İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK Fe-Mo-Co FERRO ALAŞIMININ LİÇ KİNETİĞİ ve ÜRÜN KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aras KARTUN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK Fe-Mo-Co FERRO ALAŞIMININ LİÇ KİNETİĞİ ve ÜRÜN KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aras KARTUN
(506131403)

Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M.Ercan AÇMA

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131403 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Aras KARTUN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ATIK Fe-Mo-Co FERRO ALAŞIMININ LİÇ KİNETİĞİ ve ÜRÜN KAZANIMI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. M.Ercan AÇMA** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Necip ÜNLÜ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 02 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 09 Haziran 2016

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimde bana önce yol gösteren daha sonrasında da tezimi yöneten hocam Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Bu çalışmanın sadece kimyasal analizlerinde değil aynı zamanda teknik destek ve yardımlarını bir an olsun esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Hakan MORCALI'ya çok teşekkür ederim.
Tabii ki benim bu günlere gelmemdeki en önemli faktör olan annem Şaken KARTUN ve babam Murat KARTUN'a da teşekkür ederim.

Haziran 2016

Aras KARTUN
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
SEMBOLLER ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ…… **1**
2. TEORİK BİLGİLER **3**
2.1 Molibden ve Kobalt Metallerinin Özellikleri 3
2.1.1 Molibden tarihçesi 3
2.1.2 Molibdenin fiziksel ve kimyasal özellikleri 4
2.1.3 Molibden rezervleri 5
2.1.4 Molibden alaşımları ve kullanım alanları 7
2.1.5 Kobalt tarihçesi 8
2.1.6 Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri 8
2.1.7 Kobalt rezervleri 9
2.1.8 Kobalt alaşımları ve kullanım alanları 9
2.2 Ferroalaşımlar ve Özellikleri 10
2.2.1 Ferroalaşımların genel özellikleri 10
2.2.2 Ferroalaşımların üretimi 10
2.2.3 Ferroalaşımların kullanım alanları 11
2.3 Ferromolibden Alaşımları ve Özellikleri 12
2.3.1 Ferromolibden alaşımlarının genel özellikleri 12
2.3.2 Ferromolibden alaşımlarının üretim yöntemleri 14
2.4 Molibdenin Üretim Yöntemleri 15
2.4.1 Pirometalurjik yöntemler 16
2.4.2 Hidrometalurjik yöntemler 18
2.4.2.1 Liç işlemi 19
2.4.2.1.1 Oksitli kaynakların işlenmesi 22
2.4.2.1.2 Sülfürlü kaynakların işlenmesi 23
2.4.2.2 Çözeltilerden metal kazanımı 23
2.4.2.2.1 Çöktürme 23
2.5 Liç Kinetiği 25
2.5.1 Jander difüzyon modeli 28
2.6 Daha Önceden Yapılan Çalışmalar 29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **31**
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler 31
3.2 Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar 32
3.3 Deneylerin Yapılışı 33
3.3.1 Liç deneyleri 33

3.3.2 Liç Kinetiği deneyleri 36
3.3.3 Çöktürme deneyleri 36
4. DENEY SONUÇLARI ve YORUMLANMASI 39
4.1 Liç Deneyleri 39
4.1.1 Oksitleyici asit etkisi 39
4.1.2 Asit konsantrasyonu etkisi 40
4.1.3 Karıştırma hızı etkisi 41
4.1.4 Katı-sıvı oran etkisi 41
4.1.5 Sıcaklık ve süre deneyleri 42
4.2 Liç Kinetiği Deneyleri 44
4.3 Çöktürme Deneyleri 47
5. GENEL SONUÇLAR 51
KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ 55

SEMBOLLER

k	**:** Hız sabiti
A	**:** Frekans faktörü
Ea	**:** Aktivasyon enerjisi
T	**:** Sıcaklık
t	**:** Zaman
x	**:** Reaksiyona giren katı miktarı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Molibden metalinin karakteristik özellikleri. **4**
Çizelge 2.2 : Molibden metalinin uygulama alanları. **7**
Çizelge 2.3 : Kobalt metalinin karakteristik özellikler. **9**
Çizelge 2.4 : Önemli kobalt minarelleri. **9**
Çizelge 2.5 : Redüksiyon reaksiyonları. **11**
Çizelge 2.6 : Ferromolibden alaşımlarının kimyasal limitleri. **13**
Çizelge 2.7 : Liç çeşitleri. **20**
Çizelge 2.8 : Çöktürme Yöntemleri. **24**
Çizelge 3.1 : Tozun kantitatif analiz sonuçları. **32**
Çizelge 3.2 : Nitrik asit deneylerinde sabit parametreler. **34**
Çizelge 3.3 : Sülfürik asit konsantrasyonu deneylerindeki sabit parametreler. **35**
Çizelge 3.4 : Karıştırma hızı deneylerindeki sabit parametreler. **35**
Çizelge 3.5 : Katı-sıvı oranı deneylerindeki sabit parametreler. **35**
Çizelge 3.6 : Liç kinetiği deneylerinde sabit tutulan parametreler. **36**
Çizelge 4.1 : Molibden kazanımı için oluşturulan çökeleğin kimyasal analizi. **47**
Çizelge 4.2 : Fe_2O_3 çökeleğinin kimyasal analizi. **48**
Çizelge 4.3 : Kobalt kazanımı için oluşturulan çökeleğin kimyasal analizi. **49**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Molibdenit mineralinin görünümü. **5**
Şekil 2.2 : Vulfenit mineralinin görünümü. **6**
Şekil 2.3 : Povellit mineralinin görünümü. **6**
Şekil 2.4 : 2001 yılında ferroalaşımların kullanım oranları. **12**
Şekil 2.5 : Fe-Mo alaşımlarının ikili faz diyagramı. **13**
Şekil 2.6 : Ellingham diyagramı. **15**
Şekil 2.7 : Yüksek fırın bölmeleri. **18**
Şekil 2.8 : Yığın liçinden altın kazanımı. **20**
Şekil 2.9 : Yerinde liç. **21**
Şekil 2.10 : Perkolasyon liçi. **21**
Şekil 2.11 : Reaksiyon arayüzey tabakası. **25**
Şekil 2.12 : Difüzyon konrollü reaksiyon ilerleyişi. **26**
Şekil 2.13 : Kimyasal kontrollü reaksiyon ilerleyişi. **27**
Şekil 2.14 : Verim-zaman grafiği. **28**
Şekil 3.1 : Ferromolibden toz alaşımının XRD paterni. **31**
Şekil 3.2 : XRD cihazı görünümü. **32**
Şekil 3.3 : AAS cihazı görünümü. **33**
Şekil 3.4 : Deneylerde kullanılan düzenek. **34**
Şekil 4.1 : Oksitleyici asit verim sonuçları. **39**
Şekil 4.2 : Asit konsantrasyonu verim sonuçları. **40**
Şekil 4.3 : Karıştırma hızı verim sonuçları. **41**
Şekil 4.4 : Katı-sıvı oranı verim sonuçları. **42**
Şekil 4.5 : Demir çözünme verimi. **43**
Şekil 4.6 : Kobalt çözünme verimi. **43**
Şekil 4.7 : Molibden çözünme verimi. **44**
Şekil 4.8 : Jander modelinin demir çözünme reaksiyonlarına uygulanışı. **45**
Şekil 4.9 : Jander modelinin kobalt çözünme reaksiyonlarına uygulanışı. **45**
Şekil 4.10 : Jander modelinin molibden çözünme reaksiyonlarına uygulanışı. **46**
Şekil 4.11 : Arrhenius eğrileri. **47**
Şekil 4.12 : Üretilen Fe_2O_3 XRD analizi. **48**

ATIK Fe-Mo-Co FERRO ALAŞIMININ LİÇ KİNETİĞİ ve ÜRÜN KAZANIMI

ÖZET

Ferromolibden alaşımları günümüzde çelik üretimi için çok önemlidir. Çelik üretimi sırasında ferromolibden alaşımı ilavesiyle molibden çelik yapısına katılabilmektedir. Hatta saf molibden ilavesine göre çelik içerisine ferromolibden katılması, çok daha kolay çözünme sağladığından çoğu tesiste tercih edilmektedir. Kobalt da aynı molibden gibi alaşımlamada sıklıkla kullanılmaktadır.

Kobaltı da yapısında bulunduran ferromolibden alaşımlarının üretimi sırasında önemli miktarlarda atık alaşımlar oluşabilmektedir. Bu atık alaşımların tekrar değerlendirilmesi ve içeriğinde bulunan metallerin ticari ürünler halinde kazanılması günümüz metal sektörü için önemli bir konudur. Bu tez çalışmasının amacı da atık haldeki demir, kobalt, molibden içeren ferro alaşımın hidrometalurjik yöntemle çözeltiye alınmasının ve bu metallerin her birinin ticari ürünlere dönüştürme deneylerinin incelenmesidir.

Çevreci bir metalurjik üretim yöntemi olan hidrometalurjik üretim yöntemi deneyler boyunca kullanılmıştır.

Deneyler, 100 ml'lik balonjojeler içerisinde, su ile ısıtmalı bir sistemle gerçekleştirilmiştir. Deneylerde çözeltiye almak için H_2SO_4 ve HNO_3 asitleri kullanılarak, oksitleyici etkisi, sülfürik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, çözümlendirme süresi ve sıcaklığı parametreleri incelenmiştir. Sıcaklık ve zaman bazlı deneyler sonucu liç kinetiği ortaya çıkarılmıştır. Bileşimde bulunan üç ana metalin de çözeltiye alınması için gerekli tepkimelerdeki aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda, 33,36 kJ, 19,51 kJ ve 25,62 kJ aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Çözünme mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu ortaya konulmuştur. Jander Üç Boyutlu Model'i tek tek üç metale de uygulanmış, bulunan değerlerden yapılan yorumla modelin difüzyon kontrollü mekanizmaya uyduğu kanıtlanmıştır.

Çözünme gerçekleştirildikten sonra elde edilen, çözünen üç ana metali barındıran çözeltilerden uygun proses şartlarında, ticari safiyette MoS_3, Fe_2O_3, $Co(OH)_2$ kimyasalları elde edilmiştir.

WASTE Fe-Mo-Co FERRO ALLOY LEACH KİNETİC and PRODUCT RECOVERY

SUMMARY

In our day, ferromolybdenum alloys are quite important for steel production. By ferromolybdenum addition during the steel production, molybdenum can join in steel structure. So that it's preferred by many facilities to add ferromolybdenum into the steel instead of pure molybdenum due to the fact that it ensures much more easy dissolution. Also cobalt can join in structures as an alloy element.

The waste alloys can be formed, after produce ferro alloys which contain cobalt. Assesment of waste alloys and recycling metals as commercially pure compound is an important issue for metal industry. The aim of this project is to investigate dissolution of waste ferromolybdenum alloy which contain cobalt by hydrometallurgical process and recovery of each three metals as commercially pure compounds.

The hydrometallurgical production method used throughout the experiments which is known to be an environmentalist way.

Experiments were carried out in volumetric flasks within a water heated system. In the experiments, H_2SO_4 and HNO_3 were used for solution treat, and oxidizing effect, sulphuric acid concentration, stirring speed, solid-liquid ratio, dissolution time and temperature parameters were investigated. Leaching kinetics were undisclosed in consequence of temperature and time based experiments. Activation energies for all three metals in compound to be treated into solution were found. By calculations, activation energies were found as 33,36 kJ/mol, 19,51 kJ/mol and 25,62 kJ/mol. It's stated that dissolution mechanism is diffusion controlled.

Jander 3 Dimensional Diffusion Model was applied to all three metals, based on found values, it's proved that the process is diffusion controlled.

After the dissolution, all of these three main metals were obtained commercially pure as MoS_3, Fe_2O_3 and $Co(OH)_2$ under the appropriate process conditions.

There are three methods applied in metal production: pyrometallurgy, hydrometallurgy and electrometallurgy. Hydrometallurgy is the most preferred metal production method due to its affordability, ability to utilize low-tenor ores, quality to help the high-purity recycling of seperate metals in a synchronous way, homogenious nature of its reactions in aqueous medium and controllability.

Hydrometallurgic production begins with making the leching in an acidic or alkaline iye. The iye which includes metal, is seperated from leaching remnant. Lastly, with the use of various methods the metal compound is obtained. After the metals are solubilized they are recovered by being selective. First, the leaching solution is needed to be purified and enriched. Metal recovery, precipitation or electrolytic methods are realized.

The advantages of this method are its frequent use to obtain metal from complex ores and its feasibilty to process residue, waste byproducts from oxidised and oxysulphide combined ores. And the disadvantages are the remaining of valuable materials in a waste solution after leaching process and the insufficient amount of leach on a mass per unit basis in especially large scale solutions. Leahing process is a total of heterogeneous reactions. While this heterogeneousity is between the different states of matter, generally the reactions take place in solid and liquid states.

To understand a chemical reaction, the reaction must beanalysed from both termodynamic and kinetic perspective. From a general point of view, termodynamics analyses whether a rection will take place or not. On the other hand, kinetics looks at the speed of the reaction and the factors affecting it. Kinetics is interested in the mass change inthe unit of time.

To understand the reaction speed in especially solid-liquid reactions, resolution systematics must be analysed during heterogeneous reactions. In solid-liquid reactions, the surrounding of the solid is wrapped with stagnant liquid film. The materialisation of the reaction depends on the reactant's reaching to interface layer, diffused from film surface. This film layer is formed because the liquid sticks to the layer, holds on there and has viscosity. If the reactant can be diffused from film layer, it will reach to interface surface. This interface surface is known as Nerst Boundary Surface.

The processing of the reaction is controlled by a certain phenomenon. Speed control can be a diffused or chemical reaction based on different parameters and features. While the reaction takes place in the interface, either chemical reaction or diffusion materialises faster. Based on how fast this takes place the mechanism which will control the reaction. If the chemical reaction taking place in the interface gets faster than the reactant which is diffused to the interface, the materialised process is named as diffusion controlled. If vice versa happens and the diffusion takes place faster, process is named as chemical controlled.

The mechanism which will control the reaction shows change according to different factors. The basic determining parameters are fluid speed, temprature, reactant concentration.

Through estimating activation energy, looking at the change of the reaction based on certain parameters, diffusion controlled reactions can be interpreted. However, there are many models in the literature putting forward the mechanism of the reaction. One of them is designed by Jander in 1927. It is a three dimensional model, based on core model.

If reaction is diffusion controlled during solid state reactions, this model is often used for putting forward the reaction mechanism. This model is set forth with the help of parabolic speed evenness.

Precipitation process is the last step of metallurgic process. Metals can be precipitated through many different ways.

The ionic precipitation method is done through adding a non-ionic factor to the solution and producing metal composites in a selective way. The resolution of the solutions made through this method is low but the creation speed is high. Materialised reactions may include hydrolysis rections.

The precipitation of metal composites is possible through electron transaction. Thim method is known as degraded precipitation. The metal which will be precipitated is degraded by a degrader to a lower load. At the same time, it is surely oxidised.

In electrochemical precipitation method, yönteminde ise, a more noble metal is used for precipitating a more noble metal. To compare nobility, electrochemical potentials are used. With the help of electrochemical potentials, precipitating a metal in another metal solution becomes a possibility.

Taking advantage of hydrogen's asility to act sometimes as metal, sometimes as non-metal, it is often used in substitution reactions. Thanks to that, it plays a huge rol in producing metals through precipitation. By substituting hydrogen with copper, hydrogen with nickels, this metals can be produced.

Aqueous solution can produce its own metal, if only an outer electromotor force is passed from the right source of current. This method is called electrolytic precipitation.

The time and temprature experiments to determine leaching kinetics are executed with 100 milliliter volumetric flasks. In this volumetric flasks nitric acid and sulpuric acid concentrations are practiced together and in order to make heating homogeneous the glass with water in it is heated and volumteric flasks have reached certain temprature. During the experiment oxidising effect, sulphuric acid concentration effect, mixing speed effect, solid-aquatic ratio, mixing speed, resolving time and tempreature are analysed. The experiments to determine leaching's optimum conditions were practiced with 50 mililiter solutions.

Settling test are performed to realise the commercial recovery of the metals which are taken into the solution in optimum conditions. By using previous experiment outputs, 500 mililiters of solution in optimum conditions are prepared. For this experiments, a total 100 grams of ferromolibden powder was seperated into 10 grams and leached for 10 times. Through this, metals in ferromolibden powder were degraded.

First, to recover the molibden in prepared solution, H2S gas was produced and this gas was passed from the solution. For this, powder FeS, including %29 of S, and 1/1 H_2SO_4 were reacted together with kipps apparatus. At the end, H_2S gas was produced and this gas was passed from the solution. After all this process, MoS_3, which has a commercal value in its ph volüme one. To equalise pH in the experiments, 5 M NaOH was used.

Second, to produce a resoluted iron and transform the Fe+2 ions in the solution to Fe+3, %35 oxidised H_2O_2 was used. Until it has become pH 3, 5 M NaOH addition was the case. With this, alongside the increasing time, iron ions were precipitated. The sediments which were filtered with filtter paper, were processed in the oven at 700°C and it is deprived of H_2O in its structure while leaving the way to the production of Fe_2O_3 having commercial value.

Lastly, cobalt, which is a basic element, was brought to pH 9 with NaOH addtion at 60°C and was precipitated as $Co(OH)_2$.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Molibden, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek ısıl dayanım ve düşük termal genleşme gibi birçok alanda kullanılabilecek üstün özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinin yanında çeliklerin de mekanik ve fiziksel özelliklerini arttıran bir alaşım elementidir. Alaşım elementi olarak ilave edildiği çeliğin sertleşebilme kabiliyetini arttırır ve tavlama sonrası gevrekliği önleyici yönde rol oynar. Alaşım elementi olarak molibden; ısı ve asitlere karşı dayanımın arandığı çeliklerde, yüksek hız çeliklerinde ve paslanmaz çeliklerde karşımıza çıkmaktadır [1].

Yer kabuğunda molibdeni içeren yaklaşık 10 mineral bulunmasına rağmen, molibden üretiminin sağlanabildiği tek mineral molibdenittir (MoS_2). Molibdenit minarelinin kavrulması sonucu, metalurjik değer ifade eden MoO_3 bileşiği oluşmaktadır [1].

Kobalt da kullanım alanı olarak geniş bir yelpazeye sahiptir. Özellikle alaşımlama elementi olarak manyetik gücü arttırıcı alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Jet tribune ve gaz tribünlerinde de alaşım elementi olarak karşımıza çıkmaktadır. Kobaltın ilk kullanım alanı cam ve porselen sanayisidir. Kobalt tuzları bu alanda günümüzde de kalıcı ve parlak renk üretilmesinde büyük rol oynamaktadırlar. Ayrıca kobaltın bir izotopu olan, kobalt-60 kanser tedavisinde kullanılmaktadır [2].

Ferroalaşımlar, bir veya daha fazla demir dışı metalin, demir ile yaptığı alaşımlardır. Bu alaşımlar, molibden, nikel, silisyum, mangan, krom gibi elementleri de bünyesinde barındırabilirler. Bu sayede, bu elementlerin güvenli ve ekonomik bir şekilde metalurjik proseslere katılmasını sağlarlar. Bu elementler, değişik metallerin birçok özelliğini geliştirmekte kullanılırlar [2].

Ferromolibden alaşımları, ağırlıkça %55-75 molibden içermektedir. Saf molibden üretimine göre çok daha kolay ve ekonomiktirler. Ayrıca saf molibdene kıyasla, ferromolibden içerisindeki molibden ergimiş çelik içerisinde de daha kolay çözünebilmektedir [1].

Metallerin üretiminde kullanılan yöntemler; pirometalurji, hidrometalurji ve elektormetalurjidir. Hidrometalurji; ekonomikliği, düşük tenörlü cevherlerin bile

değerlendirilebiliyor olması, aynı anda ayrı ayrı metallerin yüksek saflıkta geri dönüşümünü sağlaması, sulu ortamdaki reaksiyonların homojenliği ve kontrol edilebilirliği açısından tercih edilen bir metalurjik üretim yöntemidir [3].

Molibden üretiminde, hidrometalurjik yöntemler çok önemlidir. MoS_2'nin kavrulmasıyla elde edilen MoO_3'ün safsızlaştırılmasında, daha da önemlisi içerisinde molibden içeren hurdalardan ve bileşiklerden molibdenin kazanılmasında kullanılmaktadır [4].

Molibdenin yanında kobalt metali de kullanımı oldukça yüksek olan metalurjik bir girdidir. Demir çelik sektöründe kobalt bazı çok özel çeliklerin yapısında yer almaktadır. Çoğunlukla molibdenin alaşım metali olarak kullanıldığı çeliklerde kobalt da alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Aynı molibdende olduğu gibi kobalt da ferroalaşım şeklinde çeliğin alaşımlandırılmasında kullanılır [2].

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Molibden ve Kobalt Metallerinin Özellikleri

2.1.1 Molibden tarihçesi

Molibdenin keşfi, 1778 yılında İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Scheele tarafından gerçekleştirilmiştir. Molibdenit minarelinden sülfür minarelleri ayrıştırılırken keşfedilmiştir. O zamana kadar kurşun cevheri veya grafit olarak tahmin edilen molibdenit minareli, İsveçli kimyacı tarafından bir metalin sülfürlü bileşiği olduğu kanıtlanmıştır. Daha sonra da 1782 yılın yine bir başka İsveçli kimyacı olan Peter Jacob Hjelm, bilinmeyen oksit bileşiğini karbon yardımıyla indirgeyerek, saf molibden metalini elde etmiştir. İlk olarak bu yeni metale Yunancada "kurşuna benzer" anlamına gelen molybdos adı verilmiştir. Daha sonra Scheele tarafından bu metalin kurşun içermediği kanıtlanınca, metal yeniden adlandırılıp molibden adını almıştır [6].

Molibdenin endüstriyel anlamda kullanılabilirliği uzun sure keşfedilememiştir. İlk olarak kılıçların güçlendirilmesinde kullanılmaya başlanan molibden, endüstriyel anlamda ilk kez Fransız markası Schneider tarafından, 1894 yılında çelik zırhlarda kullanılmıştır. Daha sonra birinci dünya savaşı döneminde, dayanımı yüksek çeliklere ihtiyacın artmasıyla, tungsten yerine molibden kullanılmış ve bu sayede genel kullanımı daha da yaygınlaşmıştır. Molibden için en önemli gelişmelerden biri de otomotiv sektöründe kullanılmaya başlamasıdır. 1918 yılında kurulan Climax Molibden Şirketi'nin varlığı molibdenin kullanımını daha da yaygınlaştırmıştır [6].

Molibden, 19. yüzyıllarda elle ayıklama yöntemiyle molibdenitten üretilmeye başlanmıştır. Daha sonra teknolojinin gelişmesi ve Climax'ın uygulamaya koyduğu flotasyon yoluyla üretim, elle ayıklamanın yerini almıştır. 1933 yılında Meksika'da Anaconda Şirketi tarafından bakır cevherlerinden, molibdenitin selektif kazanımı için yeni flotasyon yöntemi geliştirilmiştir [6].

Günümüzde de molibden gerek otomotiv sektöründe, gerekse kimya, metalurji dallarında kullanılan en önemli metallerdendir [6].

Molibden cevherlerinin tenörü, %0,01 ile %0,5 arasında değişkenlik göstermektedir. ABD molibden madenciliğinde başı çeken ülkedir. Mevcut molibden madenciliğinin %50'sine yakını ABD'de gerçekleştrilmektedir [6].

2.1.2 Molibdenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molibden 10,28 g/cm^3 yoğunluğa sahip, ısı dayanımı ve ısıl iletkenliği yüksek, ergime ve kaynama noktaları karbon, tungsten benzeri elementler gibi yüksek bir metaldir [7].

Molibden, ergime sıcaklığı oldukça yüksek olan bir metaldir. Saf haldeki molibden metalinin ergime sıcaklığı 2623 °C'dir. Molibden, saf halde beyaz renklidir. Çok sert olması da önemli özelliklerinden biridir [1].

Molibden ilavesi, çeliğe, sertlik, mukavemet, korozyon direnci katmaktadır. Çeliğe kattığı diğer bir önemli özellik ise, yavaş soğuma esnasında tane sınırlarında karbür segregasyonu oluşması ve buna bağlı olarak gelişen meneviş gevrekliğini engellemesidir [5]. Çizelge 2.1'de molibdenin özellikleri verilmiştir.

Molibden, sülfürik asit ve nitrik asitten etkilenmektedir. Nitrik asit molibdeni çözmektedir ancak tek başına tatbik edildiğinde, bir süre sonra yüzey etkisiz hale gelir ve bu sebepten tepkimeler sona erir. 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda uzun süre bekletildiğinde, metalin yüzeyi SO_3 ile kaplanır. 600 °C'de süblimleşme olayı gerçekleşir ve oksidasyon meydana gelir. Bu sıcaklıklarda molibdenin oksijenle yanması da gerçekleşmektedir. Molibden birçok elementle ısıtıldığında alaşım oluşturabilme potansiyeline sahiptir [7].

Çizelge 2.1 : Molibden metalinin karakteristik özellikleri [7].

Simgesi	Mo
Yoğunluğu	10,22 g/cm^3
Atom Ağırlığı	95,95 g/mol
Ergime Sıcaklığı	2623 °C
Kaynama Sıcaklığı	4639 °C
Termal Genleşme Katsayısı	4,3 x 10^{-6} 1/ °C
Young Modülü	324,8 GPa
Mohs Sertlik Değeri	5.5
Kristal Yapısı	Kübik hacim merkezli
Latis Parametresi	3,1468 A°

Genellikle molibdenit minareli barındıran cevherlerden üretilir. Cevher hazırlama yöntemleri tamamlanıp, zenginleştirilen mineral hazırlandıktan sonra hava bulunan

ortamda kavrulma gerçekleştirilmesiyle molibden üretilir. Bu yolla molibden trioksit (2.1) elde edilmiş olur [7].

$$MoS_2 + 7\ O_2 \rightarrow 2\ MoO_3 + 4\ SO_2 \qquad (2.1)$$

2.1.3 Molibden rezervleri

Dünya rezervlerinde, yaklaşık 10 çeşit mineralde var olduğu bilinen molibden, endüstriyel anlamda sadece molibdenit (MoS_2) minarelinden elde edilebilmektedir. Molibden içeren diğer önemli mineraller ise; vulfenit ($PbMoO_4$) ,povellittir ($Ca(MoO_4)$) ve ferromolibdittir ($Fe_2O_3.3MoO_3.8H_2O$) [8].

Molibdenit, Molibdenin sülfürle birleşimininden oluşan bir mineraldir. Kağıt üzerine konulduğunda, mavi-gri, yeşil-gri bir renkte gözükmektedir. Vulfenit oldukça renklidir ve kurşunun bulunduğu sülfürlü birikintilerin oksitlenmesiyle meydana gelmektedir. Povellit, tungsten ile beraber bulunan molibdenitin değişikliğe uğramasıyla meydana gelmiş kalsiyum molibdattır. Saman renginde bir görünüme sahiptir. Ferromolibdat ise, demirli bileşiklerde bulunan molibdenitin oksitlenmesiyle oluşan bir mineraldir. Şekil 2.1'de, molibdenit mineralinin görünümü verilmektedir [8].



Şekil 2.1 : Molibdenit mineralinin görünümü [9].

Molibden minerallerinin çıkarıldığı, ekonomik değer içeren yataklarda, minimum %0,01 Mo bulunmalıdır. Yaklaşık %0,5 molibden içeren maden yatakları, zengin içerikli olarak adlandırılır. Genelde molibden, bakır sülfürlü bileşiklerle beraber bulunmaktadır [8].

Şekil 2.2'de vulfenit minerali görünümü verilmiştir.



Şekil 2.2 : Vulfenit mineralinin görünümü [9].

Şekil 2.3'te povellit mineralinin görseli verilmiştir.



Şekil 2.3 : Povellit mineralinin görünümü [9].

Molibden beş tip yataklanma göstermektedir. Bunlardan ilki ve en çok kullanılanı, porfiri ve dissemine yataklardır. Geniş hacimde ve kırılmış kayaçların içinde metalik sülfitler dağılmış durumdadır. Dünya molibden üretiminin %95'ten fazlası porfiri bakır-molibden ve porfiri molibden yataklarından sağlanır. Bunun dışında, kontak metamorfik yataklarda, kuvars damarlarında, pegmatit ve aplit dayklarında ve sedimanter kayaçlardaki tabaklı yataklarda da bulunabilmektedir [8].

Molibdenin tenörü düşük olduğundan kullanılmadan önce mutlaka bir dizi işlemden geçirilmesi gerekmektedir. En uygun madencilik yöntemi, cevherleşmenin şekline, tenörüne ve derinliğine göre tain edilir. Dünya madenciliğinin %55'i yeraltı, %45'i ise açık işletme olarak gerçekleştirilmektedir [8].

Molibden cevherleri, tenörü düşük olarak bulunduğundan bir dizi zenginleştirme işlemine tabii tutularak kulanılabilmektedirler. Özellikle elektrooksidasyon yöntemi molibdenin kazanılmasında çok etkili bir yöntem olmasına rağmen yüksek elektrik tüketimine sebep olmaktadır. Molibden yatakları sadece yer altında değil, yer üstünde de işletilebilmektedirler [8].

2007 verilerine göre 59.400 ton molibden Amerika'da üretilmiştir. Amerika'yı 46.000 ton ile Çin takip etmektedir [10].

2.1.4 Molibden alaşımları ve kullanım alanları

Molibdenin, çelik ve diğer metal alaşımlarının mukavemetlendirilmesinde önemli bir rolü vardır. Mukavemeti sağlamasındaki en önemli unsur, yüksek ergime sıcaklığına sahip oluşudur. Mukavemetin yanında korozyon direnci de kazandırması, birçok alaşımda kullanılmasını sağlamaktadır [6].

Molibdenin kullanıldığı ana alanlar şöyle sıralanabilir; çelik alaşımları, dökme demirler ve süper alaşımlar. Molibdenin kullanım alanları çizelge 2.2'de özetlenmiştir [11].

Çizelge 2.2 : Molibden metalinin uygulama alanları [11].

Kullanım Yeri	Kullanılan Ürün
Alaşımlama- çelik döküm	Mo
Seramik sanayii	$MoSi_2$
Korozyon önleme- kaplama	MoO_3
Yağlama	MoS_2
Kimya- ilaç sanayii	MoS_2, MoO_3
Boya sanayii	MoO_3

Molibden, çeliklerin ısıl işlem yeteneğini arttıran ve mekanik özelliklerini geliştiren bir metaldir. Nikel ve krom içeren çeliklere molibden ilave edildiğinde menevişlenme sırasında kırılganlığı önleyen özellik katılmış olur. Bunun dışında

Hızlı takım çeliklerinde, doğada ender bulunan tungsten yerine molibden kullanılarak gerekli özellikler elde edilebilir. Dökme demirlerde, grafitleri gidermek ve mekanik özellikleri iyileştirmek için molibden ilave edilmektedir. Molibden bahsedilen uygulamalar dışında, manyetik geçirgenlği yüksek olan ferronikellerde, gaz tribünleri ve ateşe dayanımın arandığı alaşımlarda, yağlayıcılarda katkı elementi olarak, implant malzemesi olarak, kullanılan Co-Cr-Mo alaşımlarında korozyon direnci sağlayıcı ve mukavemet verici olarak kullanılmaktadır [6].

2.1.5 Kobalt tarihçesi

Kobalt adını Almanca'da şeytan anlamına gelen "Kobold" kelimesinden almıştır. Kobalt ortaçağda, kurşun ve kalay madenlerinin üretimi sırasında, ergimediği ve bu metallerin kullanımını engellediği için bu ismi almıştır [6].

20. yüzyıla kadar başka alanlarda çok kullanımı olmasa da cam ve sırlarda renklendirici madde olarak kullanılmıştır. Britanya müzesindeki Portland vazo, kobaltın renkelndirici olarak miladın başlangıcına yakın zamanlarda dahi kullanıldığını kanıtlamaktadır. 1700'lü yıllar molibdenin keşfinde önemli gelişmelerin olduğu bir yüzyıl olmuştur. G.Brandt, kobalt metalini cevherden indirgeyerek izole edebilmiştir. 1780'li yıllara gelindiğinde ise, T.O.Bergman kobaltın bir element olduğunu göstermiştir. Kobalt'ın metal olarak kullanımı 1900'lü yıllardan sonra gerçekleşmiştir. 1907 yılında E.Haynes'in patentini aldığı, "stellite" adını verdiği kobalt ve kromdan oluşan seriler modern süper alaşımlamanın da öncüsü olmuştur. 1930 yılında da kobaltın, demir, nikel ve alüminyumun belirli alaşımlarına katılarak mıknatıs özelliği katılabileceği kanıtlanmıştır [6].

2.1.6 Kobalt fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kobalt sert, kırılgan bir yapıya sahiptir. Parlak gümüş rengindedir [6].

Manyetikliği, yapısının kübik veya hegzagonal olmasına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Hegzagonal yapıdaki kobalt ferromanyetiktir ancak kübik yapıdaki kobalt 1121 °C'de paramanyetik hale dönüşür [6].

Kobalt ısıtıldığında 900 °C'ye kadar Co_3O_4 oluştururken bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda su buharıyla birlikte CoO yapısını oluşturmaktadır [6].

Çizelge 2.3'te kobalt metalinin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Kobalt metalinin karakteristik özellikleri [6].

Simgesi	Co
Yoğunluğu	8,90 g/cm^3
Atom Ağırlığı	58,93 g/mol
Ergime Sıcaklığı	1495 °C
Kaynama Sıcaklığı	2927 °C
Young Modülü	209 GPa
Mohs Sertlik Değeri	5.0
Kristal Yapısı	Hegzagonal, kübik
Madde Fazı	Katı (Ferromanyetik)

2.1.7 Molibden rezervleri

Kobalt doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Kayalarda toprakta, bitkilerde, hayvanlarda, okyanus diplerindeki yumrularda bulunmaktadır. Kobaltın hemen hemen tamamına yakını yeryüzündeki kaynaklardan elde edilmektedir [6].

Kobalt konsantrelerinin en büyükleri mafik ve ultramafik kayaçlarda bulunmaktadır. Tortul kayaçların büyük bir kısmı, killer ve şistlerdir. Geri kalan %25'lik kısmı ise kumtaşı ve karbonatlı kayalardır. Metamorfik kayaçların oluşumu kobalt konsantresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Volkanik veya tortul kayaç kaynağıdaki elementin miktarına dayanmaktadır [6].

Kobalt yaklaşık 70 mineralin ana bileşenidir. 100'den fazla mineralinde iz bileşenidir. Çizelge 2.4'te önemli olan kobalt mineralleri gösterilemiştir [6].

Çizelge 2.4 : Önemli kobalt mineralleri [6].

Mineral	Kimyasal Formül
Kobaltit	(Co,Fe)AsS
Eritrit	$(CoNi)_3(AsO_4)_2.8H_2O$
Sketturidit	$(Co,Fe)\ As_3$
Katterit	CoS_2
Linyenit	Co_3S_4
Siyenit	$(Co,Ni)_3S_4$
Karolit	$(Co_2Cu)S_4$
Saflorit	$(Co,Fe)As_2$
Smeltit	$(Ca,Ni)As_2$
Heterojenit	(CoO)OH
Glokodot	(Co,Fe)AsS

2.1.8 Kobalt alaşımları ve kullanım alanları

Saf olarak kobaltın kullanım çok azdır ancak alaşım elementi ve kimyasalların kaynağı olarak kullanılması kobaltın önemini arttırmaktadır. Kobalt en çok süper

alaşımlarda ve roket endüstrisindeki özel çeliklerde kullanılmaktadır. Bunun dışında günlük hayatımızda kullandığımız bir çok elektronik cihazın bataryalarında da kullanılmaktadır. Alaşımlarda, mekanik özellikleri iyileştirmek, korozyon direncini arttırmak ve korozyondan dayanımı sağlamak gibi amaçlarla kullanılır. Çeliğe %40'ın üzerinde ilave edilmesi durumunda manyetiklik özelliğini ciddi oranda arttırdığından, mıknatıslardaki en önemli alaşım elementlerinden biridir [6].

Bunlar dışında bileşik olarak da kullanılması da mümkündür. Petrol ve seramik endüstrisinde katalizör olarak, başka uygulamalarda da pigment ve kurutma maddesi olarak değerlendirilmektedir [6].

Kobaltın silis ile birleşiminden kobalt mavisi meydana gelmektedir. Kobalt mavisi, en önemli mavi boyar maddelerdendir. Kozmetikte, pil elektrotlarında, manyetik malzemelerde de kullanılmaktadır [6].

2.2 Ferroalaşımlar ve Özellikleri

2.2.1 Ferroalaşımların genel özellikleri

Bir veya daha fazla demir dışı metalin, demir ile yaptığı alaşımlara ferroalaşımlar adı verilmektedir. Ferroalaşımlar birçok metali aynı anda bünyesinde bulundurabilmektedirler. Bu alaşımlar özellikle bünyesinde barındırdığı metalleri metalurjik proseslere kolay bir şekilde katabilmeleri açısından çok avantajlıdırlar. Ferroalaşımlar sayesinde metalurjik proseslere katılması istenen elementler ekonomik ve risk oluşturmayacak biçimde prosese dahil edilebilirler [12].

Ferroalaşımlar iki başlık altında toplanabilirler, ilki elektrik ark ocaklarında yüksek miktarda üretilen ferroalaşımlardır. Bu alaşımların en önemlileri, ferrosilis, ferromangan ve ferrokromdur. Bir diğeri ise, az miktarda üretimleri gerçekleştirilen ve gün geçtikçe önemi daha da artan ferroalaşımlardır. Bu alaşımların en önemlileri; ferromolibden, ferrobor, ferrotungsten olarak gösterilmektedir [12].

2.2.2 Ferroalaşımların üretimi

Ferroalaşımların üretiminde iki yöntemden yararlanılmaktadır. Cevherden, metal hurdası ve redükleyici ile beraber bir dizi tepkime sonucu üretilebilmektedirler. Cevherden üretim sonucunda, ferroalaşım ve redükleyici metalin oksidi ve cüruf

açığa çıkarmaktadır. Ferroalaşımları üretmenin bir diğer ve ekonomik yolu ise, demir hurdası ve metal hurdası kullanılmasıdır [13].

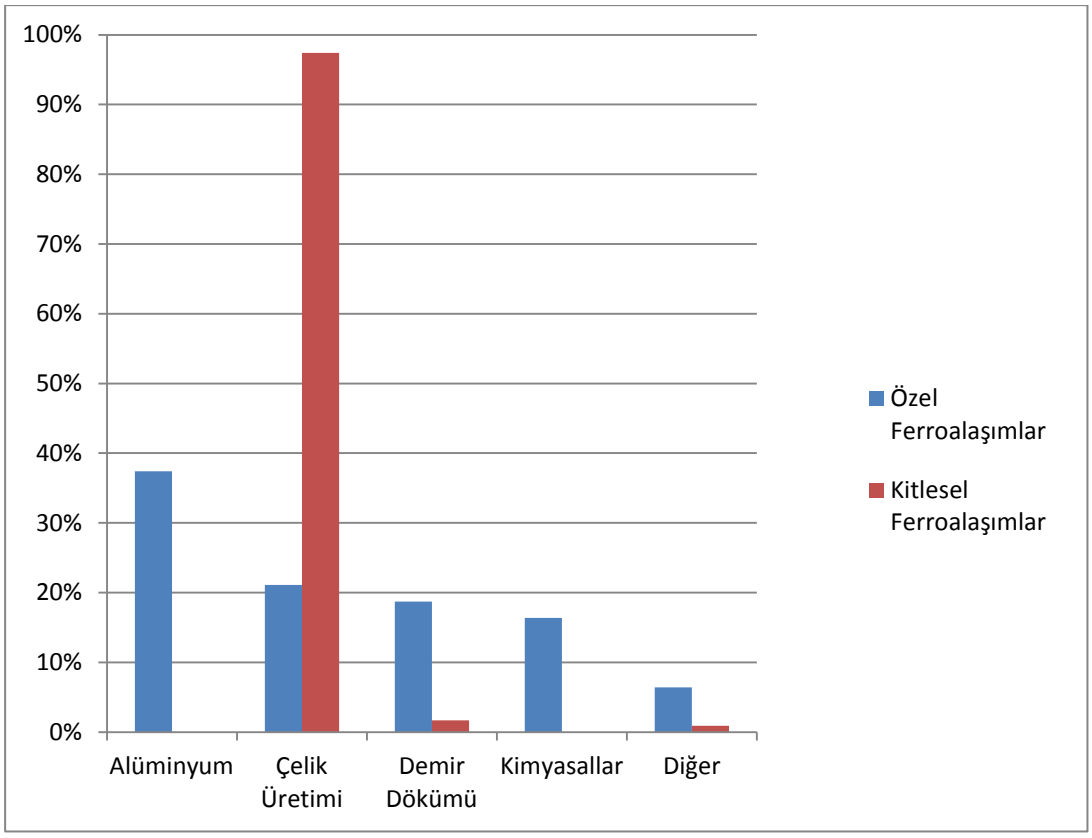
Ferroalaşımların üretimi ya karbonun ya da silisyum veya alüminyumun redükleyici olarak kullanılmasıyla, oksitli cevherlerden, bazen de konsantrelerden gerçekleştirilmektedir. Karbonun kullanıldığı, kitlesel üretimlerin gerçekleştirildiği reaksiyonlar karbotermik redüksiyon ile gerçekleşmektedir. Silisyumun veya alüminyumun kullanıldığı özel ferroalaşımların üretimi ise, metalotermik redüksiyon ile gerçekleşmektedir. Çizelge 2.5'te redükleyici ve oluşan reaksiyonlar verilmiştir [13].

Çizelge 2.5 : Redüksiyon reaksiyonları [13].

Redükleyici	Reaksiyon
Karbon	Metaloksit + C → Metal + CO
Silisyum	Metaloksit + Si → Metal + SiO
Alüminyum	Metaloksit + Al → Metal + Al_2O_3

2.2.3 Ferroalaşımların kullanım alanları

Feroalaşımların ana kullanım alanı demir çelik sanayisidir. Ferroalaşımlar dökümhanelerde ve çelik üretiminde çok sık olarak kullanılmaktadır. Özellikle alaşımlamayı çok kolaylaştırdığından tercih edilmektedirler. Kitlesel olarak üretilen ferroalaşımların büyük bir çoğunluğu demir çelik sanayisinde kullanılmaktadır. Özel ferroalaşımlar ise özellikle son zamanlarda kimya alanında ve alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Bu sebeple bu alaşımların demir çelik alanında kullanılma oranı azalmıştır. Şekil 2.4'te, Ferroalaşımların kullanım alanları ve oranları gösterilmiştir [1].



Şekil 2.4 : 2001 yılında ferroalaşımların kullanım oranları [14].

Ferroalaşımlardan maddi olarak en değerli olanı ferromolibdendir. Ferromolibden yapısında minimum %60 molibden içerdiğinden diğer ferroalaşımlara göre daha değerlidir [1].

2.3 Ferromolibden Alaşımları ve Özellikleri

2.3.1 Ferromolibden alaşımlarının genel özellikleri

Daha önce de belirtildiği gibi, molibden metali çeliklerin alaşımlanmasında sıkça kullanılan bir elementtir. Mo elementinin çeliğe katılmasıyla, çelik hem mukavemet hem kaynaklanabilme kabiliyeti hem de korozyon direnci kazanmış olur. Bütün bu özellikler sebebiyle çeliklerin alaşımlanmasında molibden kritik bir role sahiptir [14].

Çeliğe molibden ilavesinin iki yöntemi mevcuttur. İlki MoO_3 bileşiğinin ergiyik haldeki çeliğe eklenmesi, bir diğeri ise yine ergiyik çeliğe ferromolibden ilavesidir. Alaşımlama için ferromolibden, saf molibdene göre daha fazla tercih edilmektedir. Çelik içindeki çözünürlüğünün daha iyi olması ve saf molibdene göre çok daha kolay üretilmesi sebebiyle alaşımlamada kullanılmaktadır [3].

Çizelge 2.6 : Ferromolibden alaşımlarının kimyasal limitleri [14].

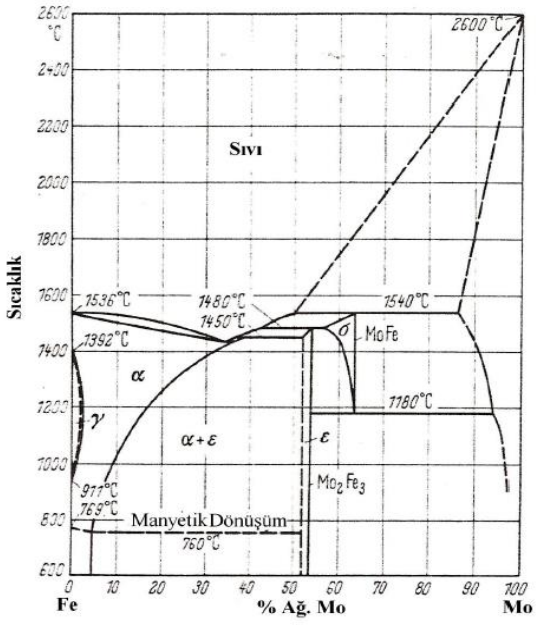
Alaşım Türü	% Mo (min)	% Si (max)	% C (max)	% P (max)	% S (max)	% Cu (max)	% Pb (max)	% Sn (max)
Ferromolibden	60	1	0,1	0,05	0,15	1	0,01	0,01

Çizelge 2.6'te ferromolibden alaşımlarının barındırdığı elementler verilmiştir.

Şekil 2.5'te de görüleceği gibi ferromolibden alaşımları 1800 °C üzerinde sıvıdırlar. Ferromolibden alaşımları 1540 derecelerde FeMo sigma fazından, sıvılaşmaya başlarlar. Ferromolibden alaşımları yüksek ergime noktalarının yanı sıra, 9 - 9.3 g/cm^3 aralığındaki yüksek yoğunluklarıyla da ön plana çıkmaktadırlar [7].

Boran (1984) saf molibden ve ferromolibdenin sıvı çelik içerisinde çözünürlüğü incelemiş ve ferromolibdenin, 1600 °C'de ve karıştırılan sıvı çelikte, saf molibdene göre çok daha iyi çözündüğünü ispatlamıştır [7].

Ferromolibden alaşımlarının %Mo içeriği, 55-75 arasında değişmektedir. %75 Mo içeren ferromolibden alaşımları sıvı çelikte çok iyi çözünebilmektedirler. Buna rağmen, endüstriyel uygulamalarda %65 Mo içeren ferromolibden alaşımları daha sık tercih edilmektedirler [14].



Şekil 2.5 : Fe-Mo alaşımlarının ikili faz diyagramı [7].

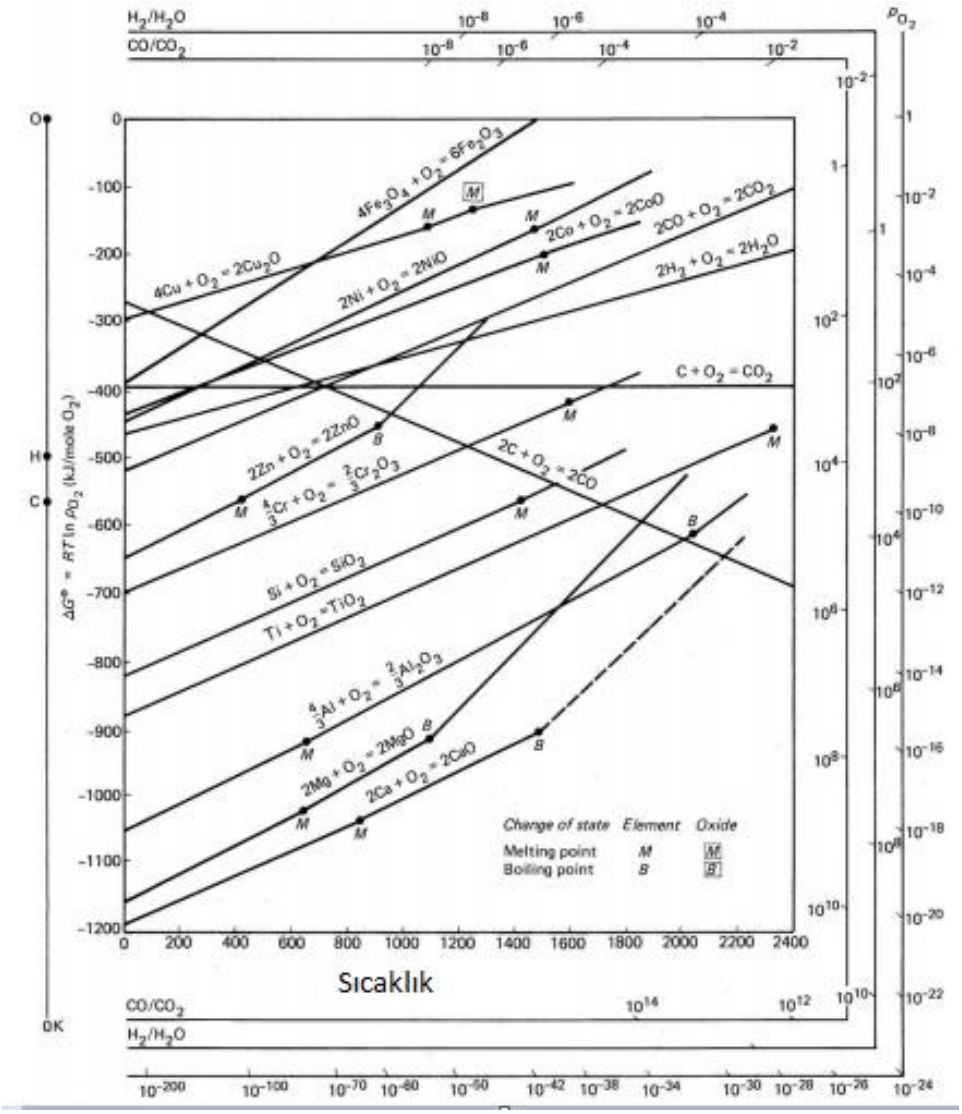
2.3.2 Ferromolibden alaşımlarının üretim yöntemleri

Ferromolibden alaşımları, MoO_3'ün metalotermik veya karbotermik redüksiyonu ile üretilmektedir. Ergitme işleminde harcanan enerji ve artan maliyetler sebebiyle karbotermik redüksiyon ile üretim eskiye göre azalmıştır [1].

Karbotermik redüksiyon ile üretimde 1700-2000 °C'lere çıkarak MoO_3'in Mo metaline dönüşümü karbon ile gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda bu üretim gerçekleştirilmeye çalışıldığında, 500-600 °C'lerde Mo_2C yapısı oluşmaktadır. Karbon ve oksit dönüşümlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri şekil 2.6'da gösterilmektedir [12].

Ferromolibden üretiminde en sık kullanılan üretim yöntemi ise metalotermik redüksiyon ile üretim yöntemidir. Bu yöntemin en önemli avatajı üretim sonunda cüruftaki Mo içeriğinin çok düşük oranlarda olmasıdır. Bir diğer önemli nokta ise tek kademede gerçekleşiyor olmasıdır. Şekil 2.6'daki Gibbs Serbest Enerjisi metallerin sıcaklığa bağlı oksit ile tepkimeye girme konusunda önemli bir referanstır. Ellingham Diyagramında aşağılara inildikçe yani serbest enerjinin daha negatif olduğu bölgelerde metallerin oksijen afinitesi daha yüksektir. Bunun anlamı Ellingham diyagramında aşağıda olan metallerin oksijenle tepkimeye girmesi daha kolaydır. Ellingham diyagramındaki metaller, sadece kendisinden daha aşağıda yer alan yani oksijenle tepkimeye girmesi daha kolay olan metallerle redüklenebilir. Ellingham diyagramı, 1944 yılında bulunmuştur. Ellingham, oksitli bileşenlerin sıcaklığa karşı oluşum standart serbest enerji değişimlerini gösteren grafiği çizen ilk kişidir. Ellingham diyagramında bulunan lineer doğruların eğimi, reaksiyon entropisinin değişimini vermektedir. Faz değişimi olmadığı sürece doğrunun eğimi de değişmeyecektir. Ancak, eğim entropideki değişimi verdiği için faz değişimlerinde doğruların eğimi de değişecektir. Ayrıca her bir bileşene ait doğruların, y eksenini mutlak sıfır sıcaklığında kestiği yer de entalpiyi verecektir [12].

Yukarıda anlatılan sebeplerden, metalotermik reaksiyonlarda molibdenin redüklenebilmesi kendinden daha aşağıda yer alan silisyum, aluminyum gibi metallerle mümkün olmaktadır. Molibdenin yüksek verimle elde edilebilmesi için metalotermik yöntem kullanılmaktadır. Molibdenin redüksiyonu için ağırlıklı olarak serbest enerjisi daha yakın olan silisyum tercih edilmektedir. Bu sayede daha güvenli bir üretim gerçekleştirilmiş olur [12].



Şekil 2.6 : Ellingham diyagramı [15].

2.4 Molibdenin Üretim Yöntemleri

Molibden içeren cevher, zenginleştirme işlemlerine tabii tutulmaktadır. Kırma, öğütme, eleme işlemlerinden geçirilen molibdenite ve molibdenit içeren bakır sülfit cevherlerine flotasyon işlemi uygulanmaktadır. Molibdenit konsantrasyonunun en az %85 MoS_2 içerme gerekliliğinden dolayı flotasyon işlemi kademeli ve uzun bir proses halinde gerçekleştirilmektedir. Bakır sülfit cevherlerindeki molibdenitin kullanılabilir bir duruma getirilmesi ise daha zor bir süreçtir. Sülfit cevherlerinin %0,1'lik kısmı molibdenittir. Flotasyon işlemi sırasında mümkün olduğunca gang minarellerinin ayrılması gerekmektedir [16].

Başlıca molibden ürünleri, molibdenit konsantresi, molibdik oksit, ferromolibden, amonyum molibdat ve metalik molibden tozudur. Yüksek saflıkta MoO_3 eldesi,

teknik saflıktaki MoO_3'in liçi veya 1000 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda sübliminasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir [16].

Metallerin üretim yöntemlerinde günümüzde; pirometalurji, hidrometalurji ve elektormetalurji yöntemleri kullanılmaktadır. Molibden üretiminde bu ana üç üretim yönteminden pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler ve piro-hidrometalurjik yöntem kullanılmaktadır. İlk zamanlarda molibden üretiminin tamamında pirometalurjik üretim yöntemi kullanılırken, günümüzde düşük tenörlü cevherlerin kullanılabilmesi ve daha çevreci bir yöntem olması sebebiyle hidrometalurjik üretim yöntemi büyük önem kazanmıştır [16].

2.4.1 Pirometalurjik yöntemler

Yüksek sıcaklık gerektiren ekstraktif metalurji metotudur. Burada ısı yakıtın yakılması yoluyla elde edilmektedir. Yakıtla elde edilen yüksek sıcaklığın yanında ortamda redükleyici gaz varlığı sayesinde, metaller redüklenir ve metal eldesi gerçekleştirilir [16].

Molibden üretiminde pirometalurjik yöntemle üretim için başlangıç ürünü MoS_2'dir. MoS_2 Nichols – Herreshoff ya da Lurgi tipi fırınlarda kavrularak teknik MoO_3'e dönüştürülmektedir. Bu işlem çoklu ızgaralarda gerçekleştirilmektedir. Üst ızgaralar, suyun buharlaşmasını ve flotasyon yağlarının buharlaşmasını sağlamaktadır. Orta ızgarada ise aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Sıcaklık yaklaşık 600-700 °C'dir. 2.2, 2.3, 2.4'te gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir [16].

$$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2 \quad (2.2)$$

$$MoS_2 + 6MoO_3 \rightarrow 7MoO_2 + SO_2 \quad (2.3)$$

$$2MoO_2 + O_2 \rightarrow 2MoO_3 \quad (2.4)$$

Sülfürlerin oksitlenmesi egzotermik bir reaksiyon olduğundan aşırı ısıtmaya gerek yoktur. MoS_2 miktarı MoO_3'e göre fazla olduğunda, MoO_2 denge gereği hızlı bir biçimde MoO_3'e dönüşür [16].

Alt ızgaralarda da ilave ısıtma gerçekleştirilerek, sülfürlerin oksitlere dönüşmesi sağlanmış olur [16].

Pirometalurjide sırasıyla uygulanan işlemler; kurutma, kalsinasyon, kavurma, topaklaştırma, ergitme, konverter işlem, ateşle tasviye ve dökümdür [18].

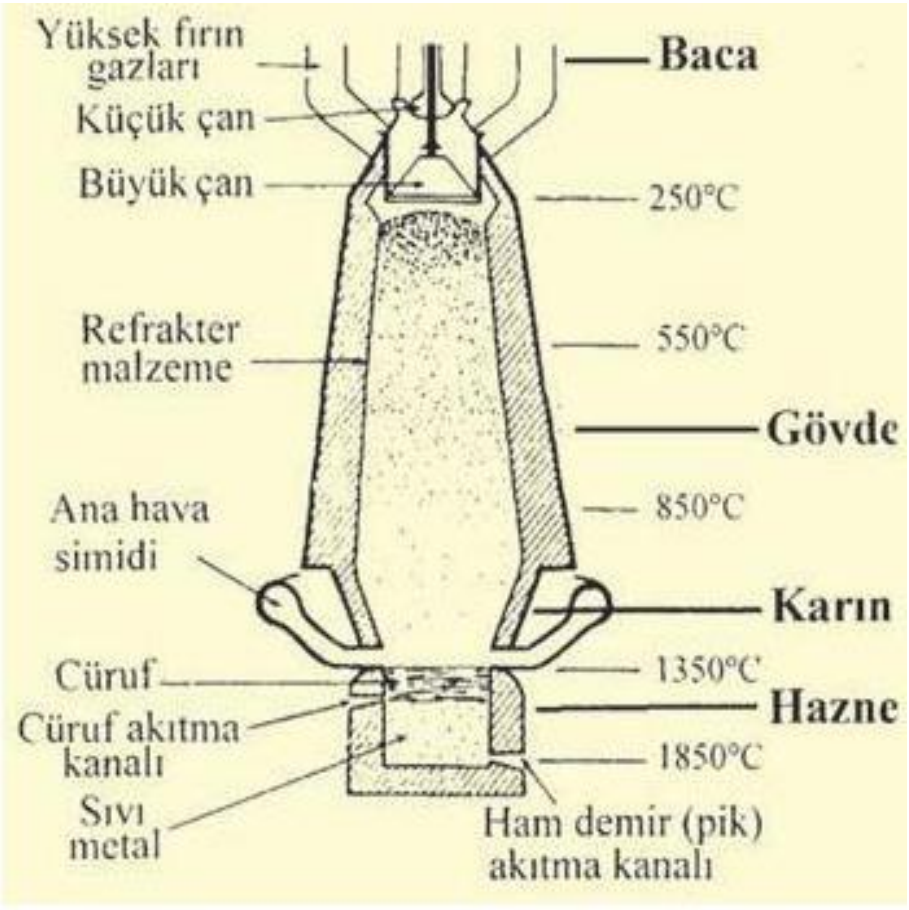
Kurutma basamağı, cevher veya konsantre içerisindeki nemin alınma işlemidir. Rutubetli soğuk katı, sıcak hava veya gazlarla, katı bünyesinde bulunan nem uzaklaştırılmış olur. Kurutma işlemi, suyun kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta ve atmosfer basıncında gerçekleştirilir [18].

Kalsinayon işlemi, sıcaklık etkisiyle bileşiklerin parçalanmasıdır. Karbonat ve hidratların kalsinasyonu sıkla karşılaşılan parçalanma reaksiyonlarındandır. Kristal suyu buharlaştırılarak bünyeden uzaklaştırılır. Özellikle cüruf yapıcı ve rafrakter malzeme olarak kullanılan, kireç taşı ($CaCO_3$), magnezit ($MgCO_3$) ve dolomit ($xCaCO_3.yMgCO_3$) gibi toprak alkali karbonatları işleme tabii tutulmadan kalsine edilirler. Kalsinasyon fırınları değişik tiptedir. Örneğin, iri parçalı kireç taşları düşey, ince taneli kireç taşları döner, düzgün ve homojen dağılıma sahip kireç taşları ise akışkan yatak tipi fırınlarda kalsine edilebilmektedir [18].

Kavurma işlemi, cevherdeki veya konsantredeki sülfür bileşiklerinin bir sonraki işleme uygun olması için ısıtılmasıdır. Burada önemli olan nokta bu sülfür bileşiklerinin erimeyeceği bir sıcaklıkta kavurma işleminin gerçekleştirilmesidir. Oksit kavurması, sülfür minerallerinin daha sonra çözünmesi için uygulanan bir işlemdir. Bu amacın dışında manyetik özellik katma amacıyla da uygulanmaktadır. Redüksiyon kavurması, oksitli metal cevherinin, oksit miktarını azaltmak için hidrojen, karbon ve metal sülfürlerle ısıtılması işlemidir. Sülfatlaştırma kavurması da yine oksijen ve kükürt dioksitin belirli sınırlar dahilinde tutulabilmesi için uygulanan işlemdir. Klorlaştırma kavurması, tuzlar ve metal oksitlerin birlikte işleme tabii tutulmasıyla metal klorürlerin oluşturulduğu işlemdir [16,18].

Topaklaştırma işlemi, toz halindeki cevherin iri kütleler haline getirilmesidir. Briketleme, sinterleme, peletleme topaklaştırma için kullanılan değişik yöntemlerdir [18].

İzabe, bir diğer adıyla ergitme aşamasında yüksek sıcaklıkta, yüksek tenörlü cevherlerden metal elde edilmesi işlemidir. Metal eldesinin yanında, katkı malzemeleri katılarak cevherdeki gang minerallerinden cüruf da meydana gelmektedir. Burada önemli olan, redükleyici bir ürünün gerekliliğidir. İzabe işleminde redükleme amacıyla kok kullanılmaktadır. İzabe işlemi, yüksek fırınlarda gerçekleşmektedir. Şekil 2.7'de de izabe işleminin gerçekleştirildiği yüksek fırın bölümleri gösterilmiştir. [18].



Şekil 2.7 : Yüksek fırın bölümleri [17].

Ergimiş metalin, izabe işleminden sonra oksijen veya hava üflenmesiyle ham metalin elde edilmesi işlemine konverter adı verilmektedir. Bu adı almasının sebebi de prosesin konverter adı verilen fırınlarda gerçekleştirilmesidir. Bir yakıta ihtiyaç duyulmadan konverter işlemi gerçekleştirilmektedir. Bunun da sebebi gerçekleşen reaksiyonların ekzotermik oluşudur [18].

Ateşle tasviye yani rafinasyon işleminde, safsızlaşma gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında önce istenmeyen metaller oksitlenir ve daha sonra bu oksitleme sırasında nihai metalimiz de oksitlendiyse redüksiyon işlemi gerçekleştirilir. Ham demirden çelik üretimi ateşle tasviye işlemine örnek verilebilir [18].

2.4.2 Hidrometalurjik yöntemler

Hidrometalurjik yöntemlerle cevherden metal kazanımı son yıllarda ekonomikliği ve çevreye nispeten daha az zarar vermesi sebebiyle tercih edilmektedir. Hidrometalurji, sulu çözeltiler ile gerçekleştirilen, cevher, hurda ve atıklardan metalin çözeltiye

alınmasını ve çözeltiden metal eldesini sağlayan bir üretim yöntemidir. Metaller, çözeltiye alınırken, sulu çözeltinin yapısına bağlı olarak selektif de çözülebilir [3].

Hidrometalurjik üretim yöntemi, asit veya alkali bir çözeltide liç işleminin gerçekleştirilmesiyle başlar. Metal içeren çözelti, liç artığından ayrılır. Son olarak da çeşitli yöntemlerle metal bileşiminin eldesi sağlanır. Metaller çözündürüldükten sonra seçici olarak kazanılmaları sağlanır. Öncelikle liç çözeltisinin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi gerekir. Metal kazanımı, çöktürme veya elektrolitik yöntemleri gerçekleşmektedir [4].

Bu yöntemin avantajları; kompleks cevherlerden metal eldesinde sıkça kullanılması, oksitli, oksitli-sülfürlü kombine cevherlerden, artık, hurda ara ürünlerin işlenmesi için uygun olmasıdır. Dezavantajı ise; liç işleminden sonra çözünen değerli metallerin bir atık çözeltide kalabilmesi ve özellikle büyük hacimli çözeltilerde birim kütle başına liçin düşük olabilmesidir [4].

2.4.2.1 Liç işlemi

Liç yöntemi, izabeye göre kimi zaman avantajlı olsa da ana kullanım alanı, oksitlenmiş metal bileşiklerinin bulunduğu ve tenörü düşük cevherlerdir. Liç reaktifinin seçimi, cevherin karakterine, reaktifin korozyon oluşturma özelliğine, reaktifin maliyetine ancak en önemlisi seçilecek olan reaktifin kazanılmak istenen metale karşı seçici olma özelliğine bağlıdır [19].

Liç işleminde kullanılan başlıca altı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar;

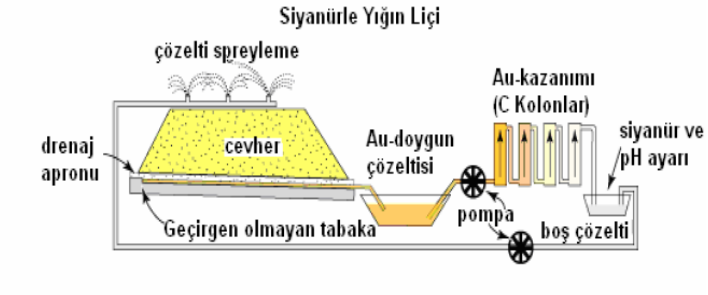
a) Yığın liçi
b) Yerinde liçi
c) Perkolasyon veya yat liçi
d) Basınç liçi
e) Karıştırma liçi
f) Bakterilerle liçidir.

Bu işlemler prosesin uygulanma biçimine göre farklılık göstermektedirler. Uygulanacak liç yöntemi büyük ölçüde cevherin tenörüne bağlıdır. Bu yöntemler birbirleri için işlem süresi olarak da büyük farklılık göstermektedir. Çizelge 2.7'de hidrometalurjik liç yöntemlerinin özellikleri verilmiştir [19].

Çizelge 2.7 : Liç çeşitleri [19].

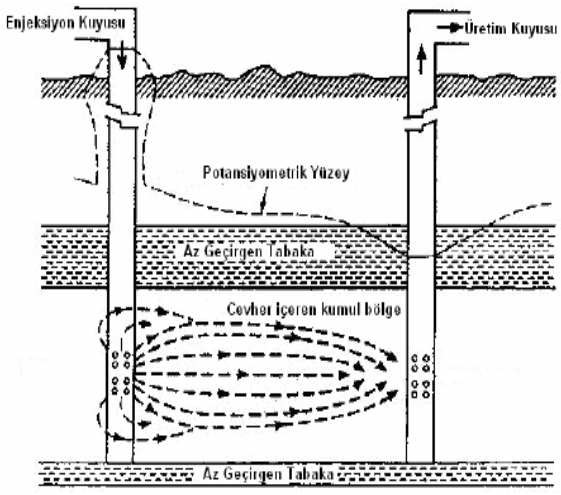
Tane büyüklüğü	Liç yöntemi	Süre ve Maliyet
<0,5 mm	Karıştırmalı pulp liçi	Gün
<10 mm	Perkolasyon, tank liçi	Hafta
Kırılmış	Hazırlıklı yığın liçi	Ay
İşlenmemiş	Hazırlıksız yığın liçi	Yıl
Patlatma ile gevşetilmiş	Yerinde liç	Yıllar

Yığın halinde liç, düşük tenörlü cevherlere uygulanmaktadır. En çok uygulanan liç yöntemidir. Bu yöntem uygulanan cevherler, izabe ve cevher hazırlamaya uygun olmayanlardır. Düşük tenörlü cevherlere uygulandığından büyük tonajlı halde cevherler stoklanır ve çökeltme üniteleri oluşturulur. Çökeltme ünitelerinde, liç çözeltisi serpilerek tatbik edilir. Serpilen çözelti süzülerek tabanda bulunan çukurlara biriktirilir. Kazanılan asitli çözeltinin tekrar kullanıma uygun olması en önemli avantajlarındandır. Şekil 2.8'de yığın liçinden altın kazanımı gösterilmiştir [20].



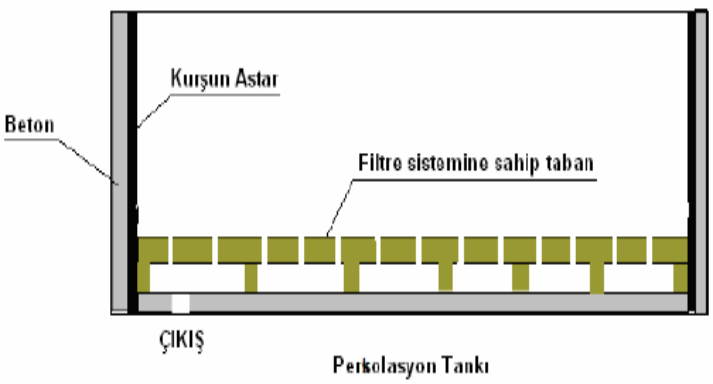
Şekil 2.8 : Yığın liçinden altın kazanımı [20].

Yerinde liç, yığın liçi gibi taşıma masraflarını karşılamayacak kadar düşük tenörlü olan cevherlere uygulanmaktadır. Bu işlemde çözücü direkt maden ocağında uygulanmaktadır. Bu sebeple uygulanma süresi diğer yöntemlere göre daha uzun hatta yıllar sürebilmektedir. Bu yöntemde genellikle seyreltik sülfürik asit kullanılmaktadır. Geçirgen olmayan tabaka varlığı çok önemlidir. Asit ile yer altı sularının karışmasının önüne geçilmiş olur. Şekil 2.9'da yerinde liç şematik olarak gösterilmiştir [19,20].



Şekil 2.9 : Yerinde liç [20].

Perkolasyon liçi, cevher altında tank bulunan bir platformda gerçekleştirilir. Altın liçi için son derece uygun bir yöntemdir. İstenen derişime erişilenee kadar tanklardan geçirme işlemi devam ettirilir. Daha sonra metal çözünmüş çözelti mekanik olarak tanklardan alınır ve işlemler tekrar ettirilir. Şekil 2.10'da perkolasyon liçi şematik olarak gösterilmiştir [12].



Şekil 2.10 : Perkolasyon liçi [20].

Pülp liçi, iki şekilde gerçekleştirilebilir. İlki normal basınçta karıştırmalı tanklarda gerçekleştirilen liç yöntemidir. İkincisi ise son zamanlarda kullanımı daha da artan ve liç verimliliği ve hızı açısından büyük fayda sağlayan basınç altında otoklavlarda gerçekleştirilen liç yöntemidir [12].

Bakterilerle gerçekleştirilen liç, diğer yöntemlere göre daha yeni keşfedilmiştir. İlk olarak Thiobacillus Ferrooxidanslar gibi mikroorganizmaların, sülfürlü cevherlerin çözünme hızında etkili olduğu ortaya konmuştur. Aynı şartlarda, metal sülfürlerin

steril çözeltilerde çok daha yavaş çözündükleri görülmüştür. Bu sayede 5-90 °C aralığında uygun katalizör varlığında mikroorganizmaların sülfürlü cevherler veya konsantrelerden metal çözdüğü liç yöntemi olan bakterilerle liç yöntemi ortaya konmuştur. Bu yöntemin çevreci, basit ve aynı zamanda ekonomik olması kullanımını yaygınlaştırmaktadır. [21].

Liç işlemini molibden üretimi için uygulayacak olursak iki başlıkta toplamayabiliriz. İlki oksitli kaynakların işlenmesi, ikincisi ise sülfürlü kaynakların işlenmesidir.

2.4.2.1.1 Oksitli kaynakların işlenmesi

Oksitli molibden kaynaklarının işlenmesinde kullanılan çeşitli liçler bulunmaktadır.

MoS_2 bir dizi pirometalurjik işlemden sonra içinde safsızlıklar barındıran bir formda üretilmiş olur. Bu safsızlıkların giderilmesi için, oksitli kavurma sonucu oluşan ürün amonyak liçinden geçirilir. Bu sayede saf molibden bileşikleri üretimi sağlanmış olur [22].

Genelde bakır ve molibdenin beraber bulunduğu cevherlerin üretimi sırasında yan ürün olarak istenmeyen metalik bileşimler de bulunmaktadır. Düşük tenörlü olan molidenin bu tip konsantrelerden geri kazanımı amacıyla bu konsantrelere alkali liçi uygulanmaktadır. Burada pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemlerin bir arada uygulandığı üretim mevcuttur. Bu üretim, sülfürlü konsantrelerin kavrulması ile başlar. Daha sonra elde edilen ürün soda külü ile liç edilir. Metalin kazanımı için de son proses olarak liç çözeltisinden $CaMoO_4$ çöktürülür [22].

Povellit ve şelit bileşiklerini içeren konsantrelerin işlenmesinde sıklıkla hidroklorik asit kullanılmaktadır. Şelit, bileşiminde volfram içeren bir tür cevherdir. Bu işlem iki aşamalı gerçekleşmektedir. Öncesinde daha düşük derişimdeki hidroklorik asit uygulanarak kalsitin çözünmesi sağlanır. Bunun ardından da %5'lik hidroklorik asit uygulanmasıyla povellit çözündürülür. Bu işlemler sırasında şelit yapısı bozulmamaktadır [22].

Sülfat liçi ise yukarıda bahsedilen liçlere göre daha yaygın olarak kullanılan ve birincil molibden cevherinden metal eldesi için uygulanan en önemli hidrometalurjik liç yöntemidir. Uygulanan işlemler sırasında artık molibdenin tekrar kazanımı için de Climax Molibden Şirketi'nin uyguladığı sülfat asidi liçini uygulamak en verimli yoldur [22].

2.4.2.1.2 Sülfürlü kaynakların işlenmesi

Sülfürlü molibden kaynaklarının işlenmesinde uygulanan ilk yöntem nitrat liçidir. Bu işlemde nitratın birçok asiti yüksek oranda oksitleyebilme kabiliyetinden yararlanılmaktadır. Seyreltik HNO_3'te, MoS_2 çok yavaş çözünmektedir. Derişimi yüksek olan HNO_3 ile MoS_2 çözündürülmesi durumunda ise, molibden metali molibdenil olarak çözünmektedir. Bu proseste molibdenil, MoO_2^{2+} formunda katyon olarak çözünmktedir [22].

Bir dizi işlemin beraber kullanıldığı bir yöntem de sülfürlü molibden kaynaklarının işlenmesinde kullanılmaktadır. Asit pişirimi, liç işlemi ve flotasyon bir arada uygulanmaktadır. Düşük tenörlü molibdenit cevherlerine uygulanan bu yöntemde ilk aşama, 260-280 °C'lerde gerçekleştirilen asit pişirimidir. Bu sıcaklıklarda molibdenit cevherinin H_2SO_4 ile ısıtılır. Burada amaç safsızlıkların sülfat formuna çevrilmesidir. Sülfatlı bileşikler daha sonrasında asidik olarak (düşük Ph oranında), üçte bir katı ihtiva edecek şekilde liç işlemine tabii tutulur. Bu işlemi takiben, süzülme işleminden sonra elde edilen artık olan çözelti flotasyon işleminden geçirilir [22].

Bakterilerle liç yöntemi de sülfürlü kaynakların işlenmesinde uygulanan bir diğer işlemdir. Bakteriler liç işleminde oksitlenmeyi sağlayıcı kimyasal maddeler üretmektedirler. Biyolojik işlem hemen hemen asitle çözünebilen ve oksitli forma dönüştürülebilen tüm minerallerde kullanılabilmektedir [22].

2.4.2.2 Çözeltilerden metal kazanımı

Metallerin çözündürülmesi yükseltgenme prensebine dayanırken, metallerin kazanımı için çözeltiden bu metallerin indirgenmesi ana prensiptir [22].

Metal yüklü çözeltiler ya direkt olarak çöktürme işlemine tabii tutulur ya da çözeltiler önce temizlenir, deriştirilir ve daha sonra çöktürürler. Direkt çöktürme işlemi uygulanmayan çözeltilere iyon değiştirici ve solvent eksraksiyon yöntemleri uygulanarak bazı iyonik değerler çözeltide tutulabilir veya seçmeli olarak çözülebilir [22].

2.4.2.2.1 Çöktürme

Çöktürme işlemi hidrometalurjik proseslerin son aşamasıdır. Birçok değişik şekilde metalllerin çöktürülmesi mümkündür [22].

Çözeltiye, iyonik olmayan bir etkenin katılmasıyla, metal bileşiklerinin seçici olarak üretildiği yöntem, iyonik çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde oluşturulan çözeltilerin çözünürlüğü düşük ancak oluşum hızı yüksektir. Gerçekleşen tepkimeler, hidroliz tepkimelerini de içinde barındırabilir [22].

Elektron alışverişi yoluyla metallerin bileşiklerinin çöktürülmesi de mümkündür. Bu yöntem indirgeyerek çöktürme olarak bilinmektedir. Çöktürülecek metal, indirgeyici tarafından bir alt yüke indirgenmektedir. Bu sırada tabii ki kendi de yükseltgenmektedir [22].

Elektrokimyasal çöktürme yönteminde ise, daha az soy olan metal daha soy olan metali çöktürmek için kullanılmaktadır. Soyluluğu kıyaslamak için elektrokimyasal potansiyellerden yararlanılmaktadır. Elektrokimyasal potansiyellerden yararlanılarak, bir metali başka bir metalin çözeltisinde çöktürmek mümkün olmaktadır [22].

Hidrojenin bazen metal bazen de ametal gibi davranmasından yaralanılarak, sıklıkla yer değiştirme tepkimelerinde kullanıldığını görebiliriz. Bu sayede metallerin çöktürülerek üretilmesinde önemli rol oynamaktadır. Hidrojen ile bakırın veya hidrojen ile nikelin yer değiştirilmesiyle bu metaller üretilebilmektedirler [22].

Sulu çözeltiden kendi metalinin üretilmesi, doğru akım kaynağından bir dış elektromotor kuvvet geçirilmesiyle mümkün olmaktadır. Bu yöntem elektrolitik çöktürme yöntemidir [22].

Çizelge 2.8'de bazı çöktürme yöntemleri ve bunlara örnek olabilecek tepkimeler gösterilmiştir [22].

Çizelge 2.8 : Çöktürme Yöntemleri [22].

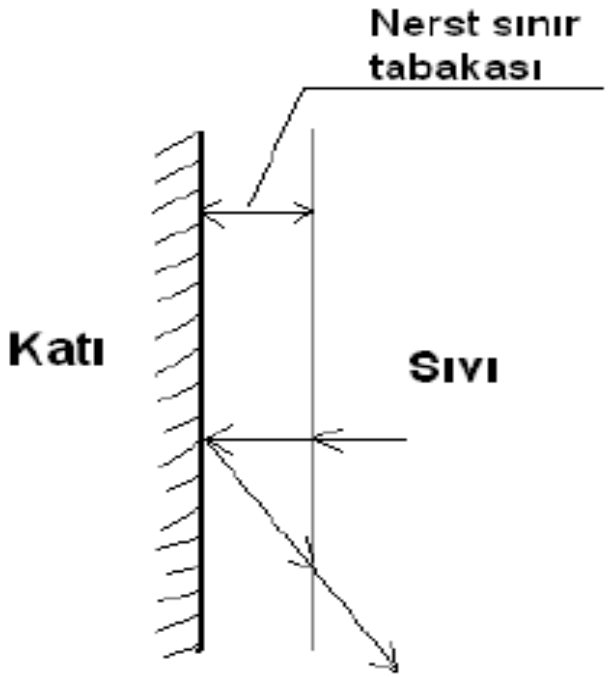
Yöntem	Örnek
Kristalleşme	$Cu^{2+} + SO^{2-} \rightarrow CuSO_4$
İyonik Çöktürme	$Cu^{+} + HCN \rightarrow CuCN + H^{+}$
İyonik indirgeme	$Au^{+} + Fe^{+2} \rightarrow Au + Fe^{+3} + 2HCl$
Elektrokimyasal indirgeme	$Cu^{+2} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{+2}$
Elektrolitik	$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

2.5 Liç Kinetiği

Liç işlemi heterojen reaksiyonlar bütünüdür. Bu heterojenlik maddenin değişik halleri arasında olsa da, genel itibariyle reaksiyonlar katı-sıvı halleri arasında gerçekleşmektedir [23].

Bir kimyasal reaksiyonu anlamak için, reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik açıdan incelemek gerekmektedir. Termodinak, genel bakış açısıyla, bir reaksiyonun oluşup oluşmayacağını inceler. Kinetik ise bir reaksiyonun hızını ve bu hıza etki edecek durumları irdeler. Kinetik, birim zamandaki kütledeki değişimiyle ilgilenir [23].

Heterojen reaksiyonlarda, özellikle katı-sıvı reaksiyonlarında reaksiyon hızını anlamak için çözünme sistematiğini incelemek gerekir. Katı-sıvı raksiyonlarında, katının etrafı durgun haldeki sıvı filmile sarılır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için reaktanın bu film tabakasından difüze olarak ara yüzey tabakasına ulaşması gerekmektedir. Bu film tabakası, sıvının yüzeye yapışması, tutunması ve sıvının viskozitesi sebebiyle oluşmaktadır. Reaktan film tabakasından difüze olabilirse, ara yüzey tabakasına ulaşmaktadır. Bu ara yüzey tabakasına Nerst Sınır Tabakası adı verilmektedir. Çok ince bir tabaka olmakla beraber, kalınlığı 0,03 mm civarındadır. Şekil 2.11'de şematik olarak tabakalar gösterilmiştir [23].

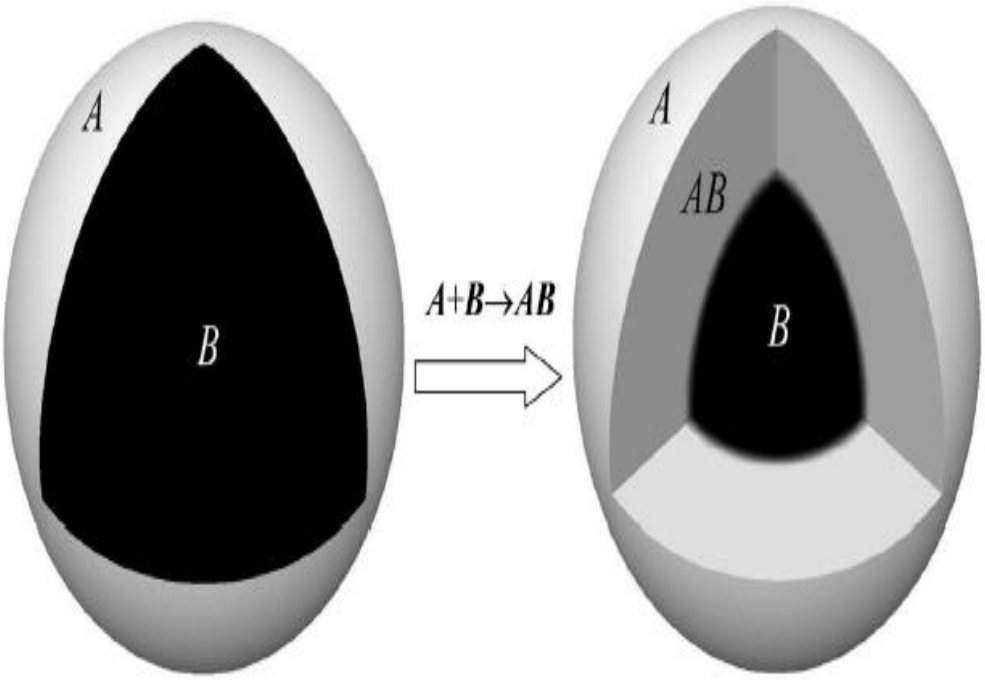


Şekil 2.11 : Reaksiyon arayüzey tabakası [23].

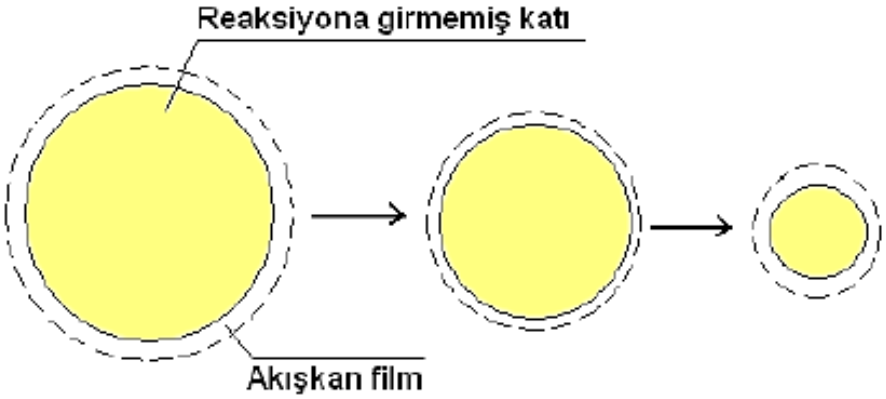
Reaksiyon ilerlemesi belirli bir olgunun kontrolünde devam etmektedir. Hız kontrolü reaksiyonun değişik parametre ve özelliklerine göre difüzyon veya kimyasal reaksiyon olabilmektedir. Arayüzeyde reaksiyon gerçekleşirken, kimyasal reaksiyondan veya difüzyondan biri daha hızlı gerçekleşir. Bunların gerçekleşme hızına bağlı olarak reaksiyonu kontrol eden mekanizma tayin edilir. Arayüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyon eğer arayüzeye difüze olan reaktandan daha hızlı olursa gerçekleşen proses difüzyon kontrollü olarak adlandırılır. Tam aksi gerçekleşiyorsa ve difüzyon daha hızlı gerçekleşiyorsa, proses kimyasal kontrollü olarak adlandırılır [20, 23].

Bir reaksiyonun, hangi mekanizmanın kontrolü altında gerçekleşeceği değişik etkenlere bağlı olarak değişir. Akışkan madde hızı, sıcaklık, reaktan konsantrasyonu başlıca etki eden parametrelerdir [23].

Katı madde oranı zamanla azalıyor ise difüzyonda herhangi bir problem olmadığı ve prosesin kimyasal kontrollü devam ettiğini anlamamız mümkündür. Katı madde oranı azalmayıp zamanla sadece yeni bir ürüne dönüşüyorsa kimyasal reaksiyonların gerçekleştiğini ve proses kontrol mekanizmasının difüzyon olduğunu anlayabiliriz. Şekil 2.12'de prosesin difüzyon kontrollü olduğu bir reaksiyon örneği şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.13'te ise prosesin kimyasal kontrollü olduğu bir reaksiyon gösterilmiştir [23].



Şekil 2.12 : Difüzyon konrollü reaksiyon ilerleyişi [24].



Şekil 2.13 : Kimyasal kontrollü reaksiyon ilerleyişi [23].

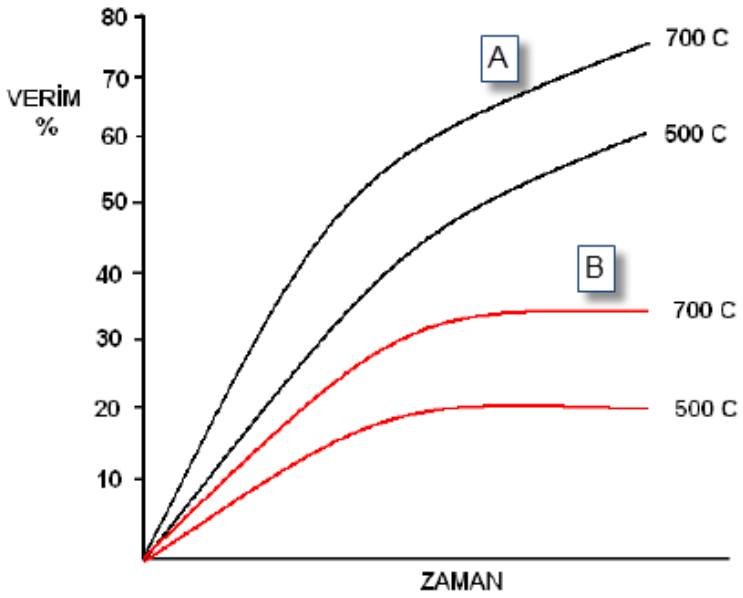
Bir reaksiyon gerçekleşirken iki modelden söz edilebilir. Bu modeller küçülen partikül ve küçülen çekirdek modelleridir. Küçülen çekirdek modelinde, partikülün boyutunda herhangi bir değişim olmaksızın, dönüşen reaktan kesri artmaktadır. Bu modelde reaksiyona giren katının çekirdeği zamanla küçülürken, katı bünyesindeki reaksiyona girmemiş veya reaksiyon ürünlerinin de bulunduğu poroz tabaka kalınlaşmaktadır. Burada kütle transferinden söz ederken iki direnç söz konuşur. İlki oluşan tabaka boyunca difüzyona karşı gösterilen direnç bir diğeri ise akışkan madde ile katı madde arasındaki reaksiyona karşı gösterilen dirençtir. Bu kademelerden hangisinin daha yavaş olduğu reaksiyon kinetiğini de tayin etmektedir. Küçülen partikül modelinde ise, partikül boyutunda sürekli bir azalma vardır. Burada da kütle transferine karşı iki direnç söz konusudur. Bunlardan ilki katı partikül dış yüzeyinde bulunan filmdeki difüzyondur. Diğeri ise yüzey reaksiyonlarıdır [19].

Tepkime hızının anlaşılabilmesi için Svante Arrhenius tarafından bulunan, arrhenius denklemi kullanılmaktadır. Denklem 2.5'te arrhenius eşitliği gösterilmiştir [23].

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (2.5)$$

2.5'te gösterilen denklemde, k hız sabiti, A frekans faktörü, Ea aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T de kelvin cinsinden sıcaklığı göstermektedir. Bu denklemi kullanarak birçok veriye ulaşılabilmektedir. Tepkimenin hız sabiti birkaç deneyle tespit edildikten sonra, tepkimenin her iki tarafının doğal logaritması alınarak aktivasyon enerjisine ulaşmak da mümkün olmaktadır [25]. Liç işleminde difüzyon kontrollü reaksiyonların aktivasyon enerjileri, kimyasal kontrollü reaksiyonlardan daha düşüktür. Arrhenius denklemi de dikkate alındığında difüzyon kontrollü reaksiyonlarda sıcaklığın, hıza etkisinin daha az olacağı anlaşılabilmektedir. Şekil

2.14'te A ve B katı maddesinin zamana 500 ve 700 °C'lerdeki verimleri gösterilmiştir. Burada da yukarıda anlatılanı destekleyecek nitelikte, difüzyon kontrollü olarak çözünen ve kırmızı ile gösterilen B katısının zamana bağlı olarak çözünen miktarında büyük bir artış olmadığı görülmektedir. A katısı ise kimyasal kontrollü bir reaksiyonla çözülmektedir. Bu sebeple difüzyon açısından bir bağlayıcılığı olmadığından, zaman içerisinde çözünen miktarı daha da artmaktadır [20].



Şekil 2.14 : Verim-zaman grafiği [23].

Heterojen sistemlerin kinetiğini incelemek homojen sistemlere göre daha karmaşıktır. Heterojen sistemlerde hız denkleminin karmaşıklığı ve çok fazlı sistemlerde temas etme yüzeyi çok kritiktir. Hız denkleminde, heterojen sistemlerin çok fazlı olmasından, maddenin bir fazdan öteki faza geçişinin gösterilmiş olması gerekmektedir. Bu yüzden heterojen sistemlerde, homojen sistemlere ek olarak hız denkleminde kütle transfer terimlerini de ilave etmek gerekmektedir. Heterojen sistemlerde homojen sistemlerinden farklı olarak temas etme yüzeylerinde değişik çok fazla kombinasyon vardır [26].

2.5.1 Jander difüzyon modeli

Difüzyon kontrollü tepkimeleri aktivasyon enerjisini hesaplayarak, reaksiyonun belirli parametrelere bağlı olarak değişiminden yorum yapmak mümkündür. Ancak

literatürde, reaksiyonun mekanizmasını ortaya koymak adına birçok model mevcuttur. Bunlardan biri de Jander tarafından 1927 yılında tasarlanan ve çekirdek modelini esas alan üç boyutlu modeldir [24].

Katı hal reaksiyonlarında, reaksiyon difüzyon kontrollü ise bu model reaksiyon mekanizmasını ortaya koymak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu model parabolik hız eşitliklerinden faydalınarak ortaya konulmuştur. Burada esas alınan tepkimeye giren katı kısım ve zamanadır. Denklem 2.6'da Jander Difüzyon Model'i verilmiştir [24].

$$[1-(1-x^{1/3})]^2=kt \qquad (2.6)$$

Denklemde x, reaksiyona giren katı miktarı, k, hız sabiti, t ise zamanı ifade etmektedir. Hız sabiti sıcaklık ve basınca bağlı olarak değiştiğinden modeli oluşturabilmek için birini değişken olarak kullanmak gerekmektedir [24].

2.6 Daha Önceden Yapılan Çalışmalar

Ercenk'in (2008) yapmış olduğu "Mekanik olarak aktive edilen alunitin sülfürik asit çözeltisinde liç kinetiği" isimli çalışmasında; 1 M çözeltiyle, 60 dakika ve 80 °C' de gerçekleştirdiği deneylerde %54,34'lük alümina kazanımı elde etmiştir. Bu çalışmada liç kinetiğini incelemiş ve ilk 20 dakikalık periyotta aktivasyon enerjisini 17,05 kJ/mol ve 20 dakikadan sonraki aktivasyon enerjisini 11,07 kJ/mol bularak kontrol mekanizmasının difüzyon olduğunu kanıtlamıştır [24].

Güzelgin'in (2010) yapmış olduğu "Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi" isimli çalışmasında; demir ve bakır içeren malahit cevheri amonyum asetat ile liç işlemine maruz bırakılmış ve liç kinetiği incelenmiştir. Burda da yapılan incelemelerde kontrol mekanizmasının difüzyon olduğu görülmüştür [27].

Aktaş'ın (2008) yapmış olduğu "Malahit mineralinin amonyum nitrat çözeltileri ile liç edilmesi ve liçing kinetiğinin incelenmesi" isimli çalışmasında, aktivasyon enerjisi 53,68 kJ/mol olarak bulunmuştur. Burda da difüzyon kontrollü bir tepkime olduğu kanıtlanmıştır [21].

Solak'ın (2006) yapmış olduğu "Investigation of Ni and Co recovery from leach solution by solid ıon exange resıns" isimli çalışmada liç kinetiği incelenmiş ve daha

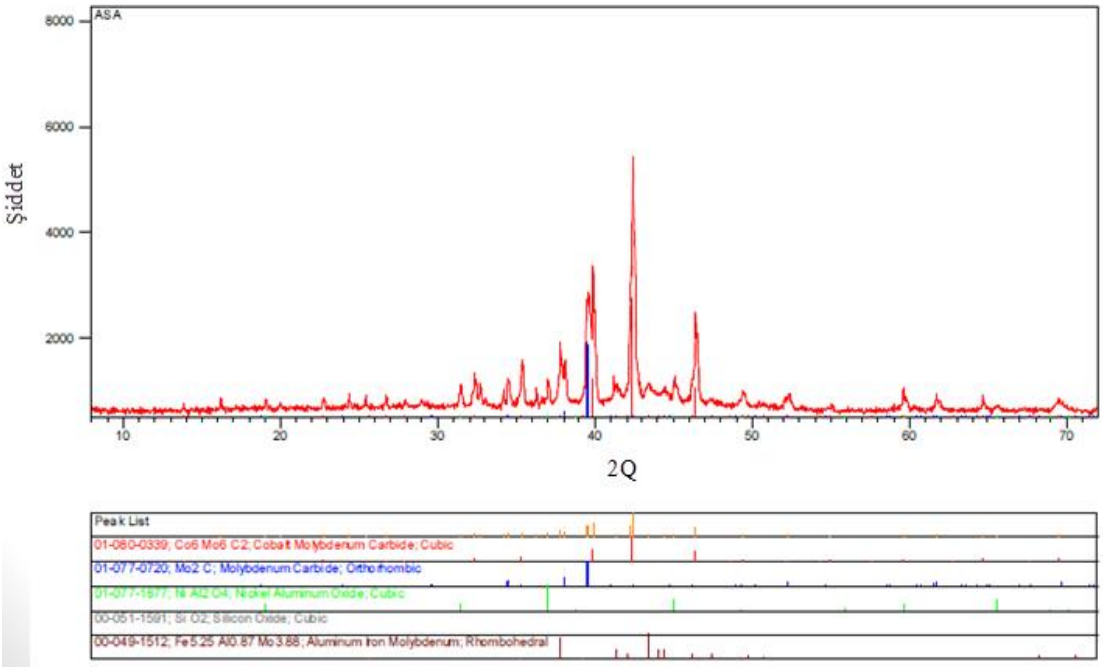
sonradan kobalt ve demirin, sodyum hidroksit kullanımıyla pH'ın değiştirilmesiyle, çökme davranışları incelenmiştir. Co(II) ve Fe(III) çökeltileri oluşturulmuştur [28].

Bingöl ve arkadaşları'nın (2003) yapmış oldukları "Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid" isimli çalışmasında, bakırın liç kinetiği incelenmiş ve çözünme kinetiğinin matematiksel metodu; $y = a \ln(x) + b$ gibi bir denklemle gösterilmiştir. Burada aktivasyon enerjisi 1,3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu kadar Küçük bir değerin bulunması da kontrol mekanizmasının difüzyon olduğunu göstermektedir. [29].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

Yapılan deneylerde, alaşımlama sırasında istenmeyen Co ilavesiyle oluşmuş olan toz ferromolibden alaşımı kullanılmıştır. Kullanılan ferromolibden tozunun X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi şekil 3.1'de verilmiştir. Şekil 3.1'de görüleceği üzere, tozun ana yapısını kobalt molibden karbür, molibden karbür, nikel alüminyum oksit, kuvars, alüminyum demir molibden'den oluşmaktadır. Tozun kimyasal bileşimi, yaş yöntemle, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti alınan metallerin analizi de AAS cihazında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1'de kullanılan tozun kimyasal bileşimi görülmektedir.



Şekil 3.1 : Ferromolibden toz alaşımının XRD paterni.

Liç deneyleri sırasında, %97-98 saflıkta sülfürik asit ve % 65 saflıkta nitrik asit beraber kullanılmıştır. Ayrıca çöktürme deneylerinde pH'ı belirlemek amacıyla 5 M NaOH kullanılmıştır. Kimyasal analiz gerçekleştirmek için çökeleklerin çözündürülmesinde ise kral suyu kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Tozun kantitatif analiz sonuçları.

Ferromolibden Alaşımı	% Oran
Mo	62,55
Fe	15,14
Co	9,71
Si	4,44
Al	2,94
C	2,25
V	1,05
Ni	1,01
S	0,56
Cr	0,26
Ti	0,06

Kristal üretimi için ayrıca %28-32 aralığında kükürt içeren FeS tozu, %35'lik H_2O_2 kullanılmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

Toz karakterizasyonu ve çöktürme işleminden sonra elde edilen oksitli bileşiklerin belirlenmesinde PANalytical, ExpertPro model X-Işınları difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Kullanılan bu cihaz şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : XRD cihazı görünümü.

Çözündürülen metallerin çözelti içindeki miktarını belirlemek için, Perkin Elmer, Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılmıştır. Liç işlemi Dragon marka karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır. Şekil 3.3'te AAS cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : AAS cihazı görünümü.

3.3 Deneylerin Yapılışı

3.3.1 Liç deneyleri

Liç kinetiğini belirlemek için gerçekleştirilen süre ve sıcaklık deneyleri, 100 ml'lik balonjojelerde gerçekleştirilmiştir. Bu balonjojelerde nitrik asit ve sülfürik asit konsantrasyonları beraber uygulanmış, ısıtmanın homojen olabilimesi için su dolu cam kap ısıtılarak balonjojeler belirli sıcaklıklara ulaştırılmıştır. Deney boyunca okitleyici etkisi, sülfürik asit konsantrasyon etkisi, karıştırma hızı etkisi, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, çözümlendirme sıcaklık ve süresi incelenmiştir. Liçin optiumum şartlarını belirlemek için gerçekleştirilen deneyler ise 50 ml'lik çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler sırasında kullanılan deney düzeneği şekil 3.4'te verilmiştir. Gerçekleştirilen tüm deneylerde, çözeltiden 3 ml'lik örnekler alınmıştır. Bu örnekler, 50 ml'ye saf su ile tamamlanarak analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 : Deneylerde kullanılan düzenek.

İlk olarak oksidasyonu sağlaması amacıyla sülfürik asit ile beraber uyguladığımız nitrik asitin etkisi irdelenmiştir. 1 gramlık toz örneği, hassas terazide tartıladıktan sonra 0,25 ml, 0,50 ml, 0,75 ml, 1,00 ml, 1,50 ml, 2,00 ml nitrik asit eklenen çözeltilerle liç işlemine tabii tutulmuştur. Bu deneydeki sabit parametleler 3.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2 : Nitrik asit deneylerinde sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Toz miktarı	1 g
Çözelti hacmi	50 ml
H_2SO_4 Konsantrasyonu	2 M
Sıcaklık	50 °C
Süre	1 saat
Karıştırma hızı	200 devir/dakika

Sülfürik asit konsantrasyonu deneylerinde sabit olan parametreler çizelge 3.3'te verilmiştir. Yapılan deneylerde oksitlemeyi sağlayıcı optimum nitrik asit hacmi tespit edilmiştir. Yapılan teorik hesaplamada gerekli asit konsantrasyonu 2 M olarak

hesaplanmıştır. Deneylerde 1 M, 2 M, 4 M, 6 M asit konsantrasyonları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3 : Sülfürik asit konsantrasyonu deneylerindeki sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Toz miktarı	1 g
Çözelti hacmi	50 ml
Eklenen HNO_3 hacmi	1 ml
Sıcaklık	50 °C
Süre	60 dakika
Karıştırma hızı	200 devir/dakika

Daha sonra karıştırma hızı etkisini incelemek için 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm ve 600 rpm karıştırma hızlarıyla liç prosesi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sabit tutulan parametreler çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Karıştırma hızı deneylerindeki sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Toz miktarı	1 g
Çözelti hacmi	50 ml
Eklenen HNO_3 hacmi	1 ml
Sıcaklık	50 °C
Süre	60 dakika
H_2SO_4 konsantrasyonu	2 M

Katı sıvı oranı testleri için ise mevcut katı oranı sabit tutularak çözelti miktarları değiştirilmiştir. Çözelti miktarları, 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml tutularak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerdeki sabit parametreler ise çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Katı-sıvı oranı deneylerindeki sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Toz miktarı	1 g
Karıştırma hızı	300 devir/dakika
Çözelti hacmi	50 ml
Eklenen HNO_3 hacmi	1 ml
Sıcaklık	50 °C
Süre	60 dakika
H_2SO_4 konsantrasyonu	2 M

3.3.2 Liç kinetiği deneyleri

Liç kinetiğinin çıkarılması için sıcaklık ve süreye dayanan deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk 60 dakika, 15 dakikalık aralıklarla liç çözeltisinden örnekler alınmıştır. Sonraki süreçte 180. dakikaya kadar her 30 dakikada bir aynı şekilde örnekler alınmıştır. 240. ve 360. dakikalarda da birer örnek alınarak deneyler sona erdirilmiştir. Bu bahsedilen periyotlarda 45 °C'den başlayarak 70 °C'ye kadar sıcaklık 5'er °C arttırılmış ve her sıcaklık için örnekler alınmıştır. Çizelge 3.6'da bu deneylerdeki sabit parametreler gösterilmiştir.

Çizelge 3.6 : Liç kinetiği deneylerinde sabit tutulan parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Toz miktarı	2 g
Karıştırma hızı	300 devir/dakika
Çözelti hacmi	100 ml
Eklenen HNO_3 hacmi	2 ml
H_2SO_4 konsantrasyonu	2 M

3.3.3 Çöktürme deneyleri

Çözeltiye optimum şartlarda alınan metallerin ticari olarak kazanımının gerçekleştirilmesi için çöktürme deneyleri yapılmıştır. Önceki deney çıktıları kullanılarak, optimum şartlarda 500 ml'lik çözelti hazırlanmıştır. Bu deneyler için her biri 10 g olan, toplam 100 g ferromolibden tozu 10 kez liç edilerek ferromolibden tozundaki metallerin çözünmesi sağlanmıştır.

İlk olarak hazırlanan çözeltideki molibdeni kazanabilmek için H_2S gazı üretilerek, çözeltiden bu gaz geçirilmiştir. Bunun için kip cihazı kullanılarak toz halindeki %29 S içeren FeS ve 1/1'lik H_2SO_4 tepkimeye sokularak H_2S gazı üretilmiş ve bu gaz çözeltiden geçirilmiştir. Bu işlemler sonunda pH değeri 1'de ticari değeri olan MoS_3 üretilmiştir. Deneylerde pH dengelemeleri için 5 M NaOH kullanılmıştır.

İkinci olarak çözünmüş olan demirin elde edilmesi için çözeltideki Fe^{+2} olarak bulunan iyonların Fe^{+3}'e dönüşmesi için %35 saflıkta H_2O_2 kullanılmıştır. pH 3 olana kadar 5 M NaOH ilavesi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede artan süreyle beraber demir iyonları çöktürülmüştür. Süzgeç kağıdı kullanılıp süzülen çökeltiler, fırında, 700 °C'de işleme tabii tutulmuş ve yapısındaki H_2O uzaklaştırılarak ticari değeri olan Fe_2O_3 üretilmiştir. 3.1 nolu formülde fırın içindeki reaksiyon gösterilmiştir.

$$Fe^{+3} \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O \quad (3.1)$$

Son olarak 60 °C sıcaklıkta, NaOH ilavesiyle pH 9'a getirilmiş ve ana elementlerden biri olan kobalt, $Co(OH)_2$ olarak çöktürülmüştür.

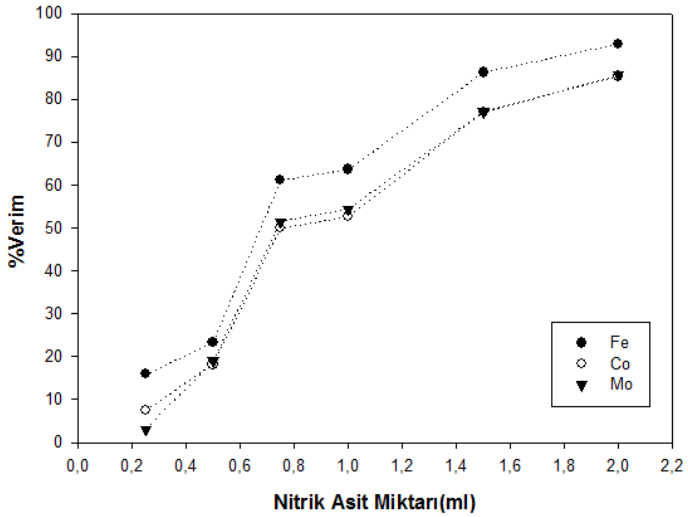
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

4.1 Liç Deneyleri

Liç deneylerinde, oksitleyici katalizör, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı etkileri ilk etapta incelenmiştir. Her etki eden parametrenin optimum şartları bir sonraki deneylerde sabit tutulan değer olarak kullanılmıştır. Son olarak liç kinetiğinin ortaya çıkarılması için süre ve zaman bazlı deneyler optimum şartlar referans alınarak incelenmiştir. Bütün deneylerden sonra çözünen demir, kobalt, molibden miktarı incelenmiş tablolar ve şekillerle gösterilmiştir.

4.1.1 Oksitleyici asit etkisi

Oksitlemeyi sağlamak üzere çözeltiye ilave olarak nitrik asit tercih edilmiştir. 50 ml olan çözeltiye 0,25 ml, 0,50 ml, 0,75 ml, 1 ml ve 2 ml nitrik asit eklenmesiyle beş farklı deney yapılmıştır. Tüm deneyler bir saat süre ile sabit deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de nitrik asit ile yapılan deneylerin sonuçları verilmiştir.

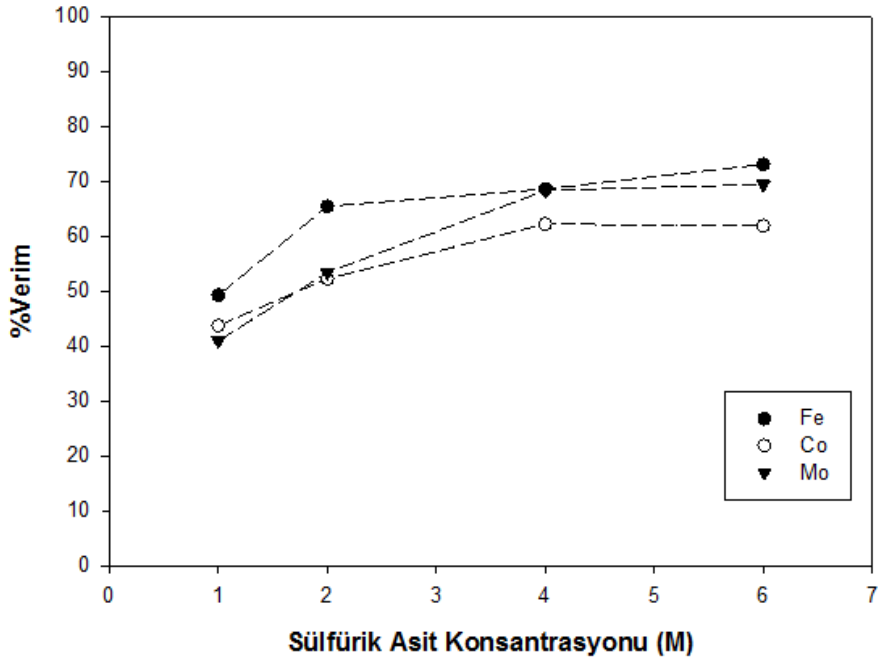


Şekil 4.1 : Oksitleyici asit verim sonuçları (1 g toz, 50 ml çözelti, 50 °C, 60 dakika, 2 M H_2SO_4, 200 devir/dakika).

Deney sonuçları incelendiğinde, 0,25 ml ve 0,50 ml eklenen deney düzeneklerinde, çözünen demir kobalt ve molibdenin çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. 1 ml eklenen çözeltide tüm metallerin çözünme oranı %50'nin üzerindedir. Demir'in %64'ü, kobaltın %53'ü ve molibdenin %54'ü çözünmüştür. Tam verim elde edebilmek için 2 ml nitrik asit ilavesiyle sabit tutulan şartlarda, üç metalin de çözünürlüğü %85'in üzerindedir. Yapılan deneylerde tüm parametrelerin optimizasyonu incelemesi hedeflendiğinden, gerçekleştirilen deneylerde 50 ml çözeltiye 1 ml nitrik asit ilave edilerek devam edilmiştir.

4.1.2 Asit konsantrasyonu etkisi

Liç işlemini gerçekleştirmek için sülfürik asit tercih edilmiştir. Sülfürik asit ile yapılan testler 60'ar dakika sürmüş ve 1 M, 2 M, 4 M, 6 M'lık çözeltiler ile çalışılmıştır. Bu deneylerin sonuçları şekil 4.2'de verilmiştir.



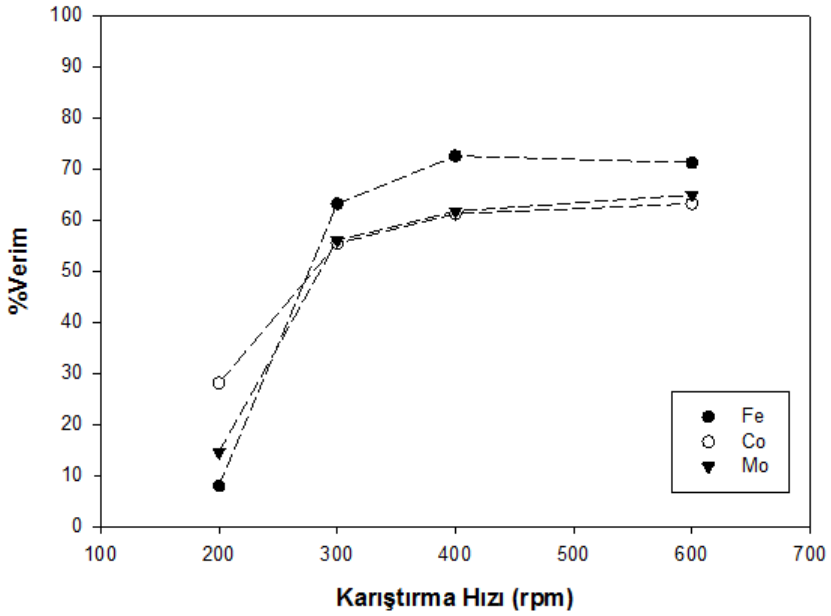
Şekil 4.2 : Asit konsantrasyonu verim sonuçları (1 g toz, 50 ml çözelti, 50 °C, 60 dakika, ilave 1 ml HNO_3, 200 devir/dakika).

Deney sonuçlarına bakıldığında, asit konsantrasyonu arttırmanın deney verimini aynı derecede arttırmadığını görebiliriz. 1 M sülfürik asit ile liç işleminde, üç metalin de verimi %50'nin altındadır. 2 M'da keskin bir artış olsa da, daha sonra molaritenin artması verimi çok arttırmamıştır. Bu sebeple deneylerde, demirin %65, kobaltın

%52 ve molibdenin %53 verimle çözündüğü asit konsantrasyonu olan 2 M çözeltiler kullanılmıştır.

4.1.3 Karıştırma hızı etkisi

Liç işleminin gerçekleşmesindeki önemli parametrelerden biri de karıştırma hızıdır. Bu sebeple 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm karıştırma hızlarında sabit koşullarda bir saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, şekil 4.3'te verilmiştir.



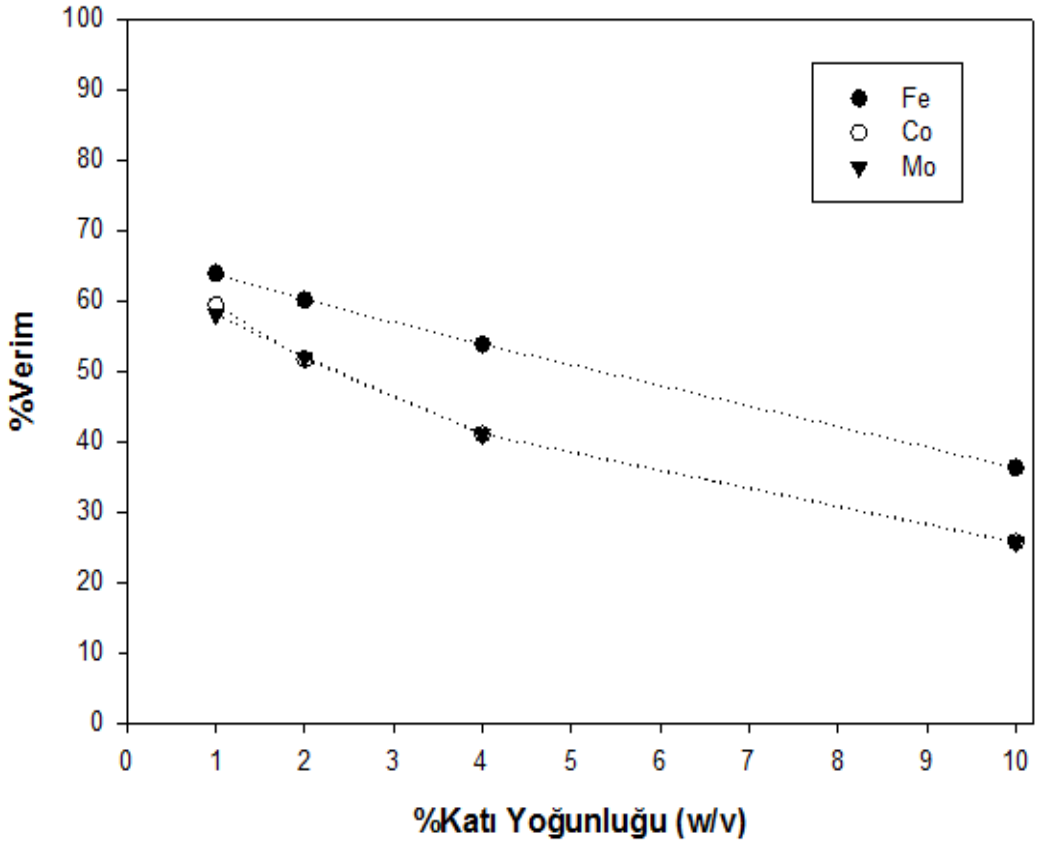
Şekil 4.3 : Karıştırma hızı verim sonuçları (1 g toz, 50 ml çözelti, 2 M H_2SO_4, 50 °C, 60 dakika, ilave 1 ml HNO_3).

Karıştırma hızı, reaksiyon kontrol mekanizması için de belirleyici olan bir parametredir. Bu deneyde 200 rpm karıştırma hızında çözünmenin çok düşük verimle gerçekleştiğini görüyoruz. 300 rpm karıştırma hızıyla gerçekleşen liç işleminde ise, üç metalin de %50 üzeri verimle çözündüğü görülmektedir. Demir %63, kobalt ve molibden ise %55 verimle çözünmüştür. Bu sebeple daha sonraki deneylerde karıştırma hızı olarak 300 rpm tercih edilmiştir.

4.1.4 Katı-sıvı oranı etkisi

Katı ve sıvı oranı arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için, 1 g toz ile sırasıyla 10 ml, 25 ml, 50 ml ve 100 ml çözeltiler ile bir saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonuçları şekil 4.4'te verilmiştir.

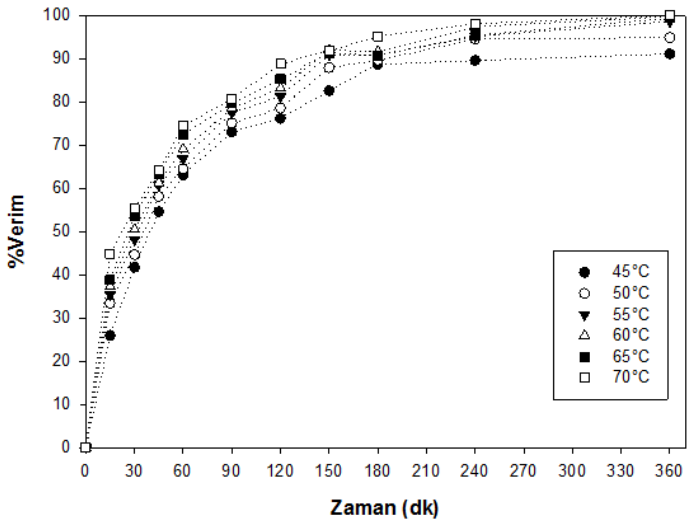
Bu deneyler sonucunda, katı yoğunluğunun 2 olduğu, %50 nin üzerinde verimle çözünmenin gerçekleştiği 50 ml çözeltiler ile deneyler devam ettirilmiştir.



Şekil 4.4 : Katı-sıvı oranı verim sonuçları (1 g toz, 2 M H_2SO_4, 50 °C, 60 dakika, ilave 1 ml HNO_3, 300 rpm).

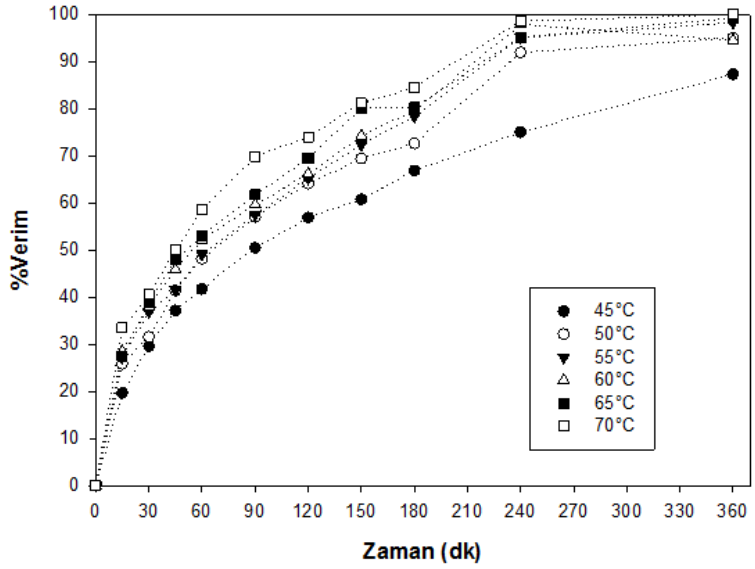
4.1.5 Sıcaklık ve süre deneyleri

Liç kinetiğini belirlemek için süre ve sıcaklık kritik iki parametredir. Burada detaylı deneyler yapılmıştır. 45 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C'lerde testler gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda ayrı ayrı yapılan testlerde, 60. dakikaya kadar 15 dakikada bir, daha sonra da 180. dakikaya kadar 30 dakikada bir 3 ml'lik liç örnekleri alınmıştır. Son olarak da 240. ve 360. dakikalarda aynı şekilde 3 ml'lik çözeltiler alınmıştır. Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de üç metal için ayrı ayrı süre bazlı verim grafikleri çıkarılmıştır. Deneylerde örnek çözeltiler 3 ml çekildiğinden çok hassas ve tam istenen değerde numuneler alımına özel özen gösterilmiştir. Deneyin başlangıcında daha sık, geçen dakikalar bağlı olarak daha seyrek alınan çözeltiler ile yorum yapılmıştır.



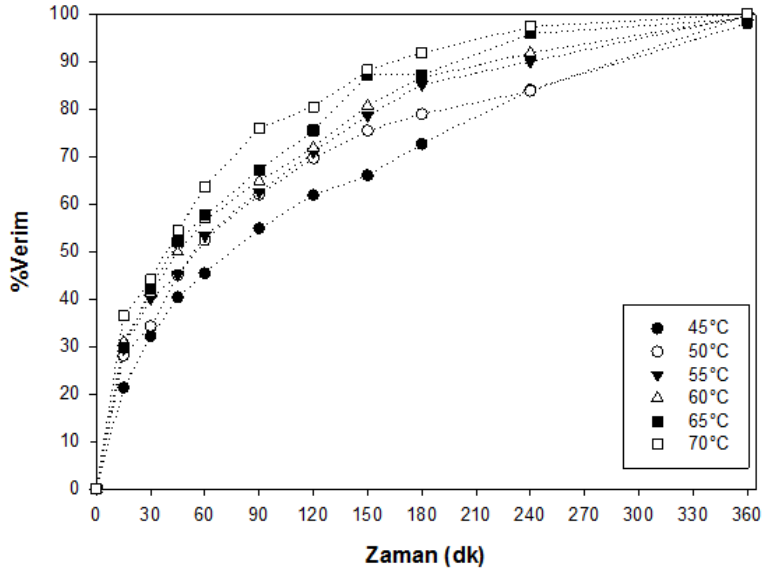
Şekil 4.5 : Demir çözünme verimi (1 g toz, 2 M H_2SO_4, toplam 360 dakika, ilave 1 ml HNO_3, 300 rpm).

Şekil 4.5'te görüleceği gibi, demirin çözünülürlüğü sıcaklık ve zaman ile artmaktadır. İlk 15 dakikada 45 °C'de demirin %26'sı, 70 °C'de ise %45'i çözünmüştür. Sıcaklık, verimi belirleyici unsurların başında gelmektedir. 180. dakikaya kadar artan bir trend gösteren verim, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. 360. dakikadaki verimler incelenecek olursa, 45 °C'deki demir verimi %91'ken, 70 °C'deki verim %100'ü bulmuştur.



Şekil 4.6 : Kobalt çözünme verimi (1 g toz, 2 M H_2SO_4, toplam 360 dakika, ilave 1 ml HNO_3, 300 rpm).

Şekil 4.6'da görüleceği gibi, kobaltın çözünmesi de aynı demirin çözünmesi gibi ilerlemiştir. Kobalt ilk 15 dakikada 45 °C'de %20, 70 °C'de %33 çözünmüştür. Demire göre çözünme daha yavaş başlamıştır. 360. Dakika sonunda ise 45 °C'de %88, 70 °C'de neredeyse %100'e varan çözünme gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7 : Molibden çözünme verimi (1 g toz, 2 M H_2SO_4, toplam 360 dakika, ilave 1 ml HNO_3, 300 rpm).

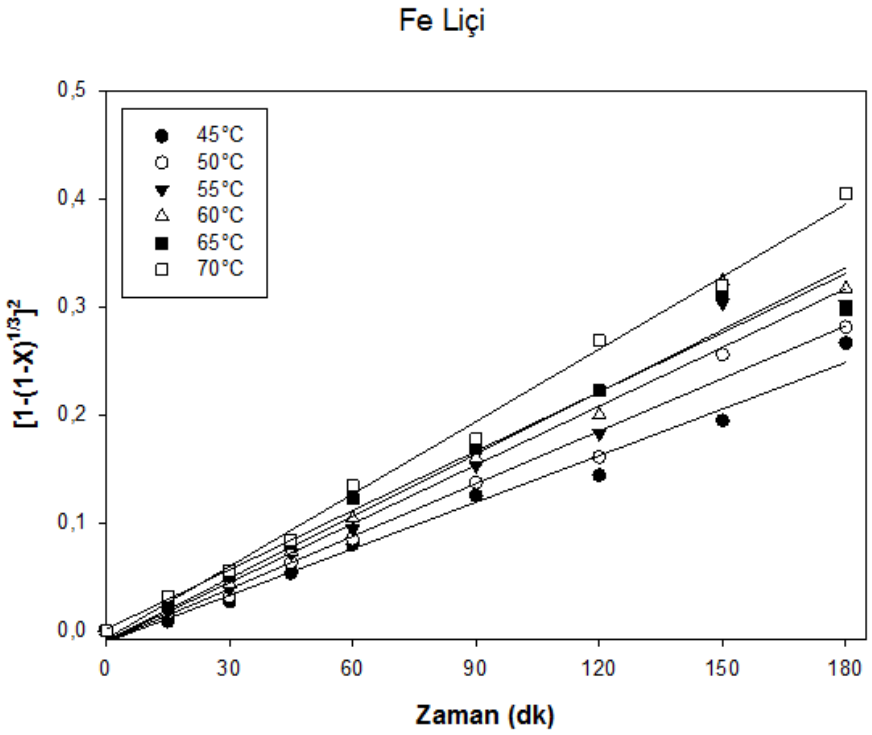
Şekil 4.7'de görülen grafikte ise, ana yapıyı oluşturan molibdenin de diğer iki metale benzer şekilde çözündüğü ve ilk 15 dakikada 45 °C'de %21, 70 °C'de ise %36 çözünme yaşandığı görülmektedir. 360. dakikada yapılan incelemelerde ise 45 °C'de %98, 70 °C'de ise %100 çözünme gerçekleşmiştir. 360. dakika sonunda, düşük ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen çözünme arasındaki fark diğer iki metale oranla daha azdır.

4.2 Liç Kinetiği Deneyleri

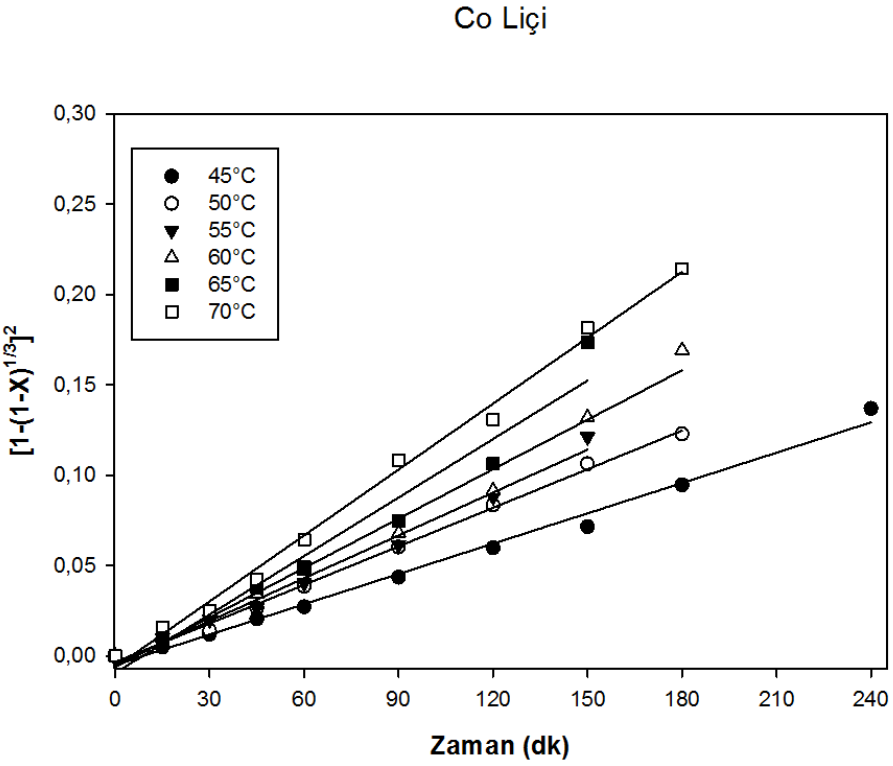
Reaksiyonların kinetik gelişmine bakıldığında, kontrol mekanizmasıyla ilgili bir yorum yapmak güçtür. Ancak deneylerdeki periyot 60. dakikadan sonra arttırılmasına rağmen çözünme hızının aynı oranda artış göstermemesi reaksiyonların difüzyon kontrollü olabileceğini göstermektedir. Bu ayrımı yapabilmek için Jander Üç Boyutlu Modeli'nden yararlanılmıştır.

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da üç metale ait Jander Modeli uygulanışı verilmiştir. Üç reaksiyon için de uygulanan modellerin R^2 değerleri 1'e çok yakındır. Genel olarak

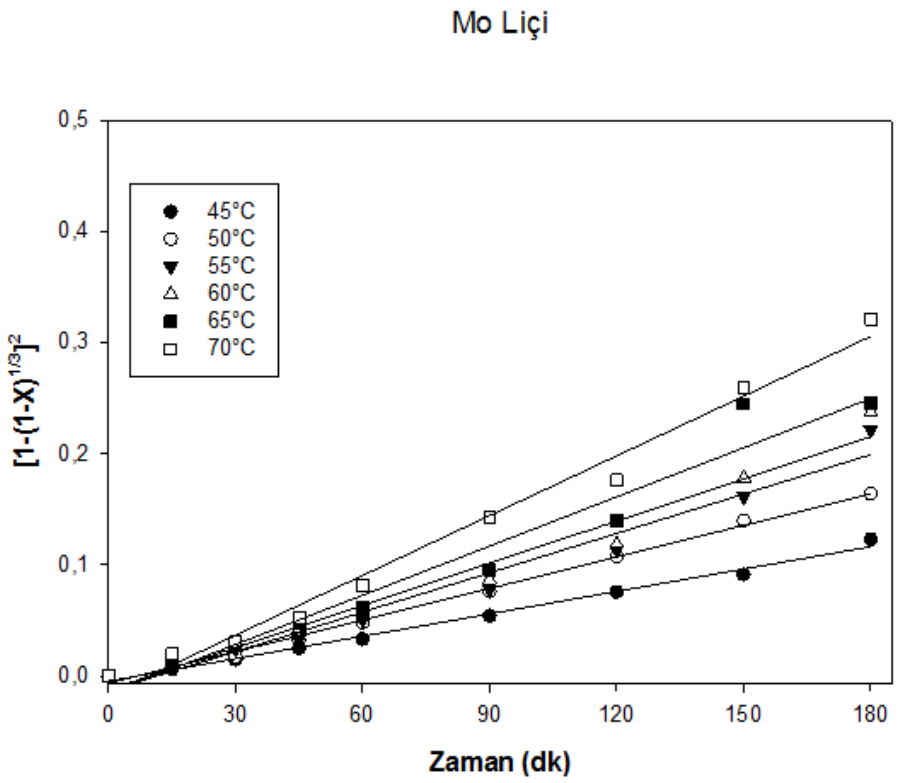
0,98-0,99 olan bu değerlerin minimumu kobalt liçindeki 65 °C'deki 0,96 değeridir. R^2 değerlerinin 1'e yakın oluşu, deneyleri bu modelle açıklanabilir kılmakta ve kontrol mekanizmasının da difüzyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8 : Jander modelinin demir çözünme reaksiyonlarına uygulanışı.



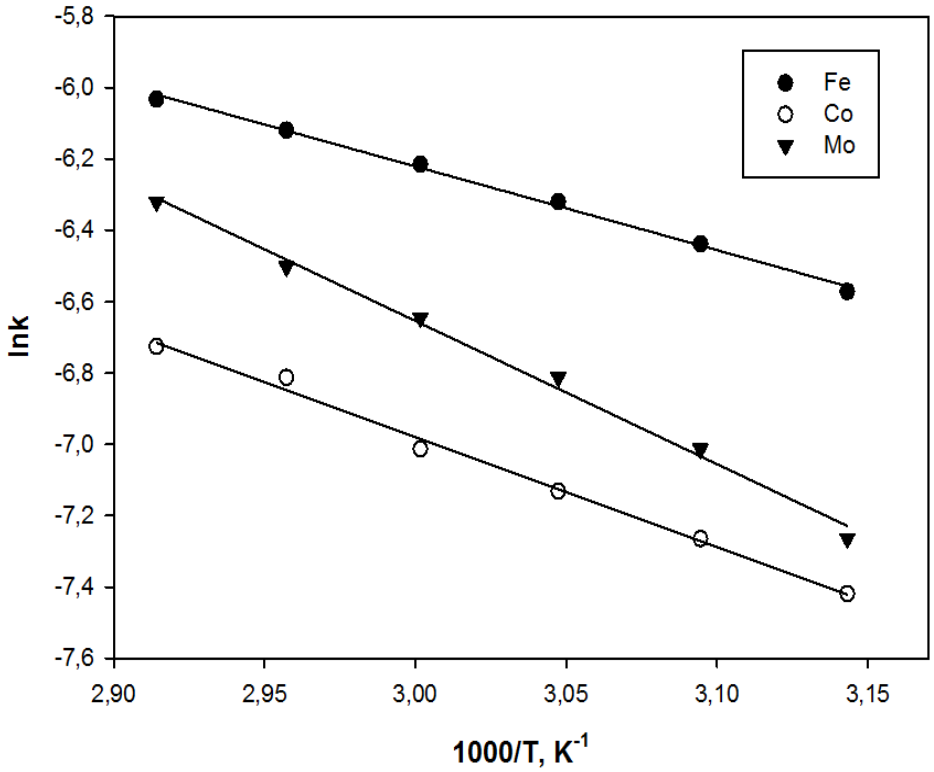
Şekil 4.9 : Jander modelinin kobalt çözünme reaksiyonlarına uygulanışı.



Şekil 4.10 : Jander modelinin molibden çözünme reaksiyonlarına uygulanışı.

Bu modellerin eğimlerinden yararlanılarak hız sabiti olan k değeri, her bir sıcaklık için ayrı ayrı bulunabilir. Demir için k değerleri sıcaklık artışıyla artacak şekilde, 0,0014 ile 0,0024 arasında değerler almaktadır. Kobalt için de sıcaklık artışıyla paralel olarak 0,0006 ile 0,0012 arasında değerler almaktadır. Son olarak molibden için yapılan incelemede de çalışmamızı doğrular nitelikte k değerleri sıcaklık artışıyla beraber artan şekilde, 0,0007 ile 0,0018 değerleri arasında değişkenlik göstermektedir.

Elde edilen verilerden arhenius eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler vasıtasıyla reaksiyonların aktivasyon enerjilerine gidilebilmiştir. Bu eğrilerin eğiminin gaz sabiti yani R değeri ile negatif çarpımı bize aktivasyon enerjisi değerini vermektedir. Şekil 4.11'de üç metalin de arhenius eğrileri gösterilmiştir. Buradaki eğimlerden yararlanarak molibden liçi için aktivasyon enerjisi, 33,36 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Demir ve kobalt için de yapılan hesaplamalarda sırasıyla 19,51 kJ/mol ve 25,62 kJ/mol gibi düşük değerlere ulaşılmıştır. Aktivasyon enerjilerinin düşük bulunmasının yanı sıra şekil 4.3'teki karıştırma hızı grafiğinde 200 devir/dakika'dan 300 devir/dakika'ya geçişte verimin çok keskin bir biçimde artması da reaksiyonun difüzyon kontrollü devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.11 : Arrhenius eğrileri.

4.3 Çöktürme Deneyleri

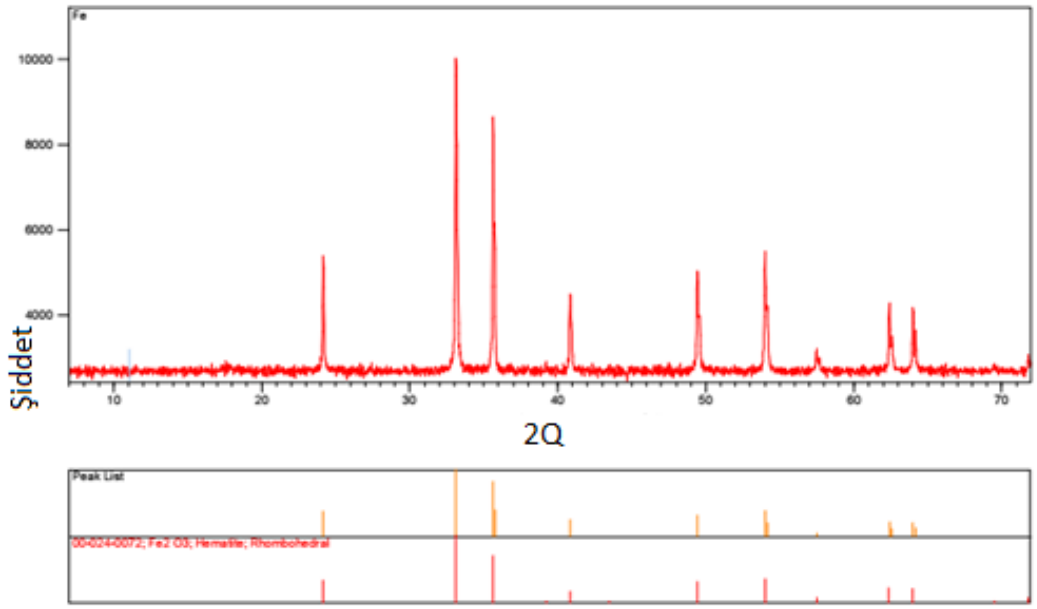
On tekrarlı gerçekleştirilen liç işlemleri sonucu, yaklaşık 500 ml çözeltide, 74 g/l Mo 18 g/l Fe 12g/l Co konsantrasyonlu bir çözelti elde edilmiştir.

İlk olarak gerçekleştirilen deneyde çözelti pH'sı NaOH ilavesiyle 1 e getirilerek çözeltiden 60 dakika boyunca H_2S gazı geçirilmiştir. 60 dakikalık sürenin tercih edilmesi literatürdeki pratiklere dayanmaktadır. H_2S ile çöktürme deneyi sonucunda %98,52 verimle MoS_3 bileşiği elde edilmiştir. Çizelge 4.1'de elde edilen ürünün kimyasal analizi görülmektedir. Kimyasal analizler, çökelelerin kral suyunda çözündürülerek incelenmesiyle elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 : Molibden kazanımı için oluşturulan çökeleğin kimyasal analizi.

Element	%
Mo	49,48
S	48,92
Fe	0,52
Co	0,41

Molibden (III) sülfür çöktürülmesinden sonra çözeltide toplam olarak 17,23 g/l Fe 11,71 g/l Co ve 1,18 g/l Mo kalmıştır. Çözeltiden H_2S geçirildiğinden sonra bütün demir iyonları Fe^{+2} olduğundan demir çöktürme deneylerinden önce çözelti %35'lik H_2O_2 ile muamele edilerek demirin tamamı +3 (Fe^{+3}) değerliğe getirilmiştir. 30 dakika süren bu işlemden sonra çözeltinin pH'sı, NaOH ilavesiyle 3'e getirilerek FeOOH olarak çöktürülmüştür. Demir çöktürme işlemi %99,21 çöktürme verimiyle 45 dakikada tamamlanmıştır. Katı-sıvı ayrımından sonra elde edilen çökelek, fırında 700 °C'de yakılarak ticari değeri olan Fe_2O_3'e (demir kırmızısı) dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünün XRD sonucu şekil 4.12'de gösterilmiştir. Çizelge 4.2'de ise elde edilen demir kırmızısının kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 4.12 : Üretilen Fe_2O_3 XRD analizi.

Çizelge 4.2 : Fe_2O_3 çökeleğinin kimyasal analizi.

Element	%
Fe	71,86
Co	0,18
Mo	0,021

Demir çöktürme işleminden arta kalan çözelti 11,38 g/l kobalt 1,15 g/l Mo 0,13 g/l fe içeriklidir. Bu çözeltiden kobalt'ı çöktürmek için, çözelti 60 °C'ye ısıtıltmış ve pH'sı NaOH ilavesiyle 9'a ayarlanmıştır. Sürekli NaOH ile pH tamponlaması yapılarak

120 dakikalık bir sürede kobalt %98,92 verimle, $Co(OH)_2$ olarak çöktürülmüştür. Elde edilen ürünün kimyasal analizi çizelge 4.3'te verilişti.r

Çizelge 4.3 : Kobalt kazanımı için oluşturulan çökeleğin kimyasal analizi.

Element	%
Co	62,68
Mo	0,62
Fe	0,008

Kobalt çöktürülmesinden sonra pH'sı 9 olan atık çözeltide tüm çöktürmelerden sonra 0,098 g/l Fe 1,02 g/l Mo ve 0,12 g/l Co kalmıştır. Bazik olan bu açık çözelti daha sonraki ürün kazanma işlemlerinde pH ayarlayıcı olarak kullanılması düşünülmüştür.

5. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, toz haldeki ferromolibden alaşımının bileşiminde bulunan üç metalin çözünmesi için uygulanacak optimum parametreler belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum parametrelerden yararlanılarak, liç kinetiği ortaya çıkarılmıştır. Kontrol mekanizması, Jander Modeli uygulanarak, difüzyon olarak ortaya konmuştur. Çözündürülen metaller, kristal olarak, ticari değeri olan MoS_3, Fe_2O_3 ve $Co(OH)_2$ olarak çöktürülmeleri sağlanmıştır.

Kullanılan ferromolibden tozu, XRD ve AAS teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Gerçekleştirilen liç deneylerinde, asit konsantrasyonlarının etkisi, karıştırma hızı, katı sıvı oranı, sıcaklık ve süre etkileri irdelenmiştir.

Çözeltiye eklenecek olan nitrik asit miktarı irdelenmiştir. Artan nitrik asit hacmiyle, çözelti veriminin arttığı görülmüştür. 2 ml ile yapılan deneylerde, demirin %92,96, kobaltın %85,42 ve molibdenin %85,66 oranında çözündüğü tespit edilmiştir. Ancak diğer şartların da incelenebilmesi için bütün metallerin %50'nin üzerinde çözündüğü 1 ml eklemesi ilerleyen deneylerde uygulanmıştır.

Sülfürik asit konsantrasyonları incelenmiş, artan molariteyle beraber çözünme veriminde çok az miktarda artış gerçekleşmesinden dolayı yine tüm metallerin %50 üzerinde çözünme gerçekleştirdiği 2 M ilerleyen deneylerde kullanılmıştır.

Karıştırma hızı incelendiğinde, 200 rpm'de çok az miktarda çözünme gerçekleştiği ancak karıştırma hızı 100 rpm arttırıldığında her metal için keskin bir artışın olduğu görülmüştür. Karıştırma hızının 400 ile 600 rpm olması arasında verim açısından çok az fark vardır. İlerki deneylerde keskin verim artışının olduğu ve her metalin %50 üzerinde verimde çözündüğü 300 rpm'lik karıştıştırma hızı tercih edilmiştir.

Katı-sıvı oranı deneylerinde katı oranı olan 1 g sabit tutularak, çözelti hacmindeki değişimlerle uygun oran tayin edilmiştir. 50 ml ile yapılan deneylerde %50 üzerinde çözünme verimi yakalanmasına rağmen, liç kinetiği ortaya konurken sık periyotlarla numune alınacağı için bir sonraki aşama olan liç kinetiği deneylerinde 100 ml'lik çözeltilerle çalışılmıştır.

Sıcaklık ve süre ile gerçekleştirilen deneylerde altı farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Bunun sonucunda 70 °C'de 360 dakikada gerçekleştirilen deneylerde, üç metalin de neredeyse %100 çözündükleri görülmüştür. Sıcaklık ve süre için çeşitli yorumlar

yapabilmek mümkündür ancak endüstriyel anlamda çok uzun süre ile gerçekleştirilecek liçin enerji kaybını göz ardı etmememek gerekir. 150 dakikada, demir her sıcaklıkta %80 üzeri verimle gerçekleşmekte, kobalt her sıcaklıkta %60 üzeri verimle gerçekleşmekte ve yine molibdenin de her sıcaklık için %65 üzerinde verimle gerçekleşmekte olduğu görülmektedir. Bu sebeple 150 dakikalık deneyler enerji tasarrufu açısından gerçekleştirilebilir. Tabii bu kararı verebilmek için mevcut pazar payı da değerlendirilmesi gereken bir unsurdur.

Liç kinetiğinin ortaya çıkarılmasında Jander Modeli kullanılmış ve başarılı olunmuştur. Molibden liçi için aktivasyon enerjisi, 33,36 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Demir ve kobalt için de yapılan aktivasyon enerjileri sırasıyla 19,51 kJ/mol ve 25,62 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjilerinin üç metalin çözünmesinde de düşük değerlerde bulunması, bu modelin doğruluğunu da ispatlamaktadır.

Bu çözündürülen metallerin çöktürülmesi ise değişik pH değerlerinde ve değişik proseslerle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak molibdenin çöktürülmesi, kip cihazında H_2S gazının, FeS tozundan H_2SO_4 ile tepkimeye sokulmasından elde edilmesiyle başlamıştır. Daha sonra maksimum çözünme şartlarında hazırlanan çözeltiden bu gazın geçirilmesi ve 5 NaOH ilavesiyle, 60 dakikalık deney sonucunda %98,52 verimle MoS_3 elde edilmiştir. Gerçekleşen tüm deneylerde pH'ı kontrol etmek için NaOH kullanılmıştır. Daha sonra 1/8 oranında H_2O_2 kullanılmış ve tüm demir iyonlarının üç değerlikli yapıya geçmesi sağlanmıştır. 5 M NaOH ilavesiyle pH 3'e getirilmiş ve demir, %99,21 verimle FeOOH olarak çöktürülmüştür. 700 °C'de yapılan işlemle Fe_2O_3 formunda ticari değeri olan ürün oluşturulabilmiştir. Son olarak da NaOH ilavesiyle 60 °C'de, pH 9'a getirilerek, %98,92 verimle $Co(OH)_2$ elde edilmiştir.

Çöktürme deneylerinin ardından AAS ve XRD cihazları kullanılarak çöktürme verimi ve çökeltinin faz tayinleri gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Güven, G.** (2010). *Metalotermik yöntemle ferromolibden üretimindeki parametrelerin optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

[2] **Bor, F. Y.** (1989). *Ekstraktif metalurji prensipleri* (Kısım II), Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, Türkiye.

[3] **Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.** *Üretim metalurjisi* [PowerPoint slaytları]. Alındığı adres: http://www.yebenkli.com/dosyalar/ders_notlari/mvmmg/2_uretim_metalurjisi.pdf

[4] **İlhan S.** (2010). *Povellitin okzalik asitli çözeltilerde liç kinetiği* (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

[5] **Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.** *Isıl işlem* [PowerPoint slaytları]. Erişim adresi http://www.yildiz.edu.tr/~ergunk/isil-yansilar.html

[6] **Okudan, M., D.** (2009). *Kobalt ve molibden içeren kullanılmış hidrodesülfirizasyon (HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulanması* (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Isparta.

[7] **Gasik, M.** (2013). *Handbook of ferroalloys theory and technology* (chapter 12 pp 387-396), Elsevier Press, Waltham, USA.

[8] **Okyay, V.** (2012). *Türkiye'nin son gözdesi molibden.* Erişim tarihi 22.01.2016, erişim adresi http://www.madencilik-turkiye.com/haberler/haberdetay/397

[9] **Url-1** <http://www.mta.gov.tr > erişim tarihi 22.01.2016.

[10] **Url-2** <http://www.minerals.usgs.gov> erişim tarihi 23.01.2016

[11] **Url-3** <http://www.imoa.info> erişim tarihi 23.01.2016.

[12] **Fichte, R., Habashi, F., Hall, F. W.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy III* (pp 404-417), Wiley VCH, Weinheim, Germany.

[13] **Riss, M., Khodorovsky, Y.** (1967). *Prodaction of ferroalloys*, MIR publishers, Moscow, Russia.

[14] **Url-4** < http://www.kennecott.com> erişim tarihi 03.02.2016.

[15] **Url-5** < http://www.netl.doe.gov> erişim tarihi 03.02.2016.

[16] **Okudan, M., D.** (2009). *Kobalt ve molibden içeren hidrodesülfirizasyon (HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulaması* (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Isparta.

[17] **Url-6** < http://www.otomasyondergisi.com.tr> erişim tarihi 07.02.2016.

[18] **Atatürk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.** *Metalurji ve malzemeye giriş* [PowerPoint slaytları]. Erişim adresi http://www.yebenkli.com/index.php/metalurji-ve-malzeme-muehendisligine-giris-ders-notlar

[19] **Kökeş, H.** (2013). *Oksitli bakır cevherlerinden hidrometalurjik yöntemle bakır sülfat kristalleri üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

[20] **Ercenk, G.** (2008). *Mekanik olarak aktive edilen alunitin sulfurik asit çözeltisinde liç kinetiği* (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Sakarya.

[21] **Aktaş, E.** (2008). *Malahit minarelinin amonyum nitrat çözeltileri ile liç edilmesi ve liçing kinetiğinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Malatya.

[22] **Habashi, F.** (1986). *Hidrometalurji* (Mehmet Canbazoğlu çev.). Ankara: MTA Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi.

[23] **Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.** *Metalurjik proseslerin kinetiği* [PowerPoint slaytları]. Erişim adresi http:// http://www.kenyil.sakarya.edu.tr

[24] **Huang, P., G., Y., Lu, C., Sheu, T., W.** (2003). *Numerical Simulation of diffusion-controlled solid-state reactions in spherical particles.* Erişim tarihi 13.03.2016, erişim adresi http://www.sciencedirect.com

[25] **Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Bölümü.** *Kimyasal Kinetik* [PowerPoint slaytları]. Erişim adresi http:// http://www.kisi.deu.edu.tr

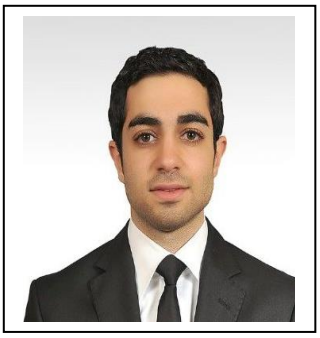
[26] **Saçak, M.** (1993). *Kimyasal Kinetik (s. 115-130).* Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara Üniversitesi, Ankara.

[27] **Güzelgin, A.** (2010). *Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Malatya.

[28] **Solak, Ö.** (2006). *Investigation of Ni and Co recovery from leach solutions by solid ion exchange resins* (Yüksek Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, İzmir.

[29] **Bingöl, D., Canbazoğlu, M.** (2003). *Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid* (volume 72 pp. 159-165). Hydrometallurgy.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **:** Aras Kartun

Doğum Tarihi ve Yeri **:** 01.01.1991/ İstanbul

E-posta **:** araskartun@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2009-2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.