

**PİRİT MİNERALİNİN ASİDİK ORTAMDA $Fe_2(SO_4)_3$
ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ ÜZERİNE
ULTRASES ENERJİSİNİN ETKİSİ**

Abdusselam KURTBAŞ¹,
T. Hatice DOĞAN², Taner TEKİN³

ÖZET : *Ultrases enerjisi katı/sıvı reaksiyonların hızlarını etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada, Pirit mineralinin asidik ortamda $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerine ultrases enerjisinin etkisi incelenmiştir. Denemelerde, tane boyutu ve çözelti konsantrasyonu sabit tutularak değişik sıcaklıklarda ultrases enerjisinin çözünme üzerine olan etkisi incelenmiş ve tüm denemeler ultrases enerjisi kullanılmadan tekrar edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre; ultrases enerjisinin dönüşüm kesrini ultrases kullanılmadan yapılan denemelere göre ortalama olarak % 30 oranında artırdığı görülmüştür.*

ANAHTAR KELİMELER : *Ultrases, Pirit minerali, Çözünürlük*

**EFFECT OF ULTRASOUND ON THE DISSOLUTION OF
PYRITE MINES IN ACIDIC AND $Fe_2(SO_4)_3$ SOLUTIONS**

ABSTRACT : *Ultrasound is known to enhance solid/liquid reactions. This paper deals with the investigation of the effect of ultrasonic energy on the dissolution of Pyrite mines in acidic solution of $Fe_2(SO_4)_3$. At the experimental runs, the effect of ultrasound on the dissolution rate at various temperatures has been investigated, while keeping the particle size and solution concentration constant. The same experimental runs without using ultrasound have been repeated and the results were compared. According to these results, it has been observed that the ultrasound increased approximately 30 % conversion fraction compared to the other experimental results without using ultrasound.*

KEYWORDS : *Ultrasound, Pyrite mines, Dissolution*

^{1,2,3} Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Müh Bölümü,
ERZURUM

I. GİRİŞ

Ultrases enerjisi; biyolojik ve organik reaksiyonlarda oldukça fazla kullanılmasına rağmen[1] anorganik reaksiyonlarda kullanımı azdır. Son yıllarda anorganik reaksiyonlar üzerine ultrases enerjisinin etkisinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmakta[2-3] ve özellikle liç işlemlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Liç, sıvı ve katı fazlar arasında bileşenlerin değişimine bağlı olan bir prosestir. Difüzyon hızı, liç edilecek bileşenin difüzyon tabakasındaki konsantrasyonu ve yığın konsantrasyonu arasındaki farka bağlıdır. Liçing işlemi esnasında kuvvetli hareketlilik difüzyon tabaka kalınlığını azaltır ve liçing hızını artırır. Ultrasonik titreşimler, difüzyon tabakası kalınlığının azalmasına ve difüzyon hızının artmasına sebep olmaktadır.

A. Slaczka[4], Galmei cevherinden çinkonun amonyak liçi üzerine ultrases enerjisinin etkisini incelemiştir. Bu çalışmada Slaczka, galmei cevherini değişik sıcaklıklarda bir ultrases enerjisi kullanılarak bir de ultrases enerjisi kullanılmadan amonyakla liç işlemine tabi tutmuş ve sonuç olarak liç zamanının normal koşullarda yapılanı kıyasla ultrases enerjisi kullanıldığında bir hayli

düşüğünü görmüştür. Örneğin, normal koşullarda 30 °C ve 30 dk'da cevher içerisindeki çinkonun % 83.7 si liç edilirken, aynı sıcaklık ve zamanda ultrases enerjisi kullanıldığında bu oran % 99' a ulaşmıştır.

Canovalov tarafından yapılan bir çalışmada [5] ultrases enerjisinin mikrokapiler proseslere etkisi incelenmiş ve 23.9 kHz frekansa 1-2 W/cm² yoğunluğundaki ultrases enerjisinin kapiler içerisine nüfus eden yağın hızını bir hayli yükselttiği gözlenmiş ve sürtünmesiz poroz maddelerin yağ emdirme zamanı %15-20 oranında azalmıştır.

Orlov ve arkadaşları, ultrases enerjisini sülfürik asitteki bakır cevherlerinden bakır liçi için kullanarak ultrases enerjisinin liç hızında pozitif bir etkiye sahip olduğunu buldular [6]. Khavskii ve arkadaşları Ultrasese enerjisini wolfram liç prosesi için kullanmışlar ve ultrasonik titreşimlerin taneciklerin yüzeylerinde katı reaksiyon ürünlerinin oluştuğu filmi yok ettiğini ve böylece yeni reaktanla temasa geçmelerine kolaylık sağladığını belirtmektedirler [7].

K. Swamy ve arkadaşları, nikelin lateric nikel cevherinden aspergillus niger ile mikrobiyal liçine ultrases enerjisinin

etkisini incelediler [8]. Bu çalışmada, nikelin ultrases enerjisi ile mikrobiyal liç işlemi sıradan asit liçişlemleri ile kıyaslandığında nikelin liç verimi %70'lerden % 80'in üzerine çıkarıldığı görülmüştür.

Tekin [9] ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, fosfat cevherinin asidik ortamda çözünürlüğü üzerine ultrases enerjisinin etkisi incelenmiş, bu çalışmaya göre ultrases enerjisi reaksiyonun hızını artırdığı ve reaksiyon hızının kimyasal kontrollü ve H⁺ konsantrasyonuna göre 1.mertebeden olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 16 kJ/mol olarak hesaplanmış ve ultrases enerjisi reaksiyonun aktivasyon enerjisine etki etmediği fakat Arrhenius eşitliğindeki "A" faktörünü artırdığı görülmüştür.

Pirit mineralinin çözünürlüğü üzerine çeşitli araştırmacılar tarafından bir çok çalışmalar yapılmıştır. Bayrakçeken ve ark.[10], sulu ortamda piritin klor ile çözündürülme kinetiğini incelemişler ve reaksiyonun hız kontrol eden basamaklarının 13-35 °C aralığında kimyasal kontrollü, 40-60 °C aralığında ise difüzyon kontrollü olduğunu bulmuşlardır. Papangelakis ve ark. [11], 5-20 atm basınç aralığında ve 140-180 °C sıcaklık aralığında piritin basınç oksidasyonunu deneysel olarak çalışmışlar ve reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu bulmuşlardır.

Kadıoğlu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada[12], piritin nitrik asit özelteleri içerisindeki yükseltgenme kinetiği incelenmiş ve sıcaklık ve nitrik asit konsantrasyonunun artması ve piritin tane boyutunun azalması ile reaksiyon hızının arttığı görülmüştür.

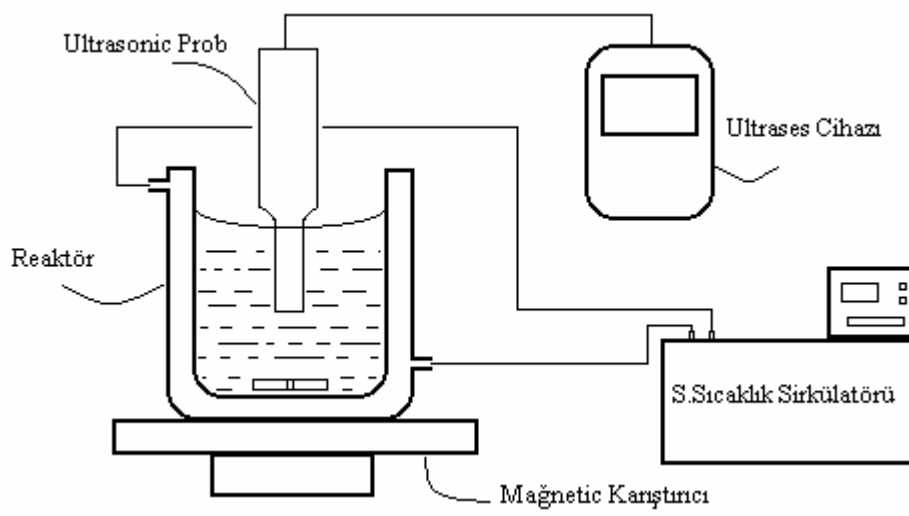
Bu çalışmada; çözünme reaksiyonu oldukça yavaş olan pirit mineralinin asidik ortamdaki özünürlüđu üzerine; reaksiyonu hızlandıran sıcaklık parametresi ile ultrases enerjisinin etkisi mukayese edilerek incelenmiştir.

II. DENEYSEL KISIM

Deneylerde kullanılan pirit minerali Artvin-Murgul bakır işletmelerindeki damar bölgesinden temin edilmiştir. Mineralin elementel analizleri volumetrik (komplezometrik ve manganometrik) ve gravimetrik yöntemlerle yapılmış[13] ve analiz sonucunda ham mineral içerisinde Fe %46,35 , S %47,52 ve FeS₂ %88,98 olarak tesbit edilmiştir. Çözünme işlemlerinde; -50+70 mesh tane apı, 0,75 M H₂SO₄, 0,75 M Fe₂(SO₄)₃ özelti konsantrasyonu ve % 50 ultrases enerjisi amplitüt hızı sabit tutularak, reaksiyon sıcaklığı 50, 60, 70 ve 80 °C olarak değiştirilerek denemeler ultrasesli ve ultrasessiz

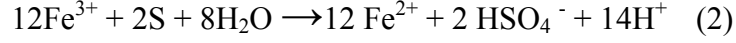
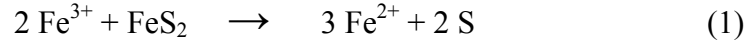
olarak tekrar edilmiştir. Ultrases enerjisinin kullanıldığı denemelerde 400 W ve 20 kHz'lik Cole Palmer, Ultrasonic Homogenizer marka ve 1cm çapındaki proba sahip ultrases cihazı kullanılmıştır.

Çözme işlemi, 400 ml hacmindeki çift cidarlı bir reaktörde yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, reaktöre bağlanan sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sabit tutulmuştur. Çözme işlemi esnasında, ultrases enerjisinin etkisiyle taneciklerin reaktör dibine çökmesini engellemek amacıyla tüm denemelerde karıştırma işlemi bir mağnetik karıştırıcı ile 700 rpm olarak sabit tutulmuştur. Çözme işleminin yapıldığı düzenek Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çözme işleminin yapıldığı deney düzeneği

Reaktöre önce çalışma konsantrasyonunda 400 ml 0,75 M H_2SO_4 , 0,75 M $Fe_2(SO_4)_3$ karışımı konulmuş ve reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduktan sonra 1 g Pirit minerali konularak reaksiyon başlatılmıştır. Daha sonra değişik sürelerde reaktörden numune alınarak Fe^{3+} tayini sülfosalisilik asit indikatörü ile volumetrik olarak, Fe^{2+} tayini ise, manganometrik metod ile yapılmıştır. Bütün çözüldürme işlemleri aynı şartlar altında ultrases enerjisi verilerek tekrar edilmiştir. Denemede meydana gelen çözüme reaksiyonları aşağıda verilmiştir :



Net reaksiyon :



Çözünme için,(3) nolu net reaksiyon, 1 ve 2 nolu reaksiyonlardan görülebileceği gibi 2 adımda meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar seri reaksiyonlardır ve her birinin diğerinden bağımsız dönüşümü vardır. Reaksiyon için toplam dönüşüm değeri her iki reaksiyon için mol denklikleri yazılarak hesaplanmıştır.

III. DENEYSEL SONUÇLAR

Pirit mineralinin asidik ortamda $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltilerinde, değişik sıcaklıklardaki çözünürlüğü üzerine ultrases enerjisinin etkisini incelemek için yapılan bu çalışmada; 0,75 M H_2SO_4 , 0,75 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, -50+70 mesh tane çapı ve % 50 ultrases enerjisi amplitüt hızı kullanılarak, değişik sıcaklıklarda denemeler önce ultarses enerjisi kullanılarak, daha sonra da ultrases enerjisi kullanılmadan tekrar

edilerek yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 1 'de verilmiştir.

Tablo 1. incelendiğinde; ultrases enerjisinin çözünme işlemini oldukça fazla hızlandırdığı açıkça gözükmektedir. Ultrases enerjisi kullanılmadan 80 °C 'de yapılan denemede 180 dakikada % 29.56' lık bir dönüşüm değerine ulaşılırken, ultrases enerjisi kullanıldığında bu değere 120 dakikada ulaşılmakta ve reaksiyon süresi 1 saat kısalmaktadır. Yine bu dönüşüm değerine, ultrases enerjisi kullanılan daha düşük sıcaklıktaki (70 °C) denemede ulaşmak mümkün olmuştur.

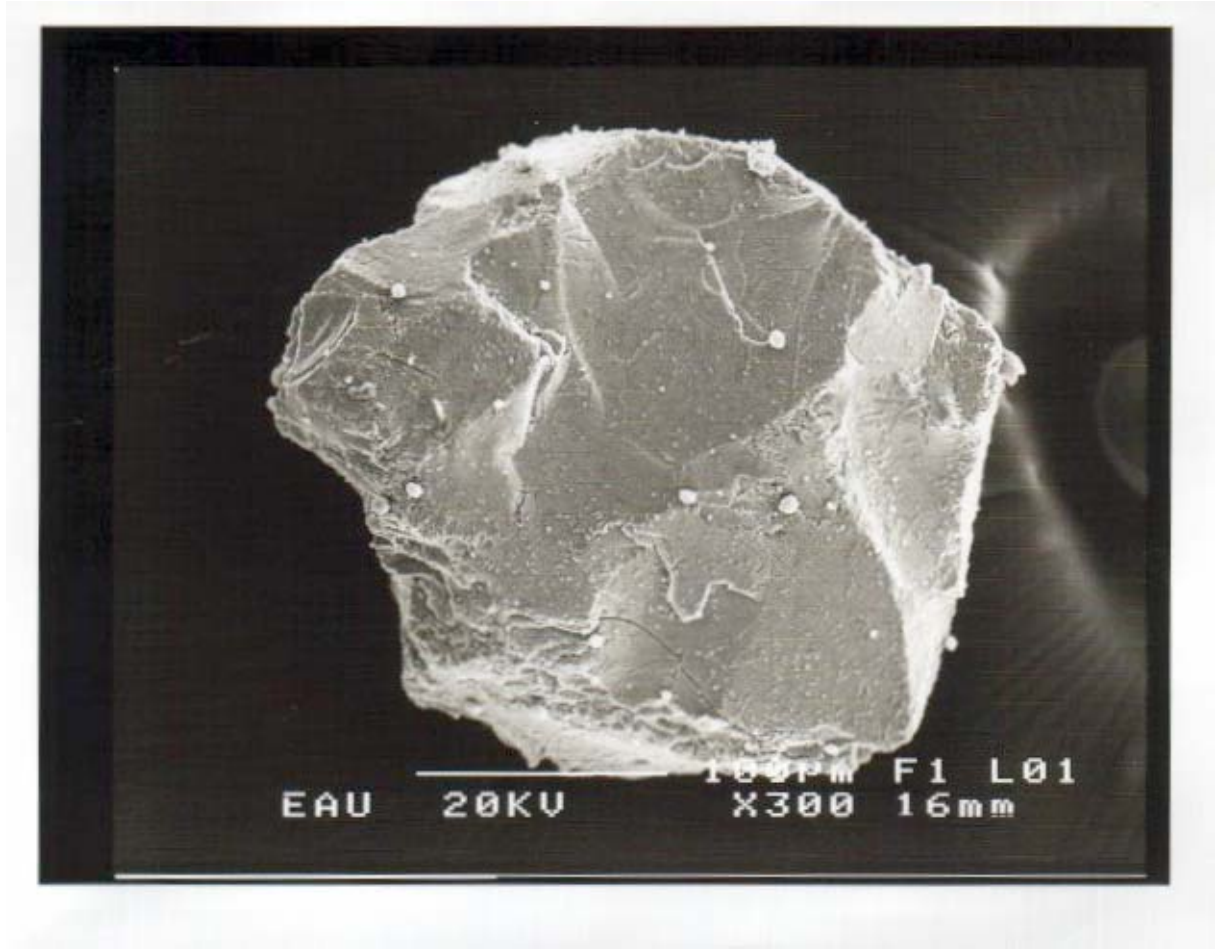
Tablo 1. Pirit mineralinin asidik ortamda $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltilerinde, değişik sıcaklıklardaki % çözünürlük değerleri

Zaman (dk)	% FeS ₂ (ultrases enerjili denemeler)				% FeS ₂ (ultrases enerjisiz denemeler)			
	Sıcaklık (°C)				Sıcaklık (°C)			
	50	60	70	80	50	60	70	80
30	5.59	7.99	9.59	12.78	3.19	5.59	7.56	10.39
60	7.19	9.19	11.98	17.97	4.59	7.59	10.34	15.18
90	8.79	10.78	16.38	27.16	5.27	9.19	11.98	18.78
120	9.58	13.18	19.97	29.56	6.12	10.39	13.56	23.17
150	11.18	17.17	24.57	36.75	6.79	11.19	15.97	26.37
180	12.48	19.17	29.50	40.75	7.53	12.05	18.03	29.56

Ultras ses enerjisi kimyasal etkilerini kavitasyon olayı içerisinde üretir. Kavitasyon olayı negatif basınç uygulandığında mikrokabarcıkların ürünüdür. Kavitasyon sıvıda gerilme gücünü düşüren zayıf noktaların varlığı nedeniyle uygulanan oldukça düşük akustik basınçlarda meydana gelir. Basınç başarılı bir şekilde uygulandığında dönmeyle birlikte mikrokabarcıkların etrafında büyük miktarda enerji salınımı meydana gelir ve kaviteler şiddetlice çökerler. Ultras ses enerjisinin etkisiyle sıvıda meydana gelen kaviteler katı yüzeyine hızlı bir şekilde çarparak yüzeyde bir çok mikro çatlakların ve çukurcukların oluşmasına neden olmaktadır. Meydana gelen bu mikro çatlaklar ve çukurcuklar reaktanlara yeni yüzey sağlayarak reaksiyonun efektif alanını artırarak, reaksiyon veya hızlanmasına sebep olduğu bilinmektedir[14]. Ultras ses enerjisinin bu mekanik etkisini daha iyi görebilmek amacı ile aynı koşullarda yapılan bir ultras ses enerjisi kullanılan ve ultras ses enerjisi kullanılmayan denemeden elde edilen numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 2 ve 3 de gösterilmiştir.

Bu şekillerden de görüldüğü gibi ultras ses enerjisi tane çaplarına etki etmemiş yani tane çaplarının parçalanmasına sebep olmamış, fakat ultras ses enerjisi

kullanılarak yapılan denemeden elde edilen numunedeki pirit mineralinin üzerinde, ultrases enerjisinin etkisiyle çukurcukların oluştuğu görülmekte ve bu nedenle reaksiyonu hızlandırdığı düşünülmektedir.



Şekil 2. Ultrases enerjisi kullanılmadan yapılan denemeye ait SEM görüntüsü (Sıcaklık : 50°C, Amplitüt hızı : 50 %)



Şekil 3. Ultrases enerjisi kullanılarak yapılan denemeye ait SEM görüntüsü (Sıcaklık : 50°C, Amplitüt hızı : 50 %)

IV.SONUÇ

Pirit mineralinin asidik ortamda $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltilerindeki çözünürlüğü oldukça yavaş bir reaksiyondur. Reaksiyonun hızını artırmak için genelde yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun yürütülmesi gerekmektedir. Yapılan bu çalışmanın sonucunda, eğer reaksiyonda ultrases enerjisi kullanıldığında reaksiyonun ortalama olarak % 30 civarında hızlandığı tespit edilmiştir. Bu durum, ultrases enerjisinin bilinen mekanik etkisi olan katı yüzeyinde meydana getirdiği kavitasyon sebebiyle reaksiyonu hızlandığı düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1]. Suslick, K.S., “Ultrasound: its physical, chemical and biological effects”, VCH, New York., 1988.
- [2]. Mason, T.J., “Chemistry with Ultrasound, Critical Reports in Applied chemistry”, Society for Chemical Industry, No 28., 1990.
- [3]. Mason, T.J. and Lorimer, P.J. , “Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry”, Ellis Horwood, 1989.

- [4]. Slaczka, A.St., "Effect of Ultrasound on Ammonium Leaching of Zinc from Galmei Ore", *Ultrasonisc*, 53-55, 1986.
- [5]. Canovalov, E.G. and Germanovich, I.N., "The Ultrasonic Capillary Effect." *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 6,8, 492-498, 1962.
- [6]. Orlov, A.I., "Improvement of the Leaching Process", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvern. Metall.*,1,85, 1975.
- [7]. Khavskii, N.N., Chizhikov, M.N., Novitskii, B.G., Fridman, V.M. and Yu, R., "Use of Joint Action of Ultrasonic and Electric Field to Improve Leaching of Metals", *Sb. Mosk.Inst. Stalii Spavov*, 77, 94, 1977.
- [8]. Swamy, K.M., Sukla, L.B., Narayana, K.L., Kar, R.N. and Panchanadikar, V.V., "Use of Ultrasound in Microbial Leaching of Nickel from Laterites", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2, 5-9, 1995.
- [9]. Tekin, T., Tekin, D. and Bayramoğlu, M., "Effect of ultrasound on the dissolution kinetics of phosphate rock in HNO_3 ", *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 3373-377, 2001.
- [10]. Bayrakçeken, S., Yaşar, Y. and Çolak, S., "Kinetics of chlorination of pyrite in aqueous suspension", *Hydrometallurgy*, 25,27-36, 1990

- [11]. Kadiođlu, Y., Bayrakçeken, S. and Karaca, S., “Pirit mineralinin nitrik asit özeltelerindeki yükseltgenme kinetiđi“ IX. Kimya ve Kimya Müh. Sempozyumu Bildiri özetleri Kitabı, 514-515, 1993.
- [12]. Antonijevic, M. M., Dimitrijevic, M. and Jankovic, Z., “Investigation of pyrite oxidation by potassium dichromate”, Hydrometallurgy,32, 61-72,1993
- [13]. Furman, N.H., 1963, Standart Methods of Chemical Analysis. Van Nostrand Comp. Inc., New York (six. ed.)
- [14]. Mason, T.J. and Lorimer, P.J., “Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry”, Ellis Horwood, 1989.