, John Wiley & Sons, N.Y.
- 21- ROWE, P.N., CLAXTON, K.T., LEWIS, J.B. (1965) : *Trans. Inst. Chem.Engrs.*, 43, pp 14.
- 22- RANZ, W.E., MARSHALL, W.R. (1952) : *Chem. Eng. Progr.*, 48, pp. 141,173.
- 23- BROMLEY, L.A., WILKE, C.R. (1951) : *Ind. Eng. Chem.* 43, 1641.
- 24- BIRD, R.B., STEWARD, W.E., LIGHFOOD, E.N. (1960) : *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, N.Y., 258.
- 25- WAKAO, N., SMITH, J.M. (1962) : *Chem. Eng. Sci.* 17, 825.
- 26- MASON, A.E., SAXENA, S.C. (1938) : *Phys. Fluids* 1, 361.

## ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Ankara'da doğdu. İlkokulu Ankara'da Mimar Sinan İlkokulu'nda okuduktan sonra orta ve lise eğitimini Ankara 50.Yıl Lisesinde tamamladı. 1989 yılında İ.T.Ü. Metalurji Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 1993 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun oldu. Bunu takip eden yılda İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya hak kazandı. Aynı kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam ediyor.

