



Ferro Molibdenin Asidik Ortamda Çözünme Parametrelerinin İncelenmesi

Mehmet Hakan MORCALI^{1, *}

¹*Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 46100, Avşar Kampüsü KAHRAMANMARAŞ*

Başvuru: 22/06/2016

Düzeltilme: 06/08/2016

Kabul: 06/09/2016

ÖZ

Ferro alaşımların, özellikle ferro molibdenin (FeMo) kimya ve metalurji alanındaki endüstriyel uygulamalardaki kullanımının artışı sonucu olarak FeMo için kolay bir çözünme metoduna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu araştırma çalışmasında; oksitleyici olarak HNO₃ içeren H₂SO₄ çözeltisiyle ticari kalite FeMo içerisinden molibden ve demirin çözeltiye alınması ve çözünme kinetiği araştırılmıştır. Çözümleme deneylerinde, çözücü miktarları (0-2 mL HNO₃ ve 1-7,5 M H₂SO₄) karıştırma hızı (200-800 devir/dakika), reaksiyon süresi (0-360 dak.) ve sıcaklık (45-70°C) deney parametreleri olarak seçilmiştir. Sonuçlar, 2,5 g FeMo tozunun 70°C sıcaklığında, 4M H₂SO₄, 0,8 mL HNO₃, 100 mL çözelti, 600 devir/dakika karıştırma hızı ve 360 dakika reaksiyon süresinde kullanıldığında Mo ve Fe in çözünme verimleri +%99 olarak elde edilmiştir. Ek olarak, Mo ve Fe in çözünme kinetiği reaksiyon mekanizması difüzyon kontrollü olduğu bulunmuş; Mo için 25,62kJ/mol; Fe için 19,51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: *Ferromolibden; Çözümleme; Molibden; Sülfürik asit.*

Investigation of Dissolution Parameters of Ferro Molybdenum in Acidic Media

ABSTRACT

The growing use of ferroalloys, especially ferro molybdenum (FeMo), in chemical and metallurgical industrial applications needed a straightforward dissolution method for FeMo. In this research paper, the dissolution of molybdenum and iron and dissolution kinetic from commercial grade FeMo by leaching with H₂SO₄ solution containing HNO₃ as the oxidation agent were investigated. For the dissolution experiments, the amount of oxidant amount, lixiviant concentration, stirring speed, reaction time and temperature were selected as variable reaction parameters. The results show that 2.5 g FeMo dust a leaching temperature of 70°C, a 4M H₂SO₄ with 0.8 mL HNO₃ in 100 mL solution with 600 rpm and 360 minute leaching time, the recovery of Mo and Fe was +99%. Additionally, the dissolution kinetic of Mo and Fe are a diffusion-controlled process with activation energies of Mo and Fe 25.62 kJ/mol and 19.51 kJ/mol, respectively.

Keywords: *Ferromolybdenum; Dissolution; Molybdenum; Sulfuric acid.*

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Önemli bir eser element olan molibden (Mo) yer kabuğunda ortalama olarak 15 g/ton olduğu tahmin edilmekte ve yer kabuğundaki en önemli mineral yapısı molibdenit (MoS_2) dir [1-2]. Molibden metali, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik, düşük termal genleşme özelliklerine sahip olup, katı hâlde, parlak gümüşü beyaz renge sahiptir[1-3]. Günümüzde, yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı çok dayanıklı alaşımların imalatında özellikle çeliklerde, nikel ve kobalt esaslı süper alaşımlarda, demirsiz alaşım üretiminde, nükleer reaktörlerin ısı değiştiricilerinde, hava taşıtlarının motor parçalarının yapımı gibi birçok alanda molibden kullanılmaktadır. Ayrıca, pigment, korozyon önleyici boya, baskı mürekkebi ve seramikler, petrolün desülfürizasyonu (kükürt giderimi) gibi sayısız uygulama alanları da bulunmaktadır. Son verilere göre, dünya da üretilen molibdenin %85'i paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır [2-9].

Günümüzde molibden genellikle çelik, süper alaşımlar ve dökme demirin bazı veya çeşitli mekanik özelliklerini iyileştirmek için alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, yüksek ergime noktasına sahip molibden, yüksek sıcaklıklarda çelik gibi birçok alaşımına mukavemet sağlamaktadır. Fakat çok yüksek ergime noktasından dolayı molibden endüstri kuruluşlarında demir (ferro) alaşımı şeklinde kullanılmaktadır. Bu alaşım ticari olarak ferro molibden (FeMo) adında satılmakta ve alaşımlandırma işlemleri bu alaşım üzerinde gerçekleştirilmektedir. FeMo , demir ve molibden metalinin birleşiminden oluşmuş bir alaşımdır. Dünya genelinde FeMo alaşımında molibdenin içeriği %60 ila %75 aralığında değişmesine rağmen, ticari olarak daha farklı molibden içeriğine sahip FeMo 'ler bulunmaktadır [2,3,5-7]. Bugün en iyi bilinen FeMo üretim yöntemleri arasında, molibden trioksit (MoO_3) ile demir (III) oksit (Fe_2O_3) tozlarının metalik alüminyum ile redüklenmesi veya MoO_3 'ün indirgen şartlarda demir tozları ile elektrik ark fırınlarından ergitilmesiyle, içeriğinde %50 ila %75 Mo içeren FeMo alaşımı üretilmektedir [2,10].

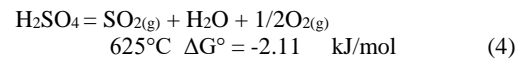
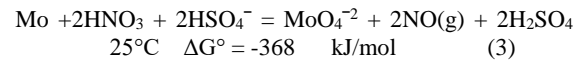
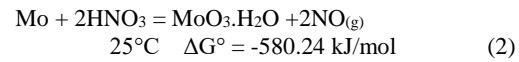
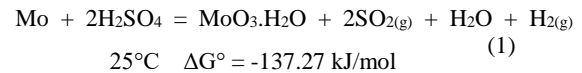
Literatürde FeMo 'nun asidik ortamda çözündürülmesiyle ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. FeMo 'nun analizi ile ilgili çeşitli metotlar bulunmasına rağmen özellikle çözünme şartları ve kinetiği hakkında yeterli bilgiye rastlanamamıştır. Bu bağlamda ticari kalite bir FeMo 'nun sülfürik asitte çözünmesine etki eden parametrelerin belirlenmesi ve çözünme kinetiğinin incelenerek literatüre kazandırılması oldukça önemlidir. Bu kapsamda endüstriyel molibden atıklarının değerlendirilmesi konusunda bir ışık tutabileceği gibi literatür bilgisinin artırılması açısından da önem arz ettiği düşünülmektedir.

Bu çalışmada ticari bir ürün olan FeMo 'nun sülfürik asitte çözünmesine etki eden parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan kinetik çalışmalar yapılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve reaksiyon mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

2. MOLİBDENİN ÇÖZÜMLENDİRME REAKSİYONUNUN TEMELİ (FUNDAMENTAL OF DISSOLUTION REACTION OF MOLYBDENUM)

Molibdenin doğada bulunan tüm formları arasında en düşük enerjili formları oksitli ve sülfürlüdür (MoO_2 , MoO_3 , MoS_2 gibi). Bu nedenle, molibden herhangi bir kimyasal yapıdan başka bir yapıya dönüştürülmeye çalışıldığı sırada (eğer ortamda daha aktif yapılardan klor ve flor yoksa) ortamda bulunabilecek oksijen ve sülfür kaynaklarından yararlanarak en düşük enerjili formlarından birisine dönüşmek istemektedir [2,6]. Bu bilgi bize molibdenin sülfürik asit veya nitrik asitle çözündürülmesi sırasında molibden en kararlı formu olan oksitli bir yapıya dönüşeceğini bildirmektedir. Bu dönüşüm sırasında molibdenin yükseltgenerek bünyesinde kristal su barındırabilmesi çözeltide askıda durmasını sağlamakta ve çözünme işlemi gerçekleşmektedir.

Aşağıda verilen reaksiyonlardan da görüleceği üzere saf molibden metali nitrik asit, sülfürik asit ve nitrik+sülfürik asit karışımlarında oda sıcaklığında çözülebileceği termodinamik verilerden (Gibbs enerji değişimi) anlaşılabilmektedir. Fakat bu bilgi reaksiyonun kinetiği veya reaksiyon süresi hakkında herhangi bir bilgi sağlamamaktadır. Birinci denklemdeki reaksiyon bize molibden metalinin sülfürik asit içerisinde çözülebileceği göstermektedir, ancak sülfürik asidin kükürt dioksit, su ve oksijene parçalanması için 4 nolu reaksiyon sıcaklığın 625°C ve üstünde gerçekleştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu bilgi ışığında molibden metalini sülfürik asit içerisinde yüksek sıcaklıkta kavurarak veya eritiş yapılarak çözülebileceği anlaşılmıştır [2,9].



Bu sebeple deneyler nitrik asit yardımıyla sülfürik asit varlığında gerçekleştirilme şartları incelenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

Deneyisel çalışmalarda, sertifikalı ticari kalite FeMo alaşımı gözetleme ve denetleme şirketinden temin edilmiştir (SGS-İstanbul). Toz halindeki numune üç boyutlu karıştırıcı (Turbula, T2F, New Jersey, Amerika) cihazın haznesine konularak 30 dakika cihazın kendi standart hızında karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Daha sonra çeşitli boyut aralığındaki elekler kullanılarak sarsıntılı elek cihazında tam bir ayırım gerçekleşene kadar analiz yapılmıştır. Elde edilen tozlar tartılarak deneylerde kullanılmak üzere kilitli torbada muhafaza edilmiştir. Deneylerde kullanılan FeMo alaşımının kimyasal içeriği ve tane boyut analiz (elek analizi sonrası ağırlıkların belirlenmesi sonucu hesaplanmıştır) sonucu Tablo-1'de verilmiştir.

Tablo 1. Sertifikalı ticari kalite FeMo ve Tane Boyutu

Elementler	% Ağırlıkça (m/m)
Mo	63,84
Fe	35,74
Cu	0,38
Tane boyutu	D50: 125 mikron
Toz yoğunluğu (Bulk density)	3,38 g/cm ³

FeMo'nin çözümlendirilmesi deneylerinde 3 boyunlu 500 mL hacimli geri soğutuculu reaktör kullanılmıştır. Numunelerin, analiz verilerinin sağlıklı değerlendirilmesi ve deney hatalarının engellenmesi için deneyler şahitli olarak (aynı numuneden iki tane hazırlanıp sonucun kıyaslanması ve ortalamalarının alınması) belirlenen deney parametrelerinde reaktörden mikro pipet yardımıyla 2 mL çözelti çekimi yapılarak konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şahit numunelerden elde edilen sonuçlar birbirinden çok farklı ise ilgili deney tekrar edilmiş, benzer sonuçlar alınmış ise ortalamaları kullanılmıştır. Ortam koşullarının kontrolünün sağlanması için reaktör yağ banyosunda ısıtılmış ve ısı iletimini sağlanması sırasında herhangi bir aksaklık yaşanmaması planlanmıştır. Reaktöre numunelerin yerleştirilmesinden sonra belirlenen parametrelere göre çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilmiş, belirli sürelerde reaktörden mikro pipetle çözelti çekildikten sonra alınan numuneler balon jöjelere konularak molibden ve demir iyon konsantrasyonları indüktif eşleşmiş kütle spektrometresi (ICP-MS) ile tespit edilmiştir.

Çözeltiyeye geçen metal yüzdesi aşağıda verilen matematiksel eşitlikle hesaplanmıştır:

%Çözeltiyeye geçen metal yüzdesi =

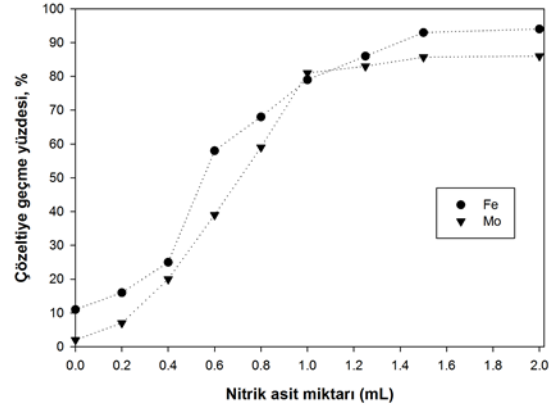
$$(\text{Çözültideki Metal Miktarı (g)}/(\text{Tartım (g)} \cdot \% \text{Metal})) \quad (5)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULT AND DISCUSSION)

Deney parametreleri sabit miktar FeMo (2,5 gr) tozuna uygulanarak deney şartlarının (çözücü miktarları, karıştırma hızı, reaksiyon süresi ve sıcaklık) etkileri detaylı olarak belirlenmiş ve bu değerlerin doğrultusunda aşağıda ayrıntıları ile verilen şekiller oluşturulmuştur.

4. 1. Nitrik asit miktarının çözünme verimi üzerine etkisi (Effect of nitric acid on dissolution recovery)

Uluslararası standart yöntemlerden (ISO 4173; BS 6200-3.19.2:1992; TS 7286) bilindiği üzere FeMo alaşımı nitrik asit yardımıyla sülfürik asit içerisinde çözülmektedir. Bu bağlamda, nitrik asidin çözünme verimine olan etkisini incelemek amacıyla Mo ve Fe iyonlarının 50°C sıcaklığında çeşitli miktarlardaki nitrik asit oksitleyici ajanı ile (0-2 mL, 65% HNO₃) çözümlendirme deneyleri (2,5 g FeMo, 3M H₂SO₄, 100 mL çözücü, 50°C, 400 devir/dakika, 120 dak.) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Şekil-1'de verilmiştir.



Şekil-1. Nitrik asit miktarının çözeltiyeye geçen metal yüzdesine etkisi.

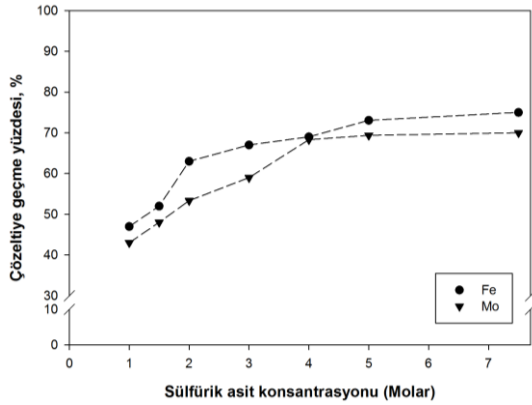
Şekilden görüleceği üzere nitrik asit ilavesi olmadan çözeltiyeye geçen Mo ve Fe miktarları çok düşüktür. Aslında, Fe in çözeltiyeye geçme yüzdesinin düşük kalmasındaki en önemli etken Fe iyonlarının Mo içerisinde çözülmüş olması ve reaksiyonun Mo tarafından pasifleştirmesinden kaynaklanmaktadır [5]. Ayrıca, nitrik asit ilavesiz durumda çözeltiyeye geçen metal iyon yüzdesinin düşük kalması 1 ve 4'üncü denklemlerinin birlikte incelenerek yorumlanması sonucu elde edilen bilgi ile uyum içerisindedir. Bu çıkarıma göre, eğer FeMo sadece sülfürik asitli ortamda çözümlendirilmek isteniyorsa, sülfürik asidin oksidasyon potansiyelini açığa çıkarabileceği sıcaklık en az 625°C olmalıdır. Aksi takdirde sülfürik asit ile çözümlendirmek ancak kendisinden çok daha reaktif olan bir katalizör/oksitleyici aracılığıyla olabilmektedir.

Nitrik asidin Mo ve Fe'in çözeltiyeye geçmesinde önemli rol oynadığı anlaşılmakta ve artan oksitleyici ajan miktarı ile çözünme veriminde de bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Ortamda bulunan nitrat iyonları termodinamik açıdan mümkün olan reaksiyonu kinetik olarak hızlandırmaktadır. Nitrik asit miktarının artırılması, ortamda bulunan Mo ve Fe'in çözümlendirilmesi belirli bir yere kadar olumlu etki gösterdiği bu etkinin yaklaşık olarak 1,4 mL den sonra doygunluğa ulaştığı anlaşılmıştır. Şekilden de açıkça görüleceği üzere, geri kazanım yüzdesi %90 civarında kalmıştır. Bu veriler doğrultusunda daha farklı parametrelerinin de etkisi olduğunu düşünülmektedir.

4. 2. Sülfürik asit konsantrasyonunun çözünme verimi üzerine etkisi (Effect of sulfuric acid on dissolution recovery)

Bu deney serisinde, değişen sülfürik asit konsantrasyonlarında FeMo nin çözünme verimi üzerine olan etkisi Şekil-2'de verilmiştir (2,5 g FeMo, 0,8 mL HNO₃, 100 mL çözücü, 50°C, 400 devir/dakika, 120 dak.). Şekilden de görüldüğü üzere sülfürik asit konsantrasyonunun artışıyla birlikte çözeltiyeye geçen metal iyonlarının miktarında bir artış olmaktadır. Fakat bu artış molibden geri kazanımı için 4M sülfürik asitten sonra değişmemekte ve demir için ise çok küçük bir artış gözlemlenmektedir. Bu veriler doğrultusunda sülfürik asidin düşük sıcaklıklarda nitrik asit gibi güçlü bir çözücü özelliğinin olmadığını göstermektedir (bkz. Şekil-1, Denklem 4) [10]. Ayrıca, yukarıda bahsedilen üçüncü denklemden de anlaşılacağı üzere sülfürik asit çözeltiyeye geçen molibden oksit iyonlarının çökmeden askıda

kalabilmesi için ortam asitliğini düzenleme görevi de vardır.

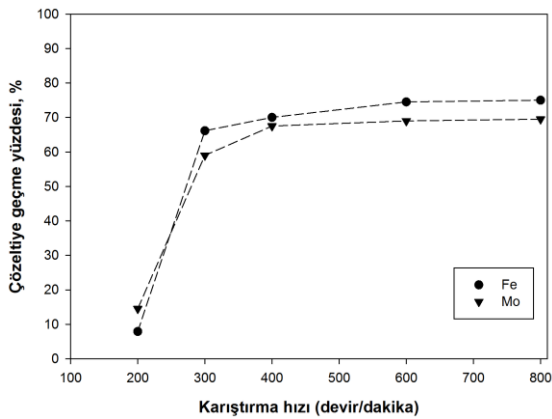


Şekil-2. Sulfürik asit konsantrasyonunun çözeltiye geçen metal yüzdesine etkisi.

Bu bilgiler doğrultusunda, en iyi sulfürik asit konsantrasyonu 4 M olarak seçilmiş ve diğer reaksiyon şartlarının etkisi incelenmiştir.

4. 3. Karıştırma hızının çözünme verimi üzerine etkisi (Effect of stirring speed on dissolution recovery)

Karıştırma hızının incelendiği bu deney serisinde, yukarıdaki deneyler sonucu elde edilen en iyi değerler kullanılarak değişen karıştırma hızına bağlı olarak çözümlendirme verimi Şekil-3'de verilmiştir (2,5 g FeMo, 4M H₂SO₄, 0,8 mL HNO₃, 100 mL çözücü, 50°C, 120 dak.).



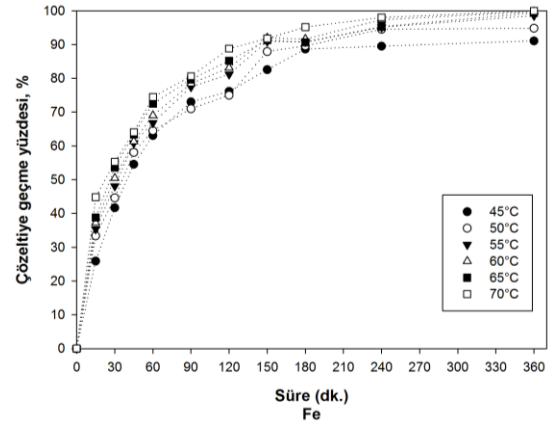
Şekil-3. Karıştırma hızının çözeltiye geçen metal yüzdesine etkisi.

Karıştırma hızı reaksiyona girecek maddeler arasındaki iletişimi artırarak birbirleriyle aynı süre de daha çok karışmalarını sağlamaktadır. Şekil-3 den görüleceği üzere 200 karıştırma hızında 100 mL 4 M sulfürik asit çözeltisi ile 2,5 g FeMo tozunun 50°C ve 120 dak. reaksiyona girmesinden çözeltiye geçen Mo ve Fe yüzdeleri %10 civarında elde edilirken karıştırma hızı iki katına çıkartıldığında (400) çözeltiye geçme verimi yaklaşık olarak %60 artmaktadır. Sonucun bu kadar ciddi artış göstermesindeki en önemli sebep yoğunluğu çok yüksek olan FeMo tozunun (bkz. Tablo-1) çözelti içerisinde tam olarak dağılması 300 ve üzerinde gerçekleşmektedir. Şekilden de görüleceği üzere çözeltiye geçen metal yüzdesi karıştırma hızının 300'den sonra çok ciddi bir etkisi gözlenmemiş olup karıştırmanın etkin olarak

sağlanması amacıyla en iyi verimin elde edildiği 600 devir/dakika en uygun parametre olarak seçilmiştir.

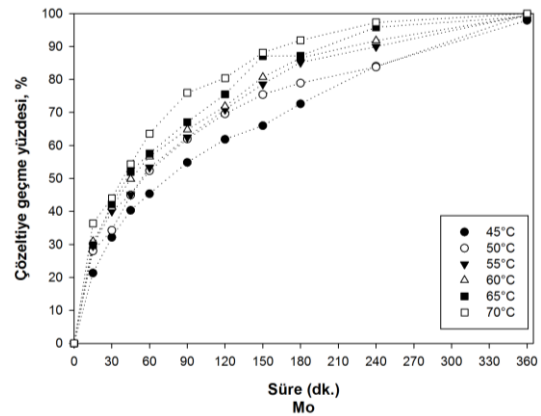
4. 4. Reaksiyon süresinin ve sıcaklığın çözünme verimi üzerine etkisi (Effect of reaction time and temperature on dissolution recovery)

Bir kimyasal reaksiyonun gidişatının ve/veya mekanizmasının anlaşılmasındaki parametrelerden birisi; reaksiyon sıcaklığının ve süresinin etkilerinin birlikte incelenmesiyle açıklanabilmektedir. Bu deney serisinde Mo ve Fe'in sulfürlü ortamda çeşitli sıcaklıklarda (45°C-70°C) değişen sürede (0-360 dakika) metallerin çözeltiye geçme verimleri incelenmiştir. Elde edilen deney sonuçları Şekil-4 ve 5'de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil-4. Sürenin değişen sıcaklıklarda çözeltiye geçen metal yüzdesine etkisi.

Şekil-4 den görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığının artan reaksiyon süresi açısından doğru bir etki olduğu tespit edilmiştir (2,5 g FeMo, 4M H₂SO₄, 0,8 mL HNO₃, 100 mL çözücü, 50°C, 600 devir/dakika, 120 dak.). 50°C ve 120 dakikada elde edilen verim sıcaklığın yaklaşık olarak 15 birim artırılması ile aynı verim 60 dakikada elde edilmektedir. 15°C'lik artış reaksiyon süresini yarıya indirmeye yetmektedir. Bir başka açıdan düşünüldüğünde fazla enerji ile süreden tasarruf sağlanabildiği veya tam tersi olarak fazla süre ile de enerjiden tasarruf sağlanabileceği anlaşılmaktadır. Genel olarak, dört saat (240 dakika) süreyle yapılan çözümlendirme işlemlerinden elde edilen verilerden, çözeltiye geçen Fe miktarında kayda değer bir artış olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil-5. Sürenin değişen sıcaklıklarda çözeltiye geçen metal yüzdesine etkisi.

FeMo'nun altı saat süreyle (360 dakika) farklı sıcaklıklarda çözümlendirilmesi deney sonuç Şekil-5 de verilmiştir (2,5 g FeMo, 4M H₂SO₄, 0,8 mL HNO₃, 100 mL çözücü, 50°C, 600 devir/dakika, 120 dak.). Görüldüğü üzere, artan süre ve sıcaklık ile çözültüye geçen Mo miktarı önemli miktarda artmaktadır. Çözümlendirme deneylerinde sürenin veya sıcaklığın önemli iki parametre olduğu anlaşılmıştır. Verimin kısa sürede artışıdaki önemli parametrenin sıcak olduğu ve önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlarda sıcaklığın pozitif etkisi gözlemlemek kolaydır (bkz. Denklem 3) [11]. Çünkü sıcaklık birbirleriyle temas halindeki maddelerin yüzey alanlarına olan difüzyon gücüne olumlu yönde tesir etmekte ve özellikle asitlerin çözümlenme kabiliyetlerine olumlu katkı sağlamaktadır (her asit için farklı). 45°C sıcaklık ve 180 dakika reaksiyon süresinde % 65 civarında verim elde edilirken sıcaklığın sadece 20°C artırılması ile benzer verim 90 dakikada elde edilebilmektedir. Artan sıcaklık ile azalan reaksiyon süresi doğru orantılı olarak değişim arz etmektedir. Şekilden görüleceği üzere 45°C ve 70°C reaksiyon sıcaklıklarında 360 dakika benzer verimler elde edilmiştir. Bu ilginç bilgi şu şekilde açıklanabilmektedir. Çözümlendirme sırasında ortamda bulunan Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının katalitik olarak Molibden metali katalizlemektedir [2,5]. Böylece düşük sıcaklıkta bile benzer verim elde edilebilmektedir. Bu bilgi ile FeMo'nun Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları varlığında nitrik asit olmadan da çözümlendirilebileceğine dair yeni bir fikir oluşmasına sebep olmaktadır. Bu prosesten elde edilen verilere göre en iyi çözümlendirme verimi (% 100) 2,5 g FeMo tozunun 70°C sıcaklığında, 4M H₂SO₄, 0,8 mL HNO₃, 100 mL çözücü, 600 devir/dakika karıştırma hızı ve 360 dakika reaksiyon süresinde kullanıldığında elde edilmektedir.

4. 5. Reaksiyon kinetiğinin ve aktivasyon enerjisinin hesaplanması (Calculation of reaction kinetic and activation energy)

Reaksiyon kinetiğinin deney verilerinin kullanılarak belirlenmesi için birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden birisi olan formülde yerine koyma yöntemi güvenlidir ve kolaylıkla uygulanabilmektedir. Bu yöntemle göre, çözültüye geçen metal iyonlarının geri kazanım verimlerinin kesri (yüzde değer kazanım verimi/100, bu değer 0 ile 1 arasındadır) değişen süre ile formülden hesaplanarak elde edilen değer değişen sıcaklıklara göre grafiğe alınmıştır. Elde edilen noktalardan geçirilen doğru denkleminin regresyon katsayısının karesinin bir değerine en yakın olduğu matematiksel kinetik model seçilmiştir. Bu bağlamda Mo ve Fe için Şekil-6 grafikleri çizilmiş ve her bir doğru denklemin eğiminden hız sabiti hesaplanmıştır [11,12].

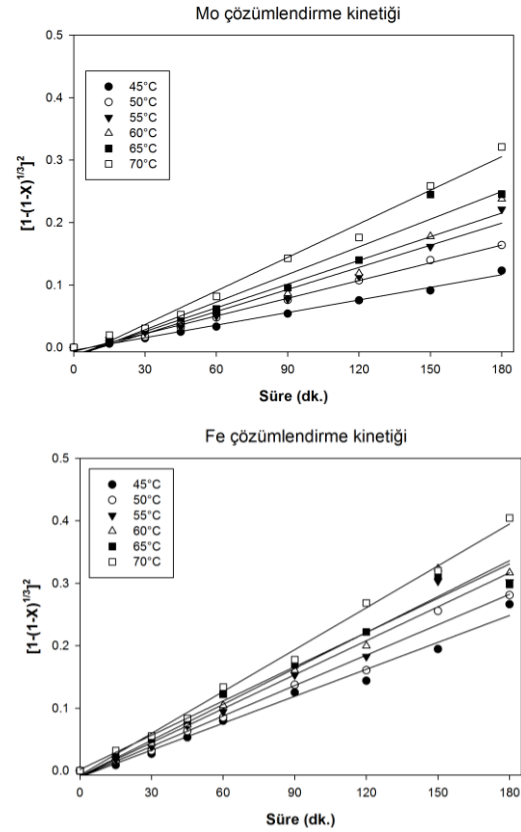
Bu deneysel çalışma sonuçlarına en uygun regresyon katsayılarının karelerinin elde edildiği denklem, Jander (Üç boyutlu difüzyon) $[1-(1-X)^{1/3}]^2 = kt$ denklemdir [11]. $[1-(1-X)^{1/3}]^2$ ile sürenin grafiğe alınması elde edilen doğrularının eğimi bize k (hız sabiti) değerlerini vermiştir.

$$[1-(1-X)^{1/3}]^2 = kt \quad (\text{Üç boyutlu difüzyon}) \quad (6)$$

X: Geri kazanım verimlerinin kesri

k: hız sabiti

t: Süre (dakika)



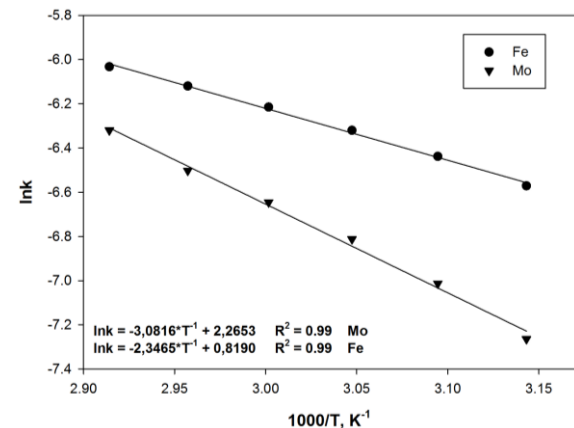
Şekil-6. $[1-(1-X)^{1/3}]^2$ kinetik formülünün çözültüye geçen metal miktarı üzerine incelenmesi.

Şekil-6'dan elde edilen veriler doğrultusunda reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplamak için sıcaklık ve hız sabiti ile ilişkili Arrhenius denklemi kullanılmıştır [12].

$$k = A * e^{-E_a/RT} \quad \text{Arrhenius Denklemi} \quad (7)$$

$$\ln k = \ln A - (E_a/R) * 1/T \quad (8)$$

Daha sonra $\ln k$ değerine karşı $1000/T$ şekli oluşturularak noktalardan geçirilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil-7. $[1-(1-X)^{1/3}]^2$ kinetik formülünden aktivasyon enerjisinin hesaplanması.

Şekil-7'de sıcaklığın $1000/T$ olarak ifade edilmesi aktivasyon enerjisinin hesabında sonucun kJ/mol olarak çıkmasını sağlamaktadır. Aktivasyon enerjileri Mo için 25,62kJ/mol; Fe için 19,51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Bu bilgiler doğrultusunda FeMo nin sülfürik asit içerisinde nitrik asit eşliğinde çözümlendirilmesi reaksiyonu difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğu anlaşılmaktadır [9].

5. SONUÇ (CONCLUSION)

Ülkemizde sanayi devriminden beri demir (ferro) alaşımlarının kullanımı gün geçtikçe artış göstermektedir. Fakat bu ferro alaşımlarının içeriklerinin belirlenmesi ve/veya kimyasal yöntemlerle çözümlendirilmesi ile ilgili olarak çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Ticari kalite ferro molibden (FeMo) alaşımının sülfürik asit içerisinde nitrik asit oksitleyici ajanı varlığında çözümlendirilmesine etki eden koşulların belirlenerek reaksiyonun mekanizmasının kinetik olarak açıklanabilmesi şartları incelenmiş ve çözeltiye geçme şartlarına etki eden parametrelerin etkisi detaylı olarak araştırılmıştır. Sonuçlar, 2,5 g FeMo tozunun 70°C sıcaklığında, 4M H₂SO₄, 0,8 mL HNO₃, 100 mL çözelti, 600 devir/dakika karıştırma hızı ve 360 dakika reaksiyon süresinde kullanıldığında Mo ve Fe in çözüne verimleri +%99 olarak elde edilmiştir. Ek olarak, Mo ve Fe in çözüne kinetiği reaksiyon mekanizması difüzyon kontrollü olduğu bulunmuş; Mo için 25,62kJ/mol; Fe için 19,51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışmada sertifikalı Ferro molibden alaşımını sağlayan ve her türlü laboratuvar altyapı ve imkânlarını kullanmama izin Prof. Dr Onuralp YÜCEL'e, ve Doç. Dr. Serdar AKTAŞ'a ayrıca, Marmara Üniversitesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü MC-365 nolu laboratuvarının değerli çalışanlarına yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Suri A.K., Gupta C.K., "Pyrometallurgy of molybdenum", High Temperature Materials and Processes, 7(4):209-227, 1987.
- [2] Habashi F., "Handbook of Extractive Metallurgy Volume III: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals, Rare Earth Metals", WILEY-VCH, Weinheim, 1361-1402, 1997.
- [3] Burman R., "Properties and applications of molybdenum", ASTM, 1984.
- [4] Prasad P.M., Mankhand T.R., Prasad A.J.K., "Molybdenum extraction process: an overview", NML Technical Journal, 39(2):39-58, 1997.
- [5] Parker G.A., "Analytical Chemistry of Molybdenum", United States: Springer-Verlag, 1983.
- [6] Kirk R.E., Othmer D.F., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc. 1999.
- [7] Petrucci R.H., Herring F.G., Madura J.D., "General Chemistry: Principles and Modern Applications", 10th Ed., Prentice Hall, Canada, 2010.
- [8] Jinlong L.V., Tongxiang L., Chen W., "Surface enriched molybdenum enhancing the corrosion resistance of 316L stainless steel", Materials Letters, 171: 38-41, 2016.
- [9] Sanjay S., Rathore, M.M., Salve, V.V.D., "Effect of molybdenum addition on the mechanical properties of sinter-forged Fe-C alloys", Journal of Alloys and Compounds, 649: 988-995, 2015.
- [10] Suri A.K., Mukherjee T.K., Gupta C.K. "Aluminothermic process for the preparation of Ferromolybdenum and Ferrovandium", Proceedings of the Seminar on Problems and Prospects of Ferro-Alloy Industry in India, Oct. 24-26, 1983.
- [9] Habashi F., "Principles of Extractive Metallurgy". CRC Press, 1969.
- [10] Zhang W., Li J., Zhao Z., Huang S., Chen X., Hu K., "Recovery and separation of W and Mo from high-molybdenum synthetic scheelite in HCl solutions containing H₂O₂", Hydrometallurgy, 155:1-5, 2015.
- [11] Levenspiel O., "Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., Quebec, 1972.
- [12] House J.E., "Principles of Chemical Kinetics", Academic Press, 2007