

METALİK BAKIRIN NİTRİK ASİTTE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Dissolution of Metallic Copper in Nitric Acid Solutions

Mehmet Rıza ALTIOKKA*

Zakir POYRAZ**

ÖZET

Bu çalışmada, metalik bakırın seyreltik ve derişik nitrik asit çözeltilerindeki çözümler kinetiğı kesikli reaktör koşullarında incelendi. Çözümme hızının “Küçülen Partikül ve Tepkime Basmağı Kontrollü” olduğı gösterildi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler, tepkime hızı sabitinin seyreltik çözeltilerde,

$$k = \exp(9,94-7250/T) \text{ m/s}$$

ve derişik çözeltilerde

$$k = \exp(4,07-4700/T) \text{ m/s}$$

şeklinde verilebileceğini gösterdi. Burada T Kelvin olarak mutlak sıcaklıktır.

ABSTRACT

Dissolution kinetics of metallic copper in concentrated and diluted nitric acid solutions was investigated in a batch reactor. It was observed that dissolution rate follows the “Shrinking Particles, Chemical Reaction Controls” model. The experimental results obtained at different temperatures shows that the reaction rate constant; in dilute and concentrated solutions, can be given in the form of

$$k = \exp(9,94-7250/T) \text{ m/s}$$

and

$$k = \exp(4,07-4700/T) \text{ m/s}$$

respectively. Where T is absolute temperature in Kelvin.

Anahtar Kelimeler : Nitrik asit, Bakır, Kinetik, Çözümme

Key Words : Nitric acid, Copper, Kinetics, Dissolution

*Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi,

Kimya Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR

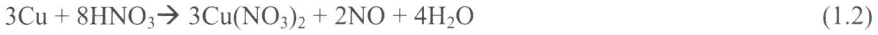
** Anadolu Üniversitesi, Bilecik Meslek Yüksek Okulu, BİLECİK

1. GİRİŞ

Sanayide ve tarımda birçok kullanım alanı bulan bakır nitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, genellikle metalik bakırın nitrik asitte çözünmesiyle elde edilir. Nitrik asit, derişik ve seyreltik olmak üzere bakıra iki şekilde etki eder. Derişik çözeltilerde



şeklinde yürüyen tepkime, seyreltik çözeltilerde



şeklinde gerçekleşir (Erdik ve Sarıkaya, 1985).

Bakır nitrat üretiminde, her iki tepkimeye ait hız ifadesinin bulunması önemli bir basamaktır.

Bu çalışmanın amacı, heterojen fazda yürüyen bu tepkimelere ait hız ifadesini ve onun sıcaklıkla değişimini belirlemektir.

2. TEPKİME HIZI MODELLERİ

Bir katı ile bir akışkan arasında yürüyen tepkimeler genel olarak



şeklinde gösterilirler. Katı fazda meydana gelen değişmeler göz önünde tutularak tepkime modelleri geliştirilmiştir. Tepkime ilerledikçe katı hacimde bir küçülmenin olmadığı ve buna karşılık sağlam yapıda bir kül tabakası veya yüzeye sıkıca bağlı bir ürün tabakasının oluştuğu tepkimelerde “Sabit Hacimli Partikül ve Küçülen Çekirdek” modelinin uygulanabileceği gösterilmiştir. Tepkimenin ilerlemesiyle partikülün küçüldüğü ve tepkime tamamlandığında katı fazın tamamen çözünüp yok olduğu dönüşümleri açıklamak için ise “Küçülen Partikül” modeli önerilmiştir (Yagi ve diğerleri, 1955; Levensiel, 1972).

“Sabit Hacimli Partikül ve Küçülen Çekirdek” modelinde kinetik ifade, tepkimenin hangi basamak tarafından kontrol edildiğine bağlıdır. Akışkan film, kül tabakası ve kimyasal reaksiyon kontrollü durumlarda dönüşüm-zaman ilişkileri sırasıyla

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (2.1)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.2)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.3)$$

şeklinde verilir. “Küçülen Partikül” modelinde ise kül tabakası mevcut değildir ve kimyasal reaksiyon kontrollü dönüşüm ifadesi eşitlik (2.3) ile aynıdır. Akışkan film difüzyonunun toplam dönüşümü kontrol ettiği durumda, Stokes rejimi koşullarında, dönüşüm-zaman ilişkisi

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilir (Levenspiel, 1972; Ranz ve Marshall, 1952).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneylerde katı faz olarak % 99,9 saflıkta bakır bilya, akışkan faz olarak 4 ve 6 M derişimlerde Merck kalitesinde nitrik asit çözeltileri kullanıldı. İstenilen derişimde 100 ml asit çözeltisi ceketli, kesikli bir reaktöre konuldu. Sıcaklığı istenilen değerde sabitlenmiş bir termostatdan alınan su reaktör ceketinden geçirilerek çözelti arzu edilen sıcaklıkta dengeye getirildi. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra kütlesi bilinen bakır bilya asit çözeltisine bırakıldı ve bu an zaman başlangıcı olarak tespit edildi. Çözelti manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılırken reaktör bir geri soğutucu ile irtibatlandırıldı. Böylece çözeltinin buharlaşması önlenerek olası derişim değışmelerinin önüne geçilmiş olundu.

Önceden belirlenen zaman aralıklarında reaktörden bilinen hacimde örnekler alınarak müreksit indikatörü yanında 0,01M EDTA çözeltisi ile titre edildi. Böylece çözünerek çözeltiliye geçen bakır miktarı tayin edildi. Başlangıçtaki bakır bilya kütlesi m_0 ve çözeltiliye geçen bakır miktarı m ise dönüşüm, $X_B=m/m_0$ olarak belirlendi. Bakırın çözünmesine karşılık harcanan nitrik asit miktarı, çözeltideki asit miktarı yanında ihmal edilecek kadar küçüktür. Bu nedenle çözeltideki asit derişimi sabit kabul edildi.

4. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

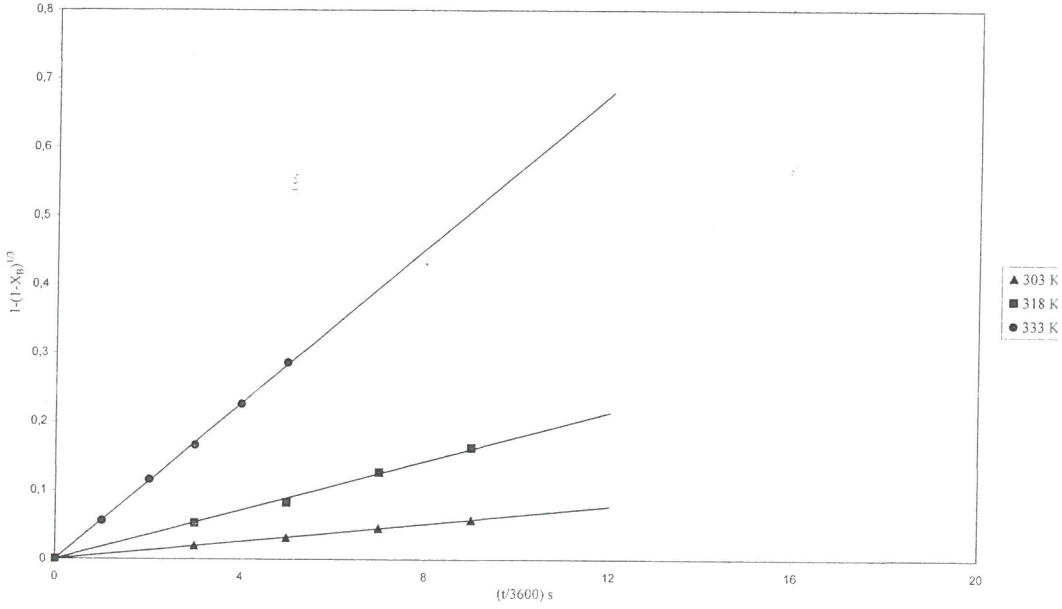
Tepkime çözeltilisinden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin analizinden dönüşümler hesaplandı. Bulunan dönüşüm değerleri kısım 2' de verilen eşitliklere uyarlandı. Deneysel verilerin, en iyi, Eşitlik (2.3) tarafından doğrulandığı belirlendi. Yani bakırın nitrik asitte çözünme kinetiğinin, 303 ve 333 K sıcaklık aralığında, “Küçülen Partikül ve Kimyasal Tepkime Kontrollü” modele uyduğu gösterilmiş oldu. Eşitlik (2.3) ün sağ tarafı zamana karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi $(1/\tau)$ olan ve orjinden geçen bir doğru elde edilir. Çeşitli asit derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrular şekil (4.1) ve şekil (4.2) de görülmektedir. Bu doğruların eğiminden τ değerleri bulundu. “Küçülen Partikül ve Tepkime Basamağı Kontrollü” modele göre,

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_A} \quad (4.1)$$

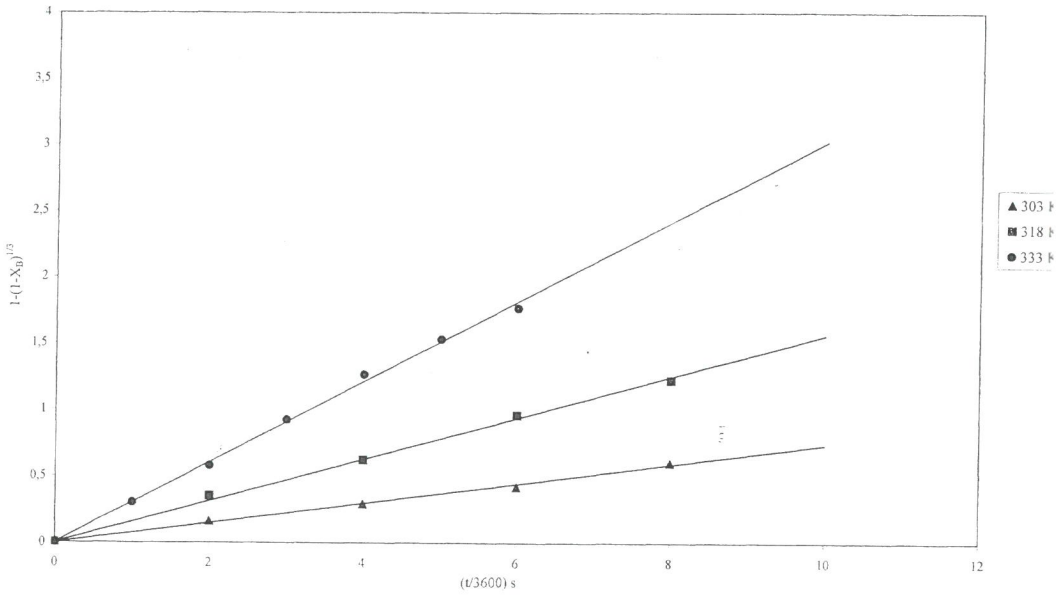
ifadesi yazılır (Levenspiel, 1971). Tepkime (1.1) ve Tepkime (1.2) de görüldü gibi, derişik ve seyreltik nitrik asit çözeltilerinde bakırın çözünmesine ilişkin b değerleri sırasıyla $1/4$ ve $3/8$ dir. Bakır için $\rho_B=140318 \text{ mol/m}^3$ dür. (Perry, 1973). Bilyanın başlangıç yarıçapı ise her deney için

$$R_0 = \left(\frac{3m_0}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

eşitliği ile hesaplandı.



Şekil 4.1 4 M HNO_3 Çözeltisi için Eşitlik 2.3 grafiği



Şekil 4.2 6 M HNO_3 Çözeltisi için Eşitlik 2.3 grafiği

Bilinen bu değerler yardımıyla k_s değerleri, 4 ve 6 M HNO_3 çözeltileri için farklı sıcaklıklarda, Eşitlik (4,1) den hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge (4.1) de görülmektedir.

Çizelge 4.1 k_s değerlerinin Sıcaklıkta Değişimi :

4M HNO_3	Sıcaklık, K	303	318	333
Çözeltisi	$k_s \times 10^7, \text{m/s}$	8,97	24,97	79,40
6M HNO_3	Sıcaklık, K	303	318	333
Çözeltisi	$k_s \times 10^5, \text{m/s}$	1,03	2,19	4,24

4.1 Tepkime Hız Sabitinin Sıcaklıkta Değişimi

Tepkime hız sabitinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği ile verilir.

$$k_s = Ae^{-E/RT} \quad (4.3)$$

Arrhenius eşitliği logaritmik formda

$$\ln k = \ln A - E/R (1/T) \quad (4.4)$$

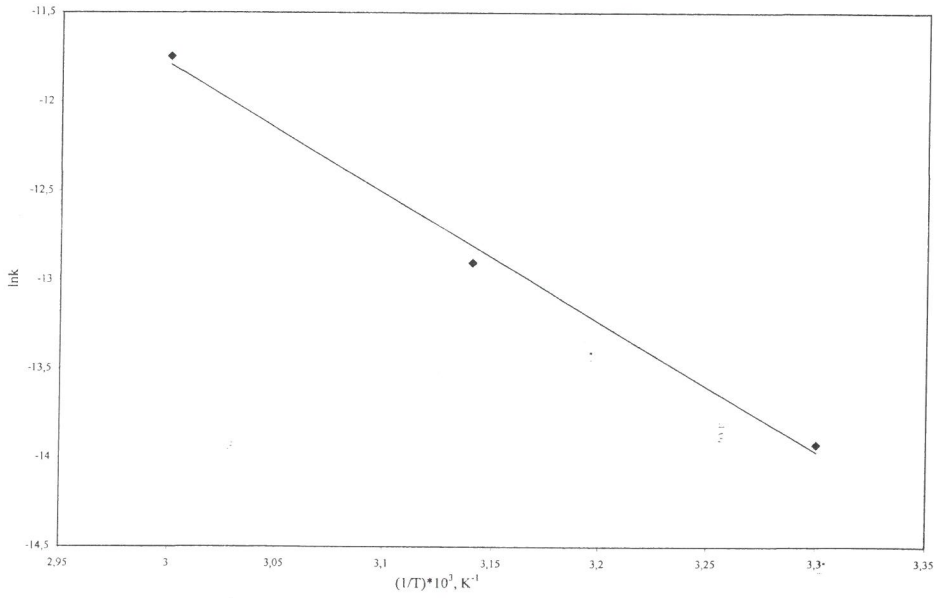
şeklinde yazılır. $1/T$ değerlerine karşılık $\ln k$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $-(E/R)$ olan bir doğrunun ele geçeceği Eşitlik (4.4) den anlaşılmaktadır. Çizelge 4.1 deki değerler kullanılarak elde edilen doğrular, 4 ve 6 M HNO_3 çözeltileri için, Şekil (4.3) ve (4.4) de görülmektedir. Bu doğruların eğim ve kesimlerinden, frekans faktörü A ve aktivasyon enerjisi E hesaplandı. Bulunan değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konularak, 4 M HNO_3 çözeltisi için k_s sabitinin

$$k_s = \exp(9,94 - 7250/T) \text{ m/s}$$

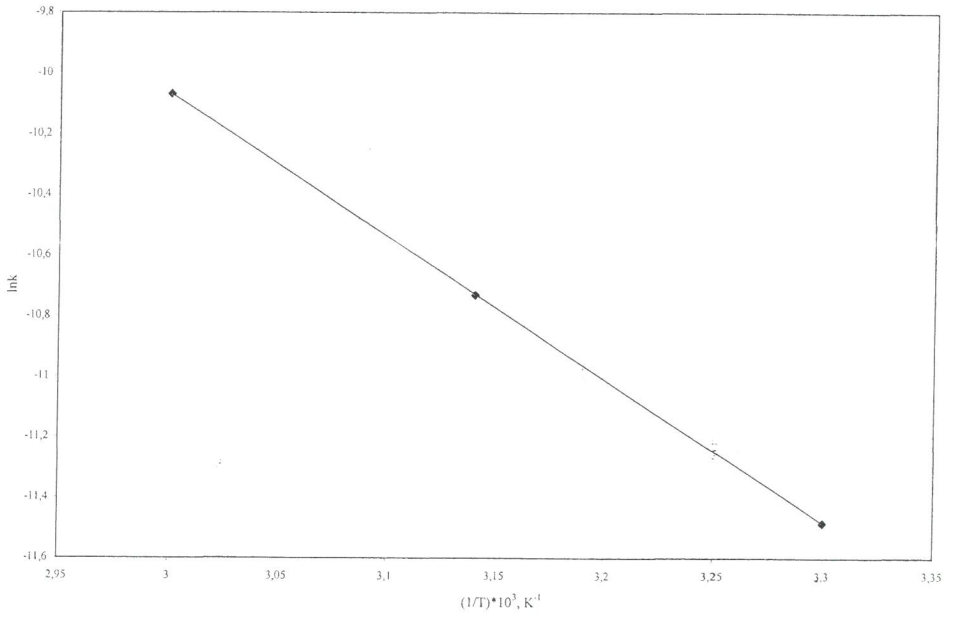
ve 6M HNO_3 çözeltisi için ise,

$$k_s = \exp(4,07 - 4700/T) \text{ m/s}$$

şeklinde verilebileceği hesaplandı. Burada T Kelvin olarak mutlaka sıcaklıktır.



Şekil 4.3 4 M HNO₃ çözeltisi için Eşitlik 4.4 grafiği



Şekil 4.4 6 M HNO₃ çözeltisi için Eşitlik 4.4 grafiği

5. SONUÇ

Metalik bakırın derişik ve seyreltik HNO₃ çözeltilerinde “Küçülen Partikül ve Kimyasal Tepkime Kontrolü” modele uygun olarak çözüldüğü gösterildi. Çözüm hız sabitinin sıcaklıkla değişiminin seyreltik çözeltiler için,

$$k_s = \exp(9,94 - 7250/T) \text{ m/s}$$

ve derişik çözeltiler için

$$k_s = \exp(4,07 - 4700/T) \text{ m/s}$$

şeklinde verilebileceği hesaplandı. Burada T Kelvin olarak mutlak sıcaklıktır.

SEMBOLLER

A : Frekans faktörü, ms⁻¹

C_A : Nitrik asit derişimi, mol m⁻³

E : Aktivasyon enerjisi, J mol⁻¹

K_S : Yüzeysel tepkime hız sabiti, ms⁻¹

R : Gaz sabiti, 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

R_O : Bakırın bilyanın başlangıç yarıçapı, m

T : Mutlak sıcaklık, K

t : Tepkime süresi, s

τ : Tepkimenin tamamlama süresi, s

X_B : Bakırın dönüşüm kesri

ρ_B : Bakırın molar yoğunluğu, mol m⁻³

ρ : Yoğunluk, kg m⁻³

KAYNAKLAR

Erdik E., Sarıkaya, Y.; 1991 “Temel Üniversite Kimyası” Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd. Şti. Ankara.

Levenspiel O., 1972 “Chemical Reaction Engineering” John Wiley and Sons, New York.

Perry R.H., 1973 “Chemical Engineers Handbook” Mc Crow Hill, Tokyo.

Ranz W.E., Marshall, W.R., 1952 “Jr. Chem. Eng. Prog.” 48,141-146.

Yagi S., ve Diğerleri, 1955 “Rate Coefficient of Gassification for Coke Particles in a Fluidized Bed” Chem. Enf (Japon) 19, 401-411.