

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOLİBDEN KONSANTRELERİNİN DÖNER FIRINDA KAVURMA
PROSESİNİN OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selçuk KAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOLİBDEN KONSANTRELERİNİN DÖNER FIRINDA KAVURMA
PROSESİNİN OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Selçuk KAN
(506151218)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

HAZİRAN 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151218 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Selçuk KAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "MOLİBDEN KONSANTRELERİNİN DÖNER FIRINDA KAVURMA PROSESİNİN OPTİMİZASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ**

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. C. Bora DERİN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2017**

Savunma Tarihi : **09 Haziran 2017**





Tüm sevdiklerime,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca, tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e,

Bilgi birikimleri ve tecrübeleriyle bana ışık tutan değerli hocalarım; Doç. Dr. C. Bora DERİN'e ve Yard. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e,

Tezin oluşmasında, deneylerinde ve her türlü konuda yardımlarını eksik etmeyen; Yük. Met. ve Malz. Müh. Mehmet BUĞDAYCI'ya, Yük. Met. ve Malz. Müh. Kağan BENZEŞİK'e,

Kimyasal analiz işlemlerinde yardımcı olan Kimya Müh. Z. İnci KOL'a ve Yük. Met. ve Malz. Müh. Meltem İPEKÇİ'ye,

Yüksek lisans boyunca beraber çalıştığım dönem arkadaşım Ömür Can ODABAŞ'a, Hayatım boyunca beni her koşulda destekleyen, her zaman yanımda olan, haklarını asla ödeyemeyeceğim annem Ezel KAN'a, babam Kemalettin KAN'a, kardeşim Dünyay KAN'a ve beraber gülüp beraber ağladığım tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Saygı ve sevgilerimle...

Mayıs 2017

Seçuk KAN
(Metalurji ve Malzeme Müh.)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLİBDEN.....	3
2.1 Molibden Tarihçesi	3
2.2 Genel Özellikler	4
2.3 Dünya Molibden Üretimi	5
2.4 Molibden Üretimi	6
2.4.1 Molibdenit konsantresinin üretimi	7
2.4.2 Saf molibden trioksit üretimi	12
2.4.3 Kavurma yoluyla molibden trioksit üretimi.....	13
2.4.4 Ferromolibden üretimi	18
2.4.5 Molibdenin kullanım alanları.....	21
3. LİÇ İŞLEMİ İLE MOLİBDEN TRİOKSİTİN SAFLAŞTIRILMASI	25
4. TERMODİNAMİK İNCELEMELER	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler	29
5.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar	30
5.3 Deneysel Çalışmaların Yapılışı	31
5.3.1 Kavurma işlemi	31
5.3.2 Liç işlemleri	32
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE SONUÇLARIN	
İRDELENMESİ	35
6.1 Kavurma Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların İrdelenmesi	35
6.2 Kinetik Veriler.....	39
6.3 Liç Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların İrdelenmesi	42
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

AAS : Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
XRD : X-Ray Diffraction





SEMBOLLER

°C	: Santigrat Derece
gr	: Gram
cm³	: Santimetre Küp
mm	: Milimetre
W	: Watt
GPa	: Gigapascal
K	: Kelvin
cal	: Kalori
kV	: Kilovolt
mA	: Miliamper
ml	: Mililitre



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Molibden metalinin özellikleri	4
Çizelge 2.2 : Ülkelerin yıllara göre molibden konsantresi üretimi.....	5
Çizelge 2.3 : Bazı hidrokarbon yağlarının bakır-molibden flotasyonuna etkisi.....	8
Çizelge 2.4 : Endüstriyel ölçekte kullanılan önemli ayırma yöntemleri.	11
Çizelge 2.5 : Kimyasal işlem ve süblimleşme işlemi sonrası molibden trioksit bileşimi.....	13
Çizelge 2.6 : Teknik kalite oksitlerde ve briketlerde bulunabilecek maksimum empürite oranları.....	13
Çizelge 2.7 : Climax bölgesindeki cevherin kavrulmasıyla elde edilen molibden trioksitin bileşimi.	18
Çizelge 2.8 : Endako molibden trioksitinin bileşimi.	18
Çizelge 2.9 : Ferroalaşım üretimindeki reaksiyonların ısıları ve spesifik ısıları	19
Çizelge 2.10 : Ferromolibden şarj bileşimi.....	19
Çizelge 2.11 : Bazı ferromolibden standartları.....	20
Çizelge 2.12 : Buhar türbin rotorlarında kullanılan çelikler için 3 farklı bileşim.	22
Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan molibdenit konsantresinin bileşimi	29
Çizelge 5.2 : Kavurma deneylerinin parametreleri.....	32
Çizelge 5.3 : Liç deneylerinin parametreleri.	33
Çizelge 6.1 : Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen molibden trioksitlerin kükürt konsantrasyonları.	37
Çizelge 6.2 : % 200 stokiyometrik hava üflenen deneylerin hız sabiti değerleri.	41
Çizelge 6.3 : Liç çözeltilerinin metal konsantrasyonları.	43



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Molibden oksit fiyatının son on yıldaki değişimi.....	6
Şekil 2.2 : Molibden bileşiklerinin üretim akış şeması	7
Şekil 2.3 : 600 ⁰ C’de Mo’in Kellog diyagramı.	15
Şekil 2.4 : Çok katlı fırın	17
Şekil 2.5 : Fe-Mo faz diyagramı.	20
Şekil 2.6 : Molibdenin kullanım alanları	21
Şekil 4.1 : MoS ₂ -Cu ₂ S-O ₂ sistemi için çizilen basınç-sıcaklık diyagramı.....	28
Şekil 4.2 : Mo-Cu-H ₂ O sistemi için çizilen Eh-pH diyagramı.	28
Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan molibdenit konsantrisinin XRD analizi.	30
Şekil 5.2 : Döner fırının şematik görünüşü.....	31
Şekil 5.3 : Liç deney düzeneği.	33
Şekil 6.1 : Atmosferik şartlarda yapılan deneylerin kükürt analizi sonuçları.....	35
Şekil 6.2 : İki saat süreyle % 100 ve % 200 hava üflenen deneylerin kükürt analizi sonuçları.	36
Şekil 6.3 : Üç saat süreyle % 200 hava üflenen deneylerin sonuçları.	36
Şekil 6.4 : 625 ⁰ C’de 3 saat % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyin XRD analizi.	37
Şekil 6.5 : 625 ⁰ C’de % 200 stokiyometrik hava üflenerek yapılan deneye ait XRD analizleri.	38
Şekil 6.6 : 650 ⁰ C’de atmosferik şartlarda yapılan deneye ait XRD analizleri.	39
Şekil 6.7 : 500 ⁰ C’de % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyin hız sabiti hesabı. .	39
Şekil 6.8 : 550 ⁰ C’de % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyin hız sabiti hesabı. .	40
Şekil 6.9 : 600 ⁰ C’de % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyin hız sabiti hesabı. .	40
Şekil 6.10 : 625 ⁰ C’de % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyin hız sabiti hesabı.41	
Şekil 6.11 : % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyler için lnk – 1/T grafiği.	42
Şekil 6.12 : Liç katılarındaki bakır oranları.	43
Şekil 6.13 : Liç katılarındaki kükürt oranları.....	44



MOLİBDEN KONSANTRELERİNİN DÖNER FIRINDA KAVURMA PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı yerli molibdenit (MoS_2) konsantreleri kullanılarak katma değeri daha yüksek olan molibden trioksit (MoO_3) üretimi ve ana empürite metali olan bakırın (Cu) giderilmesidir.

Çalışma konusu kapsamında, molibdenit konsantrelerinden döner fırında kavurma ile molibden trioksit eldesi ve liç işlemiyle bakır giderimi yapılmıştır. Ayrıca Windows™ tabanlı bir termokimyasal program olan FactSage vasıtasıyla termodinamik incelemeler yapılmıştır ve son işlem olarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Dünya genelinde 2015 yılında yaklaşık 235 bin ton molibden konsantresi üretilmiştir. Bu üretimin büyük çoğunluğu Çin'de, Şili'de ve A.B.D.'de gerçekleştirilmiştir. Çin'de 83 bin ton, Şili'de yaklaşık 52 bin ton ve A.B.D.'de ise yaklaşık 47 bin ton üretilmiştir. Türkiye'de ise 2011 yılında 400 ton olan üretim hacmi 2015 yılı itibariyle 900 tona yükselmiştir. Türkiye'de sadece molibdenit konsantresi üretimi gerçekleşmektedir, bunun dışında herhangi bir molibden üretimi henüz üretilmemektedir. Türkiye'de molibdenit konsantresinin üretimi Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri tarafından yapılmaktadır. Bu konsantrenin cevheri; ağı. % 0,4 Cu ve ağı. % 0,05 Mo içeren tüvenan cevheridir. Bu cevher flotasyon ile zenginleştirilerek ağı. % 27 Cu ve ağı. % 52 Mo içeren iki ayrı konsantre üretilmektedir.

Deneysel çalışmalarda Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri tarafından gönderilen molibdenit konsantreleri kullanılmıştır. Denejlerin ilk kısmında molibdenit konsantreleri döner fırında çeşitli sıcaklıklarda ve hava koşullarında belirli süreler boyunca kavrulmuştur. Hava koşullarının ve sıcaklığın kavrulma üzerine etkisi zamana bağılı olarak incelenmiştir. Kavrulma sonucunda molibdenit konsantrelerinden, molibden trioksit üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda artan sıcaklık ve süre ile kükürt konsantrasyonunun azaldığı gözlemlenmiştir ve yapılan deneyler sonucunda kükürt konsantrasyonu % 39'dan % 0,612'ye kadar düşürülmüştür.

Denejlerin ikinci kısmında ise liç işlemleri uygulanarak ana empürite metali olan bakır giderimi hedeflenmiştir. Sülfürik asit çözeltisi ile yapılan deneylerde hidrojen peroksit ilavesinin etkisi incelenmiştir. Cu konsantrasyonu % 0,02'ye kadar düşürülmüştür. Liç işlemleriyle birlikte S içeriğinde de azalma gözlemlenmiştir ve S konsantrasyonu %0,06'ya kadar düşürülmüştür. Teknik kalite molibden trioksitte bulunması gereken maksimum S içeriği % 0,15, Cu içeriği ise % 0,1'dir. Üretilen molibden trioksitte bu empüriteler sınır değerlerinin altındadır.

% 200 stokiyometrik hava üflenen deneylerde yapılan kinetik çalışma sonucunda işlemin aktivasyon enerjisinin yaklaşık olarak 80 kJ olduğu hesaplanmıştır.

Son işlem olan karakterizasyon çalışmalarında kimyasal analiz, XRD analizi ve AAS analizi yapılmıştır.



ROASTING PROCESS OPTIMIZATION OF MOLYBDENITE CONCENTRATES IN ROTARY KILN

SUMMARY

The aim of this study is processing of domestic molybdenum concentrate to produce molybdenum trioxide in rotary kiln under different air conditions and removing copper to use it for the production of various molybdenum products.

Molybdenum has an atomic number 42, an average atomic weight of 95,95, belongs to the sixth group of the periodic system of elements, and occurs between chromium and tungsten vertically and between niobium and technetium horizontally.

235 thousand tons molybdenite concentrate were produced in worldwide 2015. Most of this production were made in China, Chile and U.S.A. China has produced 83 thousand tons, Chile has produced 52 thousand tons and U.S.A. has produced nearly 47 thousand tons. Turkey has produced 400 tons in 2011 but it was 900 tons in 2015. Turkey is currently producing only molybdenite concentrate, not any other molybdenum compounds.

In its pure state, molybdenum is a lustrous gray malleable metal, capable of being filed and polished. It can also be turned and milled without difficulty. Molybdenum is an important refractory metal with a very high melting point (~2610°C). Only carbon, tungsten, rhenium, tantalum and osmium possess still higher melting points. Its boiling point is 5560°C and its density is 10,22 g/cm³ at 20°C. The coefficient of thermal expansion is about one third to one half that of most steels. At elevated temperatures, this low expansion provides dimensional stability and minimizes the danger of cracking. Its thermal conductivity is several times that of many high temperature alloys and approximately half that of copper. Good thermal conductivity together with low specific heat allows molybdenum to be rapidly heated or cooled, with lower resultant thermal stresses than most other metals.

The electrical conductivity of molybdenum, which decreases with increasing temperature, is relatively high, being about one third that of copper. This makes the metal very suitable for electrical applications.

Molybdenum is endowed with a high modulus of elasticity – one of the highest found in commercial metals. The modulus is not affected much by temperature, and even at 800°C, its value substantially exceeds that of an ordinary steel at room temperature.

Molybdenum is stable in air at ambient temperatures. A major weakness of unprotected molybdenum is its failure to resist oxidation at elevated temperatures. There is slight oxidation at about 400°C. At temperatures above about 600°C, the oxidation of molybdenum is so rapid in air or in oxidizing atmospheres with formation of volatile molybdenum trioxide that extended use under these conditions is impractical. This is not so in a vacuum, where uncoated molybdenum has an almost unlimited life. Molybdenum is completely inert in pure hydrogen, argon and helium

atmospheres. Its numerous furnace applications provide ample testimony to this. Above a temperature of about 700°C, the metal is rapidly oxidized by steam to molybdenum dioxide ($\text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2$). Molybdenum exhibits relative inertness in carbon dioxide, ammonia and nitrogen up to temperatures of about 1100°C. At still higher temperatures, a superficial nitride film may form on molybdenum in ammonia and nitrogen atmospheres. At temperatures over 1100°C, molybdenum may become carburized by carbonaceous gases such as hydrocarbons and carbon monoxide. A varying behavior, depending upon the prevailing atmospheres is exhibited by molybdenum in sulfur containing gases. In a reducing atmosphere, molybdenum resists hydrogen sulfide at elevated temperatures very well. A thin adherent sulfide coating forms on the metal rapidly. Molybdenum is variably disposed to the halogens. It has excellent resistance to iodine vapor up to about 800°C, to bromine up to about 450°C and to chlorine up to about 200°C. Fluorine which is the most reactive of the halogens, attacks molybdenum even at room temperature.

Generally molybdenum metal is produced from its high grade sulphide ore through oxidizing roasting of molybdenite in order to obtain molybdenum trioxide, purification of molybdenum trioxide and hydrogen reduction of molybdenum trioxide.

Molybdenum is widely used for the production of ferromolybdenum which is required for the production of alloyed steel. Almost 80 % of molybdenum produced from molybdenum trioxide is used for steel making industries.

When added to steel and cast irons, molybdenum enhances strength, hardenability, toughness, elevated temperature strength and corrosion resistance. In nickel-base alloys, it improves resistance to both corrosion and high-temperature creep deformation.

Molybdenum-based alloys have a unique combination of properties, including high strength at elevated temperatures, high thermal and electrical conductivity and low thermal expansion. Molybdenum metal and its alloys are the first choice in many demanding specialized applications.

The raw material which was used in total oxidizing roasting experiments is local molybdenite concentrate sent by Özdoğu İnş. Tic. Ltd. Şti. According to Özdoğu İnş. Tic. plant production chief, the ore which has 0,4 wt.% Cu and 0,05 wt.% Mo content is subjected to a flotation process in order to obtain enriched two different concentrates which have 27 wt.% Cu and 52 wt.% Mo contents. The chemical analysis of the molybdenite concentrate matches with the company's analysis results with 52 wt.% Mo content.

Technical grade MoO_3 is produced by roasting molybdenite in air atmosphere in a multiple-hearth furnace. The roasted MoO_3 product usually has <0,1% sulphur content.

In this study roasting process were made in rotary kiln under different temperatures (500-550-600-625 and 650°C) and air conditions (atmospheric, stoichiometric 100 % and stoichiometric 200 %). S content were reduced to 0,063 % from 39 %. The roasted MoO_3 product had 2,41 % Cu. This copper needed to remove from the MoO_3 . Copper is limited by 0.5 %.

Leaching experiments were done after roasting experiments to remove copper content. In this study the effects of H_2O_2 were investigated. 20 grams of samples were leached with H_2SO_4 . Leaching process parameters were: 1/5 solid/liquid ratio, 0,6 M acid concentration and room temperature. The samples had 52 % Mo, 0,53 % S and 2,41 % Cu. After leaching process Cu content is reduced to 0,02 % and S content is reduced to 0,0637 %.

In this study, it was aimed to determine the optimum parameter for the roasting process of molybdenum concentrate to produce MoO_3 in a rotary kiln and purify the MoO_3 product by removing the copper content.

A kinetic study were made to roasting experiments which are made under 200 % stoichiometric air conditions. After calculations, activation energy was found nearly 80 kj.

The raw material and the products were characterized by using XRD and AAS.





1. GİRİŞ

Molibdenin birçok cevheri bulunmaktadır. Bunlar molibdenit (MoS_2), vulfenit (PbMoO_4), povelit (CaMoO_4) ve ferrimolibdittir ($\text{Fe}_2\text{MoO}_3\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Ancak molibdenin üretim için kullanılan temel cevher molibdenittir. Alınan molibdenit flotasyon yoluyla zenginleştirilerek molibdenit konsantresi üretilir.

Molibdenit konsantreleri çoğunlukla kavrulur veya saf molibdenit şeklinde yağlayıcı olarak kullanılır. Kavurma işlemi mufla fırınlarında, çok katlı fırınlarda ve döner fırınlarda yapılmakla birlikte ticari olarak genellikle çok katlı fırınlar tercih edilir. Elde edilen teknik kalite molibden trioksit (MoO_3) metalurjik uygulamalar için kullanılmaya elverişlidir. Ancak kimyasal uygulamalar için kullanılacaksa süblimleştirme veya yaş kimyasal işlemiyle saflaştırılır [1].

Bu tez çalışmasında yerli molibdenit konsantresi döner fırında; atmosferik şartlarda, % 100 ve % 200 stokiyometrik hava koşullarında, 500-650°C arasındaki sıcaklıklarda kavrulmuş ve sonuçları irdelenmiştir. Döner fırında kavurma sonrası üretilen molibden trioksite, içerisindeki ana empürite elementi olan bakırı gidermek amacıyla liç işlemi uygulanmıştır. Liç işlemi sülfürik asit çözeltisinde, 1'e 5 katı-sıvı oranında ve 0,6 M'lık asit konsantrasyonunda oda sıcaklığında yapılmıştır ve 2,4,6 ml'lik H_2O_2 ilavelerinin etkileri incelenmiştir.

Türkiye'de molibden ve bileşiklerinin üretimi henüz yapılmamaktadır. Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmesi tarafından 2012 yılından beri molibdenit konsantresi üretilmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan molibdenit konsantresi de Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmesi tarafından sağlanmıştır.

Bu çalışma, yerli molibdenit konsantresinin katma değeri daha yüksek olan ticari kalite molibden trioksit üretimi açısından oldukça önem taşımaktadır.



2. MOLİBDEN

Üretilen molibdenin yaklaşık % 75'i demir esaslı alaşımlarda kullanılır. Isıya dirençli çeliklere, takım çeliklerine, yapı çeliklerine, paslanmaz çeliklere, asite karşı dayanıklı çeliklere; krom, nikel ve vanadyumla birlikte katılır.

Dökme demirlere ilavesi ile aşınma ve hidroklorik asite karşı dayanımını artırır. Nikel, kobalt ve krom esaslı yüksek sıcaklık alaşımlarına katılarak asitlere karşı dayanımını artırır. Saf metalik halde tel şeklinde yüksek sıcaklık elektrik fırınlarında direnç olarak kullanılır. Ampul içerisinde tungsten filamanlara kanca şeklinde kullanılır. 0,1 – 0,2 mm kalınlığındaki levhaları X-ışınlarına hedef malzemesi olarak kullanılır.

Saf molibden ve molibden esaslı alaşımları mukavemetlerini yüksek sıcaklıklarda dahi koruduklarından jet motor ve füze yapımında kullanılır.

Sodyum molibdat (Na_2MoO_4), yazıcı mürekkepleri, vernikler ve boyalar için pigment malzemesi olarak kullanılır.

Molibden oksitler kömür ve petrolün hidratlaştırılmasında katalizör görevi görür [2].

2.1 Molibden Tarihçesi

Molibdenit (MoS_2) cevherlerinin 19. yüzyılın sonlarına kadar grafit veya kurşun cevheri olduğu düşünülmekteydi. Bengt Qvist 1745 yılında bu minerali incelediğinde demir, kükürt ve bakır içerdiğini tespit etmekle birlikte bunlardan başka bir metal daha içerdiğini belirlemiştir.

1778 yılında Carl Wilhelm Scheele molibdenit cevherini nitrik asitle tekrarlı deneylerle buharlaştırıp incelemiştir. Daha sonra Torbern Bergman elde edilen asidik oksitin yeni bir metal oksit olduğunu düşünmüştür. Peter Jacob Hjelm pirolize edildikten sonra karbonlaşan bezir yağı ile redükleyerek metalik molibdeni elde etmiştir. Hjelm'in çalışması 1781'de tamamlanmış olsa da ilk yayını çok sonra yapmıştır. Justus C. H. Heyer 1787 yılında oksiti redükleyerek molibden metalini

elde etmiş, Scheele'nin yaptığı gibi molibdik asit ve kükürt karışımını ısıtarak molibdeniti sentezlemiştir.

Ticari açıdan metalik molibden 1910 yıllarında Coolidge ve Fink'in (General Electric Company) sünek formda metalik olarak elde etmeleriyle önem kazanmaya başlamıştır. 1917 yılında Colorado'nun Climax bölgesinde büyük cevher alanlarının açılması ile büyük miktarlarda molibdene erişim sağlanmıştır. 1920'lerden itibaren geniş çaplı kullanım alanları yavaşça oluşmaya başlamıştır. 1939'dan itibaren de sülfürlü bakır cevherlerinden yan ürün olarak üretimi başlamıştır. Mühendislik malzemesi olarak tekrar dikkatleri çekmesi ise 2. Dünya Savaşı'ndan sonra olmuştur. 1817'lerden 20. yüzyılın başlarına kadar molibden üzerine çok fazla çalışma yapılmıştır ancak bunların çoğu tekrarlanmamış ve modern yöntemlerle onaylanmamıştır. Son zamanlarda ise bu ilgi tekrar artmıştır [3].

2.2 Genel Özellikler

Molibden metalinin genel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Ayrıca yeryüzünde bulunma sırasına göre 53. sırada yer alan bir elementtir ve yaklaşık 1,5 ppm mertebesinde bulunur.

Ticari öneme sahip tek molibden cevheri molibdenittir (MoS_2) (% 60 Mo). En büyük cevher yatağı ise Colorado'nun Climax bölgesinde bulunmaktadır. Diğer molibden cevherleri ise: vulfenit, (PbMoO_4) (% 26 Mo); molibdit veya molibdenok, ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_6 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$) (% 33 Mo) (bileşim değişiklik gösterebilir) ve povellitir (CaMoO_4) (% 48 Mo) [3].

Çizelge 2.1 : Molibden metalinin özellikleri [4,5].

Atom Numarası	42
Atom Ağırlığı	95,95
İzotopları	92, 94, 95, 96, 97, 98, 100
Ergime Noktası	$2622^\circ \pm 10^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası	4800°C
Yoğunluk	$10,2 \text{ gr/cm}^3$
Elastisite Modülü (26°C 'de)	317,15 GPa
Elastisite Modülü (850°C 'de)	268,89 GPa
Isıl İletkenlik (Oda Sıcaklığında)	140 W/mol.K
Spesifik Isı (20°C 'de)	6,24 (cal/gr-atom)

Yaygın olarak kullanılan refrakter metallere sadece tungstenin ve tantalın ergime sıcaklıkları molibdenin üstündedir. Molibdenin elastisite modülü, ticari olarak kullanılan metallere arasında en yüksek değere gösterenlerden birisidir. Molibdenin 850°C'deki elastisite modülü, oda sıcaklığında çelikten üçte bir oranda daha fazladır. Gösterdiği ısı iletkenlik birçok yüksek sıcaklık alaşımından daha yüksektir ve düşük spesifik ısı sayesinde sürekli ısıtma ve soğutmaya olanak sağlar ve düşük ısı gerilime neden olur.

Yüksek sıcaklıklarda oksitlenmeye karşı direncinin düşük olması dezavantaj olsa da daha düşük sıcaklıklarda oksitlenmeye karşı iyi bir direnç gösterir. 370°C'den sonra oksitlenme yavaşça başlar ve 650°C üzerinde ise oksitlenme hızla ilerler. Su buharı, kükürt dioksit ve azotlu oksitler molibdeni yüksek sıcaklıklarda oksitler ancak 1000°C'ye kadar azot ve karbon dioksit gazlarına karşı nispeten inert davranış gösterir.

Molibdenin belirgin iki farklı oksiti vardır: MoO₂ ve MoO₃. Metalin, sülfatlarının, düşük oksitlerinin veya molibdenik asidin kalsinasyonu ile stabil olan trioksit formu elde edilir. Molibden trioksit beyaz renkli, ısıtılınca sarı renge dönen bir katıdır ve 795°C'de ergime gösterir. Ergime noktasının altında molibden trioksit belirgin bir buhar basıncına sahiptir. Yaklaşık 500°C üzerinde süblimleşme gözlemlenmeye başlar. 300°C ile 470°C'leri arasında hidrojen, trioksiti redükleyerek dioksiti oluşturur. 500°C üzerinde ise metal formuna redükler [4].

2.3 Dünya Molibden Üretimi

2015 yılında dünya genelinde 235 bin ton molibden konsantresi üretilmiştir. Bu üretim azalan sırayla; Çin, Şili, Amerika Birleşik Devletleri, Peru, Meksika ve Ermenistan'da gerçekleşmiştir. Bu ülkeler toplam üretimin % 94'üne sahiptir. Çizelge 2.2'de ülke ve yıllara göre olan üretim dağılımı verilmiştir [6].

Molibden trioksitin pazar fiyatları incelendiğinde son 10 yıldaki değişimi Şekil 2.1'te verilmiştir. Görüldüğü gibi 2007-2008 yıllarındaki küresel krizden dolayı yükselen fiyat sonrasında düşmüştür. Çin'in stoklarının azalması sebebiyle 2014 yılında bir artış olmuş ancak sonrasında Asya ülkelerinin pazar paylarını arttırmaları ve rekabetleri sebebiyle düşmüştür [7].

Çizelge 2.2 : Ülkelerin yıllara göre molibden konsantresi üretimi [6].

Ülke	2011	2012	2013	2014	2015
Ermenistan	5745	6525	6900	7162	7200
Kanada	8543	8936	7956	9358	2287
Şili	40889	35,090	38715	48770	52579
Çin	103000	105000	101000	92000	83000
İran	3365	3516	3471	3494	3500
Meksika	10787	11366	12562	14370	11327
Moğolistan	1960	1904	1819	1999	2000
Peru	19141	16790	18140	17018	20153
Rusya	6014	4939	4753	4658	4500
Türkiye	400	600	800	900	900
A.B.D.	63700	60400	61000	68200	47400
Özbekistan	557	522	490	450	450
Toplam	264000	256000	258000	268000	235000

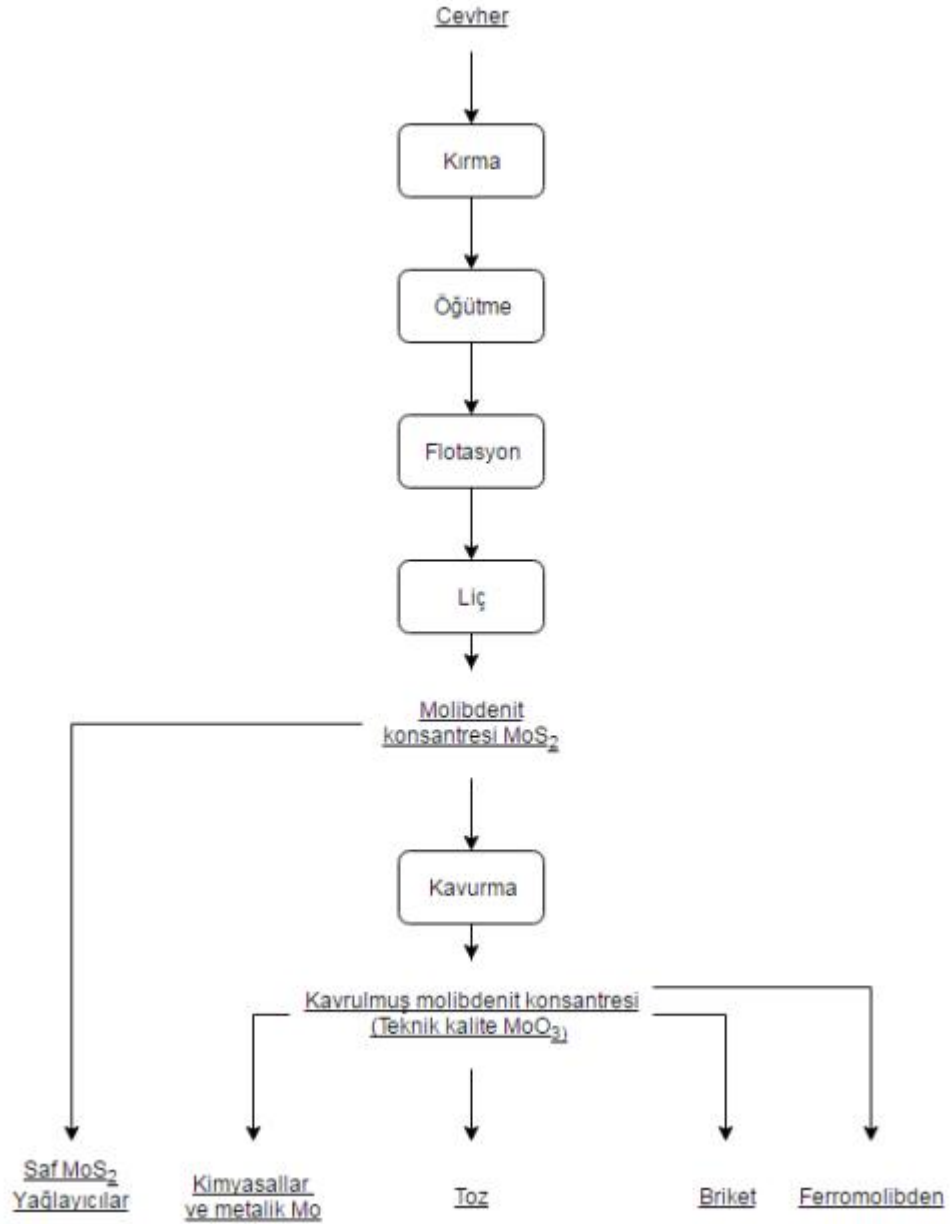


Şekil 2.1 : Molibden oksit fiyatının son on yıldaki değişimi [8].

2.4 Molibden Üretimi

Molibden ürünlerinin üretim akış şeması Şekil 2.2’de gösterildiği gibidir. Cevher kırma ve öğütme gibi fiziksel işlemlerden geçtikten sonra flotasyon uygulanarak

zenginleştirilirken bazı empüritelere uzaklaştırılır. Ardından saflığı arttırmak için liç işlemi uygulanır ve molibdenit konsantresi üretilmiş olur. Bu konsantre saf MoS_2 şeklinde yağlayıcı olarak kullanılabilirdiği gibi çoğunlukla kavruarak teknik kalite molibden trioksite ve nihai ürüne dönüştürülür.



Şekil 2.2 : Molibden bileşiklerinin üretim akış şeması [9].

2.4.1 Molibdenit konsantresinin üretimi

Kırma, eleme ve öğütme işlemleri uygulanan cevher, sonrasında flotasyon işlemine tabi tutulur. Dünyadaki molibdenitin çoğu bakır cevherlerinin işlenmesinde yan ürün olarak üretilmektedir. Bakır flotasyonu sırasında molibdenitin flotasyonu; toplayıcı

tipine, flotasyon PH'ına ve kullanılan hidrokarbon yağına bağlıdır. Bakır molibden cevherine flotasyon yapılırken molibden kazanımını arttırmak amacıyla fuel oil veya kerosen katılır. Bazı durumlarda fuel oil ve kerosen köpürmeyi engeller ve sıklıkla hidrokarbon ilavesinden kaçınılır. Hidrokarbon yağları genellikle molibden ile bakırın ayrılması safhasında kullanılır. Bazı hidrokarbon yağlarının bakır-molibden flotasyonuna ve ayrılmasına etkisi Çizelge 2.3'te verilmiştir [10].

Çizelge 2.3 : Bazı hidrokarbon yağlarının bakır-molibden flotasyonuna etkisi.

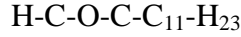
Yağ Tipi	Viskozite (cSt, 35 °C)	% MoS ₂ Kazanımı
Kerosen	1.32	81
Store Oil	1.85	84
Royalite flotation oil	1.85	84
E407 Solvent	1.87	83
Dieseline	2.23	83
Light Furnace Oil	3.39	84
Untreated CCLGO	3.39	85
Pella 911	7.23	86
Ondina 17	16.7	89
Carnea 21	22.0	87
Sunray DX Vapor Oil	22.0	86
Texaco no:539	22.2	86
100/100 Motor Stock	22.3	86
100/100 HVI Pale	22.9	87
50:50 Light Furnace Oil	17.5	87
90/210 Pale Oil	17.9	88
50/50 Light Furnace Oil	18.8	86
Mix		
L50/210 HVI bight stock	24.9	91

Carnea 21, Sunray DX Vapor Oil ve Texaco no:59 gibi yüksek viskoziteli yağlar yüksek oranda molibden kazanımı sağlar. Tam tersine, düşük viskoziteli yağlar ise düşük geri kazanımı sağlar.

Hem Cu-Mo konsantrelerinde hem de MoS₂ ayrılmasında molibden kazanım oranı kullanılan köpürtücüye bağlıdır. Yapılan çalışmalar sonucunda aromatik alkollerin

(ör: çam yağı) ve alkoksi parafinlerin MoS₂ kazanım oranlarının normal alkollere (MIBC) veya glükole göre daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır.

Bakır-molibden ayrılmasında normal yağ kullanıldığında oluşan köpük kurudur ve söner. Emülsifiye edici maddelerin kullanımı molibden kazanımında ciddi bir artış sağlamaktadır. Sülfatlanmış hindistan cevizi yağı (Artic Sintex L), emülsifiye edici madde olarak tesislerde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yağın formülü ise;



şeklinindedir. Bir başka emülsifiye edici madde ise lauril sülfatlardır (C₁₂-H₂₃-SO₄-Me). Sintex kullanımının avantajı, lauril sülfatlar gibi pulp iyonlarla etkileşime girmiyor, bu da daha stabil bir ortamla birlikte Cu-MoS₂ ayrılmasını kolaylaştırmaktadır.

Bakır-molibden ayrılması nispeten kompleks bir prosestir ve Cu-MoS₂ konsantrelerinin bileşimine ve yapısına bağlıdır. Cu-MoS₂ ayrılmasını etkileyen önemli parametreler;

Cu-MoS₂ bulk flotasyonunda kullanılan toplayıcı çeşidi. Örneğin ksantat kullanıldıysa mineral yüzeyinden toplayıcının ayrılması Na₂S veya NaHS ile yapılır. Ancak ditiyofosfat veya ditiyokarbamat kullanıldığında ise bu toplayıcıların ayrılması Na₂S veya NaHS ile tamamlanamaz ve dolayısıyla Cu-MoS₂ ayrılması için farklı bir yöntem kullanılır.

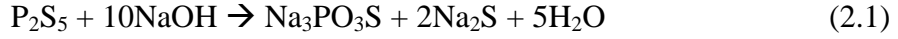
Bulk konsantrede bulunan Cu mineralinin tipi. Ana bakır minerali kalkopirit ise ayrılma işlemi Na₂S veya NaHS ile yapılır. Eğer kalkosit, bornit, kovelit veya dijenit gibi farklı minerallerse ayırma işlemi için farklı bir yöntem izlenir.

Bulk konsantresinin içerdiği empüriteler. Bulk konsantresi; altın, gümüş, çinko ve yüzebileen sülfürsüz gang mineralleri içerebilir. Bunları gidermek için çeşitli yöntemler kullanılır.

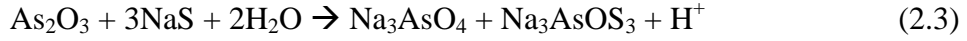
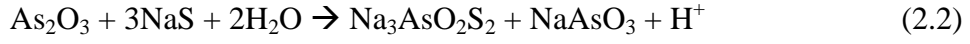
Cu-MoS₂ ayrılması üzerine çalışmalar yapılmış ve çeşitli yöntemler geliştirilmiştir, hala da bu çalışmalar devam etmektedir. Ayrılma yöntemleri ve açıklamaları Şekil 2.4'te verilmiştir.

Cevherde ana bakır cevheri kalkopiritse, sülfat ayırma yöntemi kullanılır. Kalkopirit ve bornitin karışık olduğu bazı durumlarda ise NaHS yerine Na₂S kullanılır.

Nokes reaktifleri birkaç işletmede kullanılmaktadır ve yerlerini başka yöntemlere bırakmaktadır. Fosfat Nokes P_2S_5 'in NaOH ile tepkimesi sonucu oluşur:



Arsenik Nokes (Anamol D) ise arsen trioksitin Na_2S ile reaksiyonu sonucu oluşur. İki farklı şekilde elde edilebilir.



Bastırıcı maddelerin; HS^- , sodyum arsenat ve mono-di-tri tiyoarsenat karışımlarından oluştuğu düşünülmektedir. Anamol D ilavesi ile HS^- iyonları bastırıcılık olarak arsenik bileşiklerine göre daha önemli bir rol kazanmaktadır. Oksitlenmeyi yavaşlatmayı sağlamaktadır. Endüstriyel ölçekte kullanılan önemli ayırma yöntemleri Çizelge 2.4'te verilmiştir [10].

Çizelge 2.4 : Endüstriyel ölçekte kullanılan önemli ayırma yöntemleri.

Yöntem	Açıklama
Kavurma Yöntemi	250 - 450°C arasında Cu-MoS ₂ bulk konsantresinin oksitleyici kavrulması. Kavrulan konsantre tekrar pulp haline getirilir. Molibden kullanılan yağ ve köpürtücü ile yüzdürülür. Bazı durumlarda silisli gang mineralleri, katyonik toplayıcı ile molibden üzerinde yüzdürülür ve bu yöneme “Utah Prosesi” denir.
Buhar İşlemi	Cu-MoS ₂ % 45-65 oranında katılaşıncaya kadar kıvamlaştırılır. Kıvamlaştırılan pulp kireç ilavesi ile yarım saat-1 saat boyunca 11-11.5 pH’a ayarlanır. 1-4 saat boyunca buhar işlemine maruz bırakılır, pulp sıcaklığı kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa ayarlanır. Isıtma sonrasında pulp hava ile 30-35°C’ye kadar soğutulur. Sonrasında pulp % 15-25 katı oranı olacak kadar seyreltilir ve molibden köpürtücü ve yağ kullanarak yüzdürülür ve temizlenir.
Ferrosiyanür Yöntemi, Na ₄ Fe(CN) ₆	Bu işlem geliştirilerek birden fazla yöntemle yapılabilecek hale getirilmiştir. Temel yöntemde konsantre susuzlaştırılır ve oksitleyici katkıları eklenir. Ardından ferrosiyanür eklenerek MoS ₂ yüzdürülür. Temizleme kademesinde NaCN de eklenebilmektedir.
Nokes Yöntemi	1. LR 744; P ₂ S ₅ ve NaOH’in reaksiyonu sonucu oluşan bir üründür. Bulk konsantresi önce susuzlaştırılır ardından LR 744’le işleme sokulur. Bazı durumlarda (NH ₄) ₂ S ile ön işleme sokulur. Temizleme evresinde sodyum siyanür kullanılır, bazı durumlarda NaHS de kullanılabilir. 2. Arsenik Nokes; As ₂ O ₃ ve Na ₂ S’in reaksiyonu sonucu oluşur. Bu bastırıcı madde tek başına kullanılabildiği gibi NaCN veya K ₄ Fe(CN) ₆ ile de kullanılabilir.
Sülfat Yöntemi	Bu yöntem en yaygın kullanılan yöntemdir ve Na ₂ S veya NaHS’le işleme sokulmadan önce susuzlaştırma yapılır. Kullanılan diğer maddeler: NaHS : (NH ₄) ₂ S = 80:20 veya 85:15 NaHS + Na ₂ Cr ₂ O ₇ NaHS + NaZn(CN) ₄ , NaCN Buhar + NaHS (veya Na ₂ S)

2.4.2 Saf molibden trioksit üretimi

Molibden trioksit kavurma işleminin son ürünüdür. Üretilen oksitin % 70'i sonrasında başka işlemlere maruz bırakılırken kalan kısmı teknik kalite molibden trioksit olarak satışa çıkar. Saf molibden trioksit, kimyasal ve kataliz işlemlerinde olduğu gibi süperalaşım üretimlerinde de oldukça fazla rağbet görür. Saf molibden trioksit, teknik kalite molibden trioksitin bazı işlemlerden geçirilmesiyle elde edilir. Bu işlemler; (1) kimyasal çözünme ve kristalizasyon ve (2) süblimleşmedir. Kimyasal işlemde teknik kalite oksit amonyak içerisinde çözünür. Ardından süzülür ve nitrik asit içerisinde çöktürülür. Son olarak ısıtılarak saf molibden trioksit elde edilmiş olur. Amonyak liçi sırasında; bakır, fosfor, demir ve diğer metaller molibdenle birlikte çözünürler. Bunlar amonyum hidrosülfitle sülfat olarak çökerler. Saflaştırılan molibden ürünü, süzülen çözeltilerden amonyum molibdatın buharlaştırılıp kristallendirilmesiyle tekrar çöktürülebilir. Sonrasında molibden trioksit elde etmek için hava ortamında ısıtılır. Alternatif olarak molibdik asit, pH'nin nitrik asit veya hidroklorik asit eklenerek 1-2 değerlerine ayarlanmasıyla da çöktürülebilir. Kristalizasyondan en iyi sonuç çözeltilerin 60-100°C'a ısıtılmasıyla alınır. Safiyet yeterli değilse kristalize edilen ürün amonyak içinde tekrar çözülerek çöktürülebilir. Süblimleştirme işlemi kimyasal yöntemle göre daha çok tercih edilir. Bu yöntemin avantajı molibden trioksit 600°C üzerinde dahi süblimleşebilmektedir. 1100°C civarlarında buharlaşma noktasına sahip oksit 600-700°C arasında uçuculaşmaya başlamaktadır ancak belirgin bir uçuculuğun gözlemlenmesi ergime noktası olan 795°C üzerinde başlar. Endüstriyel uygulamalarda 1000-1100°C arasında süblimleştirilir. Ürün molibden trioksit dışında çeşitli metallerin oksitlerini ve molibdatlarını da içerebilir. Demir, bakır ve silisyumun oksitleri 900-1000°C arasında uçmaz. Kalsiyum molibdat ısı olarak 1200-1300°C'a kadar stabildir ve uçmaz. Bakır molibdat ise bakır oksit ve molibden oksite ayrışır. Kurşun molibdat ergime noktası olan 1050°C'ta uçucu hale gelir bu yüzden kurşun molibdat varlığında 1000°C geçilmemelidir. Bu işlemin yapıldığı sistemlerin birinde kavrulmuş numune, elektrikli fırının dönebilen potasına yerleştirilir. Yatay olarak 20-35° eğim verilir. Eğimli yüzey uçuş yüzeyini arttırmaktadır. Bobinli ısıtıcıların yardımıyla pota 900-1000°C'ye ısıtılır. Potaya sürekli olarak hava beslemesi yapılır. Hava ile birleştirilen buhar molibden trioksit, Aspiratörden geçirilerek torbalı filtrelerden geçirilir. Molibdenin % 60-70'i uçurular. Kalan çökeltiye, molibdeni

kazanmak için hidrometalurjik işlem uygulanır. Kimyasal ve süblimleşme yoluyla saflaştırılan molibden trioksit analiz sonuçları Çizelge 2.5'te verilmiştir [11].

Çizelge 2.5 : Kimyasal işlem ve süblimleşme işlemi sonrası molibden trioksit bileşimi.

Bileşen	Kimyasal İşlem (%)	Süblimleştirme (%)
Molibden Trioksit	Min. 99,5	Min. 99,8
Ağır Metaller	Max. 0,005	Max. 0,001
Fosfat	Max. 0,005	Max. 0,005
Klorür	Max. 0,005	Max. 0,001
Sülfat	Max. 0,005	Max. 0,010
Nitrad	Max. 0,005	Max. 0,001
Amonyak	Max. 0,003	-
Magnezyum Grubu	Max. 0,100	-
Uçucu Olmayan Kirlilik	-	Max. 0,006

2.4.3 Kavurma yoluyla molibden trioksit üretimi

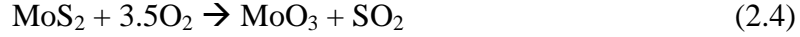
Molibdenit konsantrelerinden teknik kalite molibden trioksit üretimi için kavurma işlemi yapılır. Bu işlem; döner fırınlarda, çok katlı fırınlarda, akışkan yataklı fırınlarda ve mufla tipi fırınlarda yapılabilir. Teknik kalite molibden trioksitin en önemli empüriteleri; S, Cu, Pb ve P'dur. Teknik kalite oksitlerde ve briketlerde bulunabilecek maksimum empürite oranları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Teknik kalite oksitlerde ve briketlerde bulunabilecek maksimum empürite oranları.

Element	Teknik Kalite Oksit (%)	Briket (%)
Molibden	56-60	51-54
Kükürt	0,15 max.	0,15 max.
Bakır	0,1 max.	0,15 max.
Fosfor	0,05 max.	0,05 max.
Kurşun	0,1 max.	0,1 max.
Karbon	-	10-15 max.

Molibdenit konsantresinin kavurma işlemi çeşitli reaksiyonlardan oluşur ve bu reaksiyonlar 4 ana grupta toplanabilirler. Bunlardan ilki molibdenitin

oksitlenmesidir. Oksitlenme işlemi atmosfer şartlarında 500°C üzerinde gerçekleşir ve ekzotermiktir.

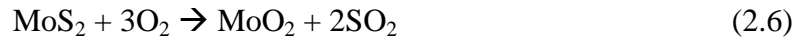


Reaksiyon 2.4'e göre gerçekleşen kavrulma işleminde teorik kütle kaybı % 10,04'tür. 400°C'de yoğun bir oksit filmi oluşmaya başlar ancak sıcaklık 550-600°C'lere çıktığında oluşan oksit tabakası poroz bir yapıdadır. Bu sıcaklıklarda ve normal kükürt dioksit-oksijen konsantrasyonlarında tek kararlı fazın MoO₃ olduğu Şekil 2.3'te Kellog diyagramında gösterilmiştir.

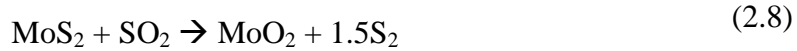
İkinci grup reaksiyonlar ise molibden trioksit ve molibdenit arasında olanlardır. Havanın yetersiz kaldığı durumlarda 600-700°C'leri arasında molibden dioksit oluşumu gözlenir.



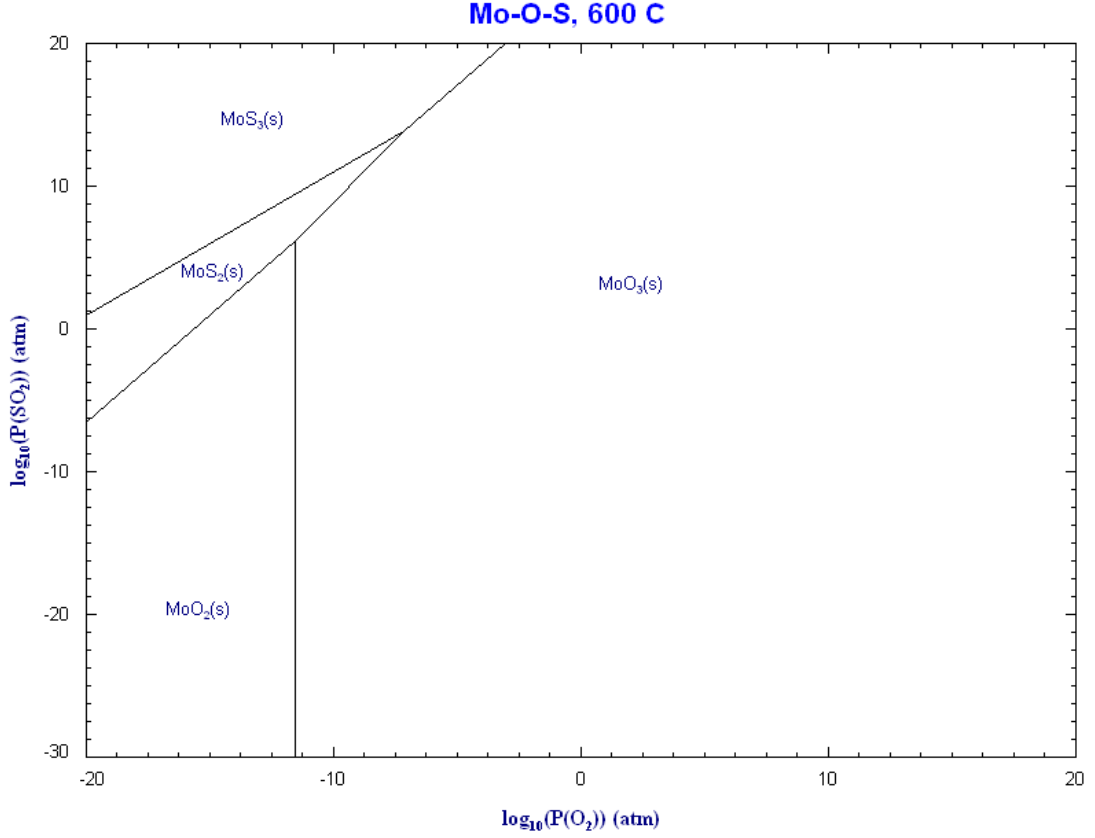
Reaksiyon partiküllerin iç yüzeylerinde meydana gelir. Molibden dioksitin oluşum reaksiyonu reaksiyon 2.5'te verilmiştir. Bunun dışında molibden dioksit oluşmasına neden olan başka reaksiyonlar da mevcuttur. Bunlardan bir tanesi, gerekli sıcaklık ve ortam koşulları sağlandığında oluşan reaksiyon 2.6'dır. Bu reaksiyona göre molibden dioksit, molibdenitin direk oksidasyonu sonucu oluşur.



Bir diğer reaksiyon olan reaksiyon 2.7'ye göre oluşan molibden trioksit kükürt gazıyla reaksiyona girebilir ve reaksiyon 2.8'e göre ise molibdenit, kükürt dioksit gazıyla reaksiyona girebilir.

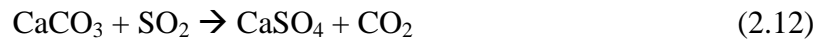


Üçüncü grup reaksiyonlar ise diğer sülfürlü minerallerin oksidasyonudur. Molibdenit genel olarak demir, bakır ve çinkonun sülfürlerini içerir. Bu sülfürler, molibdenit 550-600°C'de oksitlenirken oksitlenirler veya sülfatlaşırlar.



Şekil 2.3 : 600⁰C’de Mo’in Kellog diyagramı.

Bu reaksiyonlar 2.9, 2.10 ve 2.11’de verilmiştir. Farklı elementlere ait sülfatlar farklı sıcaklıklarda ayrışmaya başlayabilir. Örneğin, demir sülfat 450-500⁰C’de büyük ölçüde ayrışmaktadır. Bakır sülfat 600-650⁰C’de ayrışırken çinko sülfatın ayrışması 700⁰C üzerindedir. Konsantre kalsiyum karbonat içeriyorsa kavurma sırasında kalsiyum sülfat da reaksiyon 2.12’ye göre oluşabilmektedir.



Dördüncü ve son reaksiyon grubu ise molibden trioksit ile çeşitli oksitler arasında gerçekleşip molibdatlar oluşturan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar 2.13, 2.14 ve 2.15’te verildiği gibidir ve M harfi Ca, Cu, Zn ve Pb gibi elementleri temsil etmektedir.



Molibden trioksit, bakır molibdat ve kalsiyum molibdat ile ayrı ayrı düşük ergime noktalı ötektikler meydana getirir. Bu da sinterleşme sıcaklığını düşürür ve yüksek oranda bakır ve kalsiyum içeren bir sinter ürünü oluşmasına neden olabilir. Ayrıca kalsiyum ve kurşun suda az miktarda çözünürler ve konsantre içerisindeki varlıkları kavurma verimini düşürmektedir. Demir molibdat amonyak çözeltisinde yavaşça çözünür fakat çinko ve bakır molibdatlar daha hızlı çözünürler. Molibdenit konsantrisinde silikanın varlığının ise pek bir önemi yoktur çünkü molibden trioksit ile silika etkileşime girmezler.

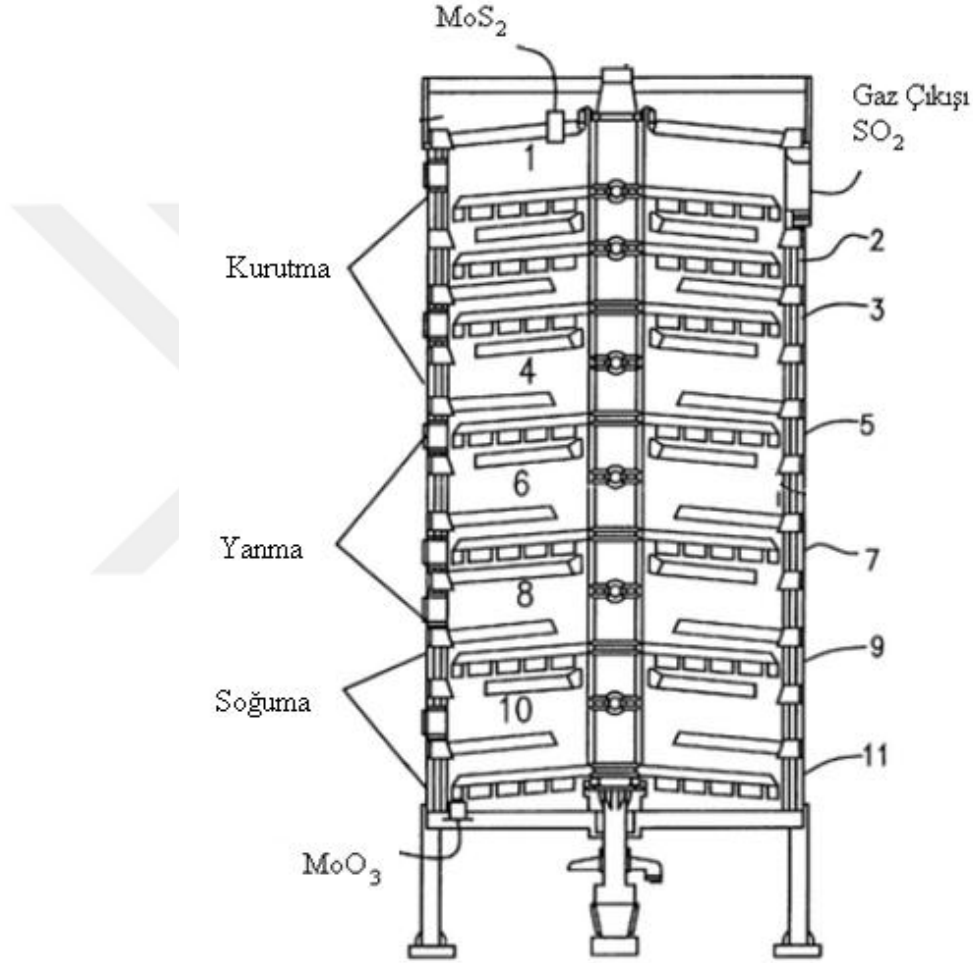
Bakır sülfat, çinko sülfat ve piritlerin kavurulmasında çok katlı fırınlar uzun süredir kullanılmakla birlikte molibdenit kavurulmasında da endüstriyel çapta kendisine yer bulmuştur.

Çok katlı fırının şematik görüntüsü Şekil 2.4'te verilmiştir. 12 katlı bu fırının ilk 3 katında kurutma ve önısıtma işlemi yapılır. 3-9 arasındaki katlarda ise kükürtün çoğu giderilir ve son 3 katta ise trioksite dönüşüm tamamlanır. 6 - 12 arasındaki çift sayılı katlarda hava ile doğal gazı karışımı kullanan ısıtıcılar bulunur. Bu katların her birinde 6 ile 12 arasında ısıtıcı bulunur. Her katta oksidasyon işlemi kontrol altında tutmak amacıyla hava girişi kontrol edilir. Kavruyan numune fırının altından toplanır. Toplanan üründe kükürt oranı % 0,1'e veya daha azına indirilmiş olur.

Çok katlı fırınlar yaygın olarak kullanılırsalar da bazı sınırlamalar vardır. Bunlar;

- Fırının iş hacmi sınırlıdır.
- Fırında çok fazla hareketli parça vardır.
- Reaksiyon ekzotermik olduğu için katlar arasında sıcaklık farkı oluşabilmektedir. Buhar fazına geçen molibden trioksit nispeten daha düşük sıcaklıktaki bir katın çeperinde sinterlenebilir.
- Sinterlenmiş sert molibdatlar ve oksitler hareketli parçaların aşınmasına neden olur. Fırının iç kısmı bunu önlemek amacıyla sürekli temizlenmelidir.

- Şarjın %20'ye kadarlık bir kısmı, ince tozun taşınması sebebiyle ayrılabilir. Bu toz geri kazanılıp kullanılmalıdır.
- Sıcak katlarda molibden trioksit süblimleşir.
- Oksitlenme işlemiyle birlikte kükürt dioksit gazı çıkışı olur. Bu gazdan sülfürik asit üretimi pek ekonomik değildir. Bu alanda yapılan çalışmalar genellikle molibdenitin kavrulması üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 2.4 : Çok katlı fırın [12]. (1-11:Kat numaraları)

Climax bölgesinden çıkarılıp kavrularak üretilen teknik kalite molibden trioksitin içerdiği ortalama empüriteler Çizelge 2.7'de verilmiştir. Çizelge 2.8'de ise Endako'dan çıkarılıp kavrulduktan sonra üretilen molibden trioksitin içeriği verilmiştir.

Çizelge 2.7 : Climax bölgesindeki cevherin kavrulmasıyla elde edilen molibden trioksitin bileşimi.

Element	Miktarı (%)
Cu	0,04 – 0,1
Pb	0,03 – 0,06
Fe	0,2 – 0,8
Sn	0,02 – 0,04
Bi	0,01 – 0,016
Ca	0,1 – 0,15
Mg	0,03 – 0,04
SiO ₂	2 - 5
Al ₂ O ₃	0,05

Çizelge 2.8 : Endako molibden trioksitin bileşimi.

Element	Aralık (%)	Tipik (%)
Mo	57 – 62	59
Cu	0,05 – 0,1	0,075
S	0,03 – 0,1	0,06
P	-	0,01
Pb	0,015 – 0,05	0,025
Bi	0,02 – 0,04	0,03
SiO ₂	5 - 15	8
Fe	0,02 – 0,45	0,35
CaO	0,050 – 0,120	0,07

2.4.4 Ferromolibden üretimi

Ferromolibden molibden trioksitin metalotermik yöntemle endükleme ile elde edilebilir. Metalotermik redüksiyon ürünleri düşük miktarda karbon içerirler veya içermezler. Farklı yöntemlerle de ferroalaşımlar üretilir ancak pek ekonomik değildir. Reaksiyon 2.16'ya göre molibden trioksit C ile elektrikli fırınlarda endüklenebilmektedir ancak molibden kaybı görülür, elektrikten kaynaklı maliyetli bir süreçtir ve sonrasında C'ü gidermek için yapılacak rafinasyon işlemi düşünüldüğünde dezavantajları olan bir yöntem olduğu görülmektedir. Bu yüzden redüksiyon alüminyum ilaveli silikotermik şekilde yapılmaktadır.



Redükleyici olarak silisyum (ferrosilisyum olarak) ve alüminyum karışımı, molibden trioksit ve demir oksitle birlikte kullanılır. Gerçekleşen reaksiyonlar ve reaksiyon ısıları Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9 : Ferroalaşım üretimindeki reaksiyonların ısıları ve spesifik ısıları [13].

Reaksiyon	Reaksiyon Isısı H ₂₉₈ , (cal)	Spesifik Isı, kcal/kg
$2/3\text{MoO}_3 + \text{Si} \rightarrow 2/3\text{Mo} + \text{SiO}_2$	-88000	717
$2/3\text{MoO}_3 + \text{FeSi} \rightarrow 2/3\text{Mo} + \text{Fe} + \text{SiO}_2$	-67000	372
$2/3\text{MoO}_3 + 4/3 \text{Al} \rightarrow 2/3\text{Mo} + 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	-145700	1147
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Si} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{SiO}_2$	-229100	567
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Si} \rightarrow 4\text{FeO} + \text{SiO}_2$	-74100	216
$2/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4/3\text{Al} \rightarrow 4/3\text{Fe} + 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	-135000	978

Yapılan çalışmalar sonucunda 530 kcal/kg'lık spesifik ısının metali ve cürufu 1900°C'e kadar çıkarmaya yettiği bulunmuştur.

Karışım yalnızca konsantre ve ferrosilisten oluşuyorsa, yüksek ergime noktalı ve kalın silika esaslı bir cüruf oluşur. Cürufun ergime noktasını düşürmek için kireç ve fluşpat ilavesi yapılır. Alüminyum ilavesi cüruftaki silika oranını düşürür ve daha ince bir cüruf tabakası oluşmasını sağlar.

100 kg'lık bir molibden konsantresi için gerekli şarj maddeleri ve miktarları Çizelge 2.10'da verilmiştir. Eklenen demir cevherinin % 48'i Fe'e indirgenir % 52'si ise FeO'e indirgenir. Bu işlemde molibden % 99 oranda indirgenir.

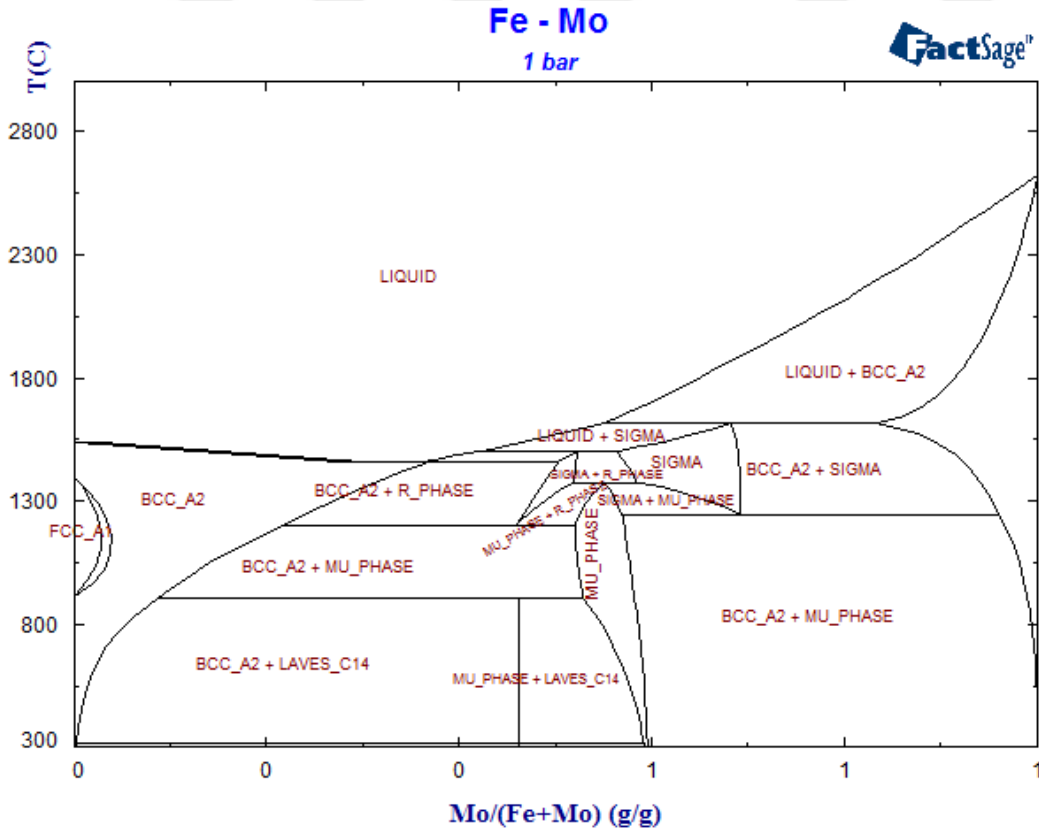
Çizelge 2.10 : Ferromolibden şarj bileşimi [14].

Şarj Malzemesi	Kg
Molibden Konsantresi	100
Ferrosilisyum (%75 Si)	35,1
Demir Cevheri	26
Demir Talaşı	19,5
Fluşpat	2
Kireç	3
Alüminyum Tozu	3,7

Şekil 2.5'te Fe-Mo faz diyagramı verilmiştir. Çizelge 2.11'de ise ferromolibdene ait bazı standartlar görülmektedir.

Çizelge 2.11 : Bazı ferromolibden standartları [16,17].

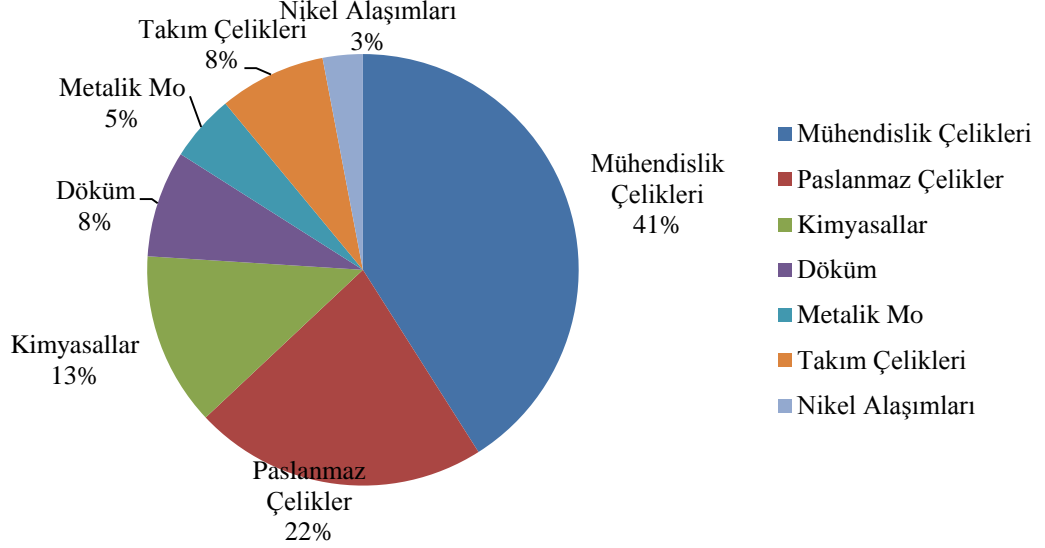
Standart	İsim	Mo (Min)	Si (Max)	C (Max)	S (Max)	P (Max)	Cu (Max)	Pb (Max)	Sn (Max)
ASTM A132- 04	A1	60	1	0,1	0,15	0,05	1	0,01	0,01
	A2	60	1	0,1	0,15	0,05	0,2	0,01	0,01
DIN 17561	FeMo 70	60-75	1	0,1	0,1	0,1	0,5		
	FeMo 62	58-65	2	0,5	0,1	0,1	1		
ISO 5452	FeMo 60	55-65	1	0,1	0,1	0,05	0,5		
	FeMo 70	65-70	1,5	0,1	0,1	0,005	0,5		



Şekil 2.5 : Fe-Mo faz diyagramı [15].

2.4.5 Molibdenin kullanım alanları

Molibden çeşitli formlarda kendisine birçok kullanım yeri edinmiştir. 2015 yılına ait kullanım grafiği Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 : Molibdenin kullanım alanları [18].

Molibdenin çeliklerde kullanım oranı ağırlık olarak % 10'a kadar çıkabilmektedir. Genellikle tek başına kullanılmaz, farklı alaşım elementleriyle birlikte kullanılır.

Yüksek gerilim altında çalışan dişliler, şaftlar, çeşitli makine parçaları, havacılık sanayi, otomobiller gibi yerlerde kullanılan mühendislik çeliklerine molibden ilavesi sertleştirilebilirliği arttırmaktadır. Ergitme ve dökme gibi yöntemlerle ilavesi gerçekleştirilen molibdende oksidasyona uğrayıp verim düşürme gibi bir sorun olmaz. Ayrıca hurda içerisindeki molibdenin neredeyse tamamı geri kazanılıp kullanılabilir, bu da alaşım hurdalarının kullanımını arttırmaktadır. Temper gevrekliğini önleyici özellik göstermekle birlikte işlenebilirliği arttırmaktadır. Bu yüzden AISI çeliklerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Molibden, paslanmaz çeliklerin korozyon dayanımlarını arttırmaktadır. Bu yüzden normalden daha korozif ortamlarda molibden içeren paslanmaz çelikler kullanılır. Kimyasallara maruz kalan yerlerde veya denizle ilgili uygulamalarda tercih edilirler. Östenitik paslanmaz çeliklere % 2-7, duplex paslanmaz çeliklere ise % 3-5 aralığında eklenir. Ayrıca ferritik paslanmaz çeliklere de % 1-2 oranda ilavesi korozyon dayanımını arttırdığı gibi bu paslanmaz çeliklerin yüksek sıcaklıklardaki mukavemetini de artırır [11,18].

Düşük karbonlu, % 0,5 Mo ilaveli çelikler sıklıkla borularda, valflerde, flanşlarda, kızgın buhara maruz kalan yerlerde, kraking fırını parçalarında kullanılır. Ayrıca büyük kazanlarda ve yüksek basınçlı kaplarda da kullanılırlar. Molibdenin mukavemeti arttırması sebebiyle et kalınlığında bir incelmeye ve ağırlıktan kazanılmasını sağlar. Yüksek sıcaklıklarda gösterdiği yüksek mukavemet ve iyi kaynaklanabilirlik özellik sergilemeleri sebebiyle sıklıkla kullanılırlar.

Buhar türbini rotorları uzun süreli yüksek gerilmelere ve dönmeden kaynaklı gerilmelere dayanıklı olmalıdır. Bazı durumlarda seçilen malzeme kullanıldığı sıcaklıktaki mukavemetine göre seçili ve bu durumda molibdenli çelikler öne çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklar için % 0,4 – 0,6 Mo ilavesi yapılır. Molibden ilavesiyle büyük rotora su verme ısı işlemleri yapılmasına gerek kalmadan istenen sertlik kazandırılabilir. Çizelge 2.12’de buhar türbin rotorlarında kullanılan çelikler için 3 farklı bileşim verilmiştir. Bu alaşım elementlerinin yanında bazı durumlarda az miktarlarda V ilavesi de yapılmaktadır.

Çizelge 2.12 : Buhar türbin rotorlarında kullanılan çelikler için 3 farklı bileşim.

Bileşen (%)	1	2	3
C	0,3	0,3	0,3
Mn	0,75	0,75	0,75
Si	0,3	0,3	0,3
Cr	-	-	0,9
Mo	0,5	0,5	0,5
Ni	-	2,75	2,5

Tel şeklinde üretilen molibdenin büyük bir kısmı ampul sektöründe mandrellerde ve destekleyicilerde kullanılır. Tungsten filamanlar molibden mandrellere sarılıdır. Daha ekonomik ve tungstene göre işlenmesi daha kolaydır.

Molibdenden yapılan dirençlerin kullanıldığı fırınlar 1600-2000⁰C’lere kadar çıkabilen fırınlardır. Ancak ısıtma elemanları (tel, çubuk, şerit veya geniş levha) redükleyici veya inert ortamla veya vakum ile korunmalıdır. Molibden fırınlarında hidrojen sıklıkla kullanılır. Hidrojen atmosferinde molibden uzun ömürlüdür. Fırın endüstrisinde ayrıca radyasyon kalkanı, tampon, çeşitli destek üniteleri gibi yüksek sıcaklık kontrollü fırın parçalarında da kullanılır.

Saf molibdenit olarak yağlayıcı veya yağlayıcılara katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Normal yağların dayanamadığı sıcaklık ve basınçlara dayanması bu koşullarda kullanılmasını sağlamaktadır.

Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörler kolaylıkla elektron alıp verebilmelidir bu da molibden ürünlerinin önemli bir özelliğidir. Molibden veya molibden ürünleri (MoS_2 , MoO_3 vs.) endüstriyel ölçekte aşağıdaki alanlarda kullanılır.

- Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları
- Bazı organiklerin sentezi (ör:hidrojenasyon krakingi, petrol fraksiyonlarının alkilasyonu ve dönüştürülmesi, Fischer-Tropsch sentesi)
- Azot ve hidrojenden amonyak sentezi
- Bazı organiklerin kraking reaksiyonları (ör: asetonun ketona krakingi)

Molibden ayrıca renk pigmenti olarak da kullanılmaktadır. Otomotiv sektörü için kırmızıdan turuncuya çeşitli tonlarda renk pigmenti olarak kullanılır. Bu pigmentler kromat ve kurşun molibdatın ortak çöktürülmesiyle elde edilir. Bu ikisine ek olarak kurşun sülfat gibi çözülmeyen kurşun ürünleri de eklenebilir.

Reaktif olarak kullanılan molibden ürünleri ise; molibdik anhidrit, amonyum paramolibdat, amonyum molibdat, fosfomolibdik asit ve sodyum molibdattır. Molibden reaktiflerinin en çok kullanıldığı alanlar ise; fosfor, silisyum ve arsenik tespitleridir. Amonyum fosfomolibdatın nitrik asit çözeltilerinde çözünmez oluşu, etkileşim içindeki bileşenlerden (demir, alüminyum, kalsiyum vs.) veya iyonlardan fosfat iyonunu ayırmaya yarar.

Molibdenli kimyasallar alev ve duman önleyici olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum ve çinko molibdat içeren molibden kompleksleri dumanı azaltır ve alevin ilerlemesini önler. Bu kompleksler, plastize edilmiş polivinil klorürle birlikte; otomotiv, tel ve kablo, yapı endüstrilerinde kullanılır [11].



3. LIÇ İŞLEMİ İLE MOLİBDEN TRIOKSİTİN SAFLAŞTIRILMASI

Metal bilimi ve teknolojileri düşünülduğünde liç işlemi geri kazanım veya saflaştırma işlemi için çok önemli bir prostistir. Hidrometalurjik işlemler arasında liç işlemi, yüksek saflıkta nadir ve kıymetli metal üretimi için öne çıkan bir işlemidir. Yapılan birçok yeni çalışmada liç işlemi yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalarla verim sürekli artmaktadır.

Oksitleme sonucu elde edilen toz (MoO_3) veya Fe-Mo alaşımlarının % 80'i çelik üretiminde alaşım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çelik üretiminde kullanılan molibden trioksitte Cu oranı % 0,5'i geçmemelidir. Bu yüzden kavurma işlemi sonrasında molibden trioksite saflaştırma işlemi yapılmalıdır.

Jin-Young Lee ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada H_2SO_4 çözeltisinde liç yapmışlar ve asit konsantrasyonu, sıcaklık, pulp yoğunluğu ve liç süresi parametre olarak incelenmiştir. Yaptıkları çalışmada Cu, Zn ve Fe giderimi incelenmiştir. İnceleme sonucunda bakır giderimi için optimum koşulların; ağırlıkça % 2,5 asit konsantrasyonu, 20°C (oda sıcaklığı), 30 dakika ve % 20'lik pulp yoğunluğu olduğu bulunmuştur [19].

Jae-Chun Lee ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise katı-sıvı oranı, sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametreleri incelenerek optimum sonucun oda sıcaklığında (22°C 'de); % 1,5'lük H_2SO_4 çözeltisi, katı-sıvı oranının 1 ve sürenin 10 dakika olduğu bulunmuştur [20].

Kağan Benzeşik'in yaptığı çalışmada ise katı-sıvı oranı ve asit konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda en iyi sonucun 0,6 M'lük asit çözeltisinde ve 1/5'lik katı-sıvı oranında olduğu saptanmıştır [9].



4. TERMODİNAMİK İNCELEMELER

Deneysel çalışmalara başlanmadan önce kavurma koşulları ve liç deneyleri için gerekli parametre şartları FactSage 6.4 isimli simülasyon programı ile incelenmiştir. FactSage içerdiği çeşitli veritabanları sayesinde (Fact PS, SGTE, FT Oxid vs.) çok fazla sayıda saf elementlerin, bileşiklerin ve sulu çözeltilerinin termodinamik verileri sayesinde gerçeğe yakın şekilde simüle edilebilmektedir. Bu program ile belirli ortam koşulları altında reaksiyonlar, malzemelerin bu koşullar altındaki davranışları, Eh-pH diyagramları incelenebilmektedir. Bunlara ek olarak faz diyagramları çizilebilmekte ve birçok termodinamik sonuç alınabilmektedir.

Şekil 4.1 incelendiğinde oksijen basıncına karşı sıcaklığın $\text{MoS}_2\text{-O}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ sistemine etkisi incelenmiştir. Normal açık atmosfer şartları incelendiğinde, yani oksijenin % 21'lik olduğu durum incelendiğinde ki bu da logaritmik olarak -0,67 değerine denk gelmektedir, yaklaşık 720°C 'nin biraz üstüne kadar oluşan ürünlerin CuSO_4 ve MoO_3 olduğu görülmektedir. Oksijen basıncının düşmesiyle bu üst sıcaklık değeri de beraberinde düşmektedir. Bu üst sıcaklık değeri geçildiğinde ise oluşan ürünler MoO_3 ve CuMoO_4 'tır.

Şekil 4.2'de çizilen grafikte ise $\text{Mo-Cu-H}_2\text{O}$ sistemi için Eh-pH grafiği verilmiştir. Bu grafikten anlaşılacağı üzere asitlik oranı arttığında Cu çözeltiliye alınmakta ve molibden ise molibden trioksit olarak kalmaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

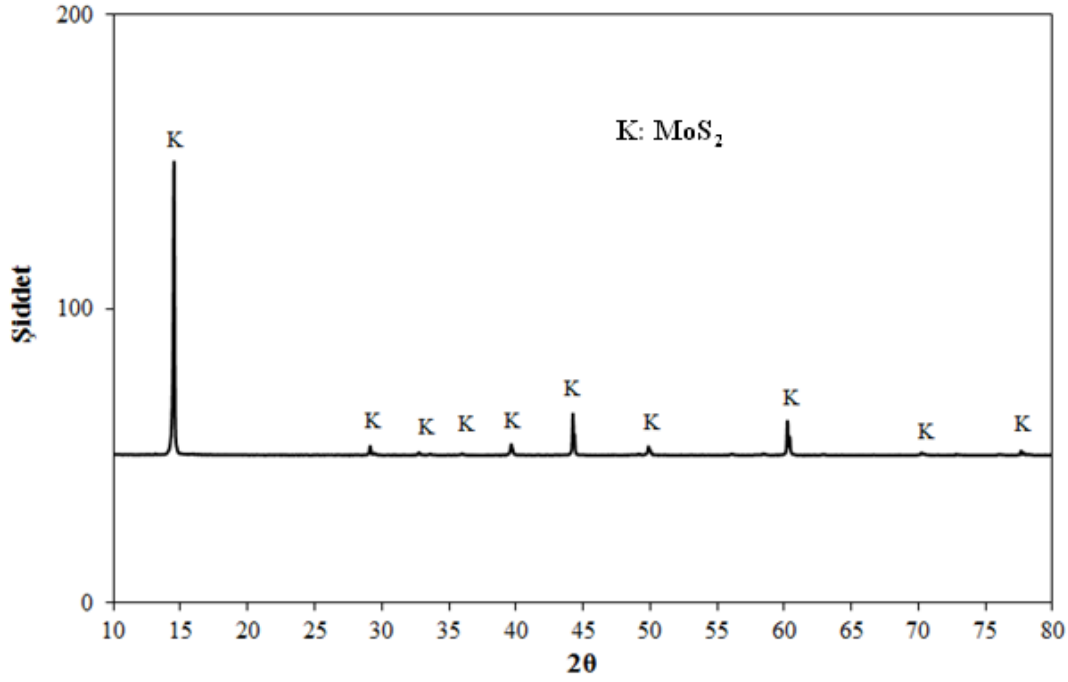
Bu tez çalışmasında yerli molibdenit konsantresinin ticari kalitede molibden trioksite dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bunun için ilk etapta molibdenit döner fırında normal atmosfer koşullarında ve süreye bağlı olarak hesaplanan oranda hava üflenerek kavrulmuştur. Daha sonra elde edilen molibden trioksitlere saflaştırmak amacıyla liç işlemi uygulanmıştır ve karakterizasyon işlemleri yapılarak üretilen molibden trioksitin incelenmiştir.

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan konsantre Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. İştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri'nden temin edilen molibdenit konsantresidir. Bu konsantrenin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'de, XRD analizi ise Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan molibdenit konsantresinin bileşimi

Bileşen	Oran (ağ. %)
Molibden (Mo)	52,03
Kükürt (S)	39,19
Karbon (C)	0,05
Demir (Fe)	2,94
Bakır (Cu)	2,56
Kurşun (Pb)	0,08
Silisyum (Si)	1,3
Alüminyum (Al)	0,45
Kalsiyum (Ca)	0,6
Magnezyum (Mg)	0,17



Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan molibdenit konsantresinin XRD analizi.

5.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Numunelerin kurutma işlemleri Binder marka etüvde, tartım işlemleri ise Sartorius marka terazide yapılmıştır.

Kavurma işlemleri Ruhstrat marka döner fırında yapılmıştır. Şekil 5.2’de şematik görüntüsü verilen döner fırın, içerisinde çelikten bir reaksiyon tüpü ile kullanılmıştır. Hava kontrollü deneylerde giren havanın miktarını kontrol altında tutmak için Dwyer marka flowmetre kullanılmıştır.

Liç işlemlerinde WiseStir MSH-D marka manyetik karıştırıcı, liç katısını ayırmak için filtre kağıdı ve çeşitli laboratuvar ekipmanları kullanılmıştır.

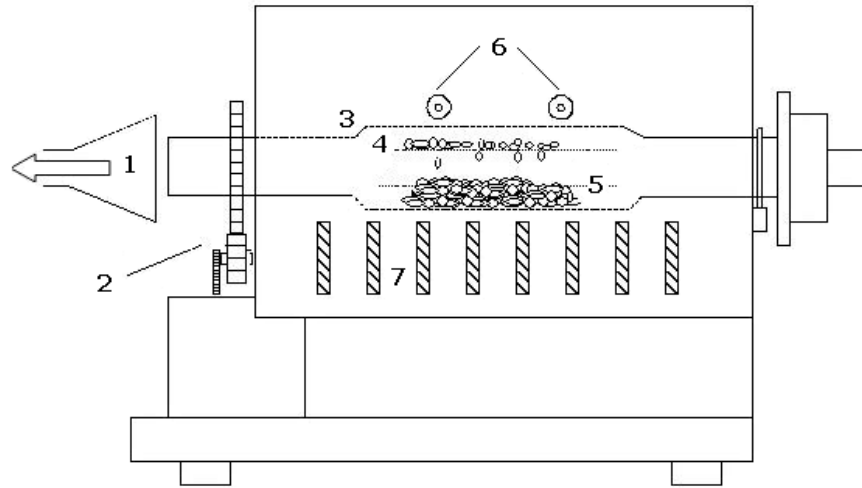
Hammaddeye ve numunelere kimyasal analiz ve XRD analizi yapılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Kimyasal analizler Perkin Elmer marka Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. Bu sistemin çalışma prensibi gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, ultravioler ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ile çalışır. Bu sistemde elementler, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Işıma

şiddetindeki absorblamadan kaynaklı azalma hesaplanarak çözelti içerisindeki elementlerin oranı hesaplanmaktadır.

XRD analizleri ise Rigaku marka XRD cihazında yapılmıştır. Anot malzemesi bakır olan ve 30 kV – 15 mA güçte çalışan X-ışınlarının kullanıldığı analizlerde tarama açıları 0-90° arasında değişiklik göstermiştir. 0,026° adım aralığında değerler alınarak 4°/dk tarama hızıyla analizler yapılmıştır. Yapılan analizler X'Pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD, ICSD veritabanları kullanılarak sonuçlandırılmıştır.

Döner fırından sürelerle bağlı olarak alınan numunelere ise Eltra model S-C analiz cihazında S analizi yapılmıştır.



Şekil 5.2 : Döner fırının şematik görünüşü [21].

(1-Gaz kolektörü, 2-Dönme dişlileri, 3- Paslanmaz çelik reaksiyon tüpü veya Seramik reaksiyon tüpü, 4- Karıştırma kanatları, 5- Şarj malzemesi, 6- PtRh10/Pt termoçift, 7- SiC dirençler)

5.3 Deneysel Çalışmaların Yapılışı

5.3.1 Kavurma işlemi

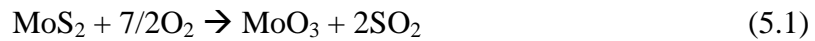
Deneysel çalışmaların ilk kısmında molibdenit konsantrilerine döner fırında total oksitleyici kavurma işlemi yapılmıştır. Kavurma işlemi öncesinde numuneler etüvde 105°C’de 12 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler Çizelge 5.2’de verilen şartlara göre kavurulmuşlardır. Kavurma esnasında belli zamanlarda numuneler alınarak desikatör içerisinde soğumaları beklendikten sonra kükürt içeriklerine bakılmıştır. Kavurma işlemleri 500°C, 550°C, 600°C, 625°C ve 650°C’de ve 1, 2 veya 3 saat boyunca yapılmıştır. Hava miktarı kontrollü deneylerde ise hesaplanan değer (% 100), ve 2 katı (% 200) olacak şekilde bir deney planı çıkarılmıştır. Kavurma

işlemleri esnasında finanın dönme hızı, reaksiyon tüpü 45 saniyede 1 tur atacak şekilde ayarlanmış ve tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.2 : Kavurma deneylerinin parametreleri.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Ağırlık (gr)	Süre (saat)	Hava Ortamı	Hava Oranı
1	500	300	1	Atmosferik	-
2	600	300	2	Atmosferik	-
3	650	300	2	Atmosferik	-
4	600	500	2	9,71 lt/dk	100%
5	600	500	2	19,42 lt/dk	200%
6	500	300	3	7,76 lt/dk	200%
7	550	300	3	7,76 lt/dk	200%
8	600	300	3	7,76 lt/dk	200%
9	625	300	3	7,76 lt/dk	200%

Ölçülü hava üflenen deneylerde havanın akışı flowmetre ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon 5.1'e göre kükürtün tamamının uzaklaştırılması için gerekli oksijen (hava) miktarı hesaplanmıştır. Sonrasında bu miktar deney süresine bölünerek üflenmesi gereken hava, stokiometrik hava olarak hesaplanmıştır. Deneylerde bu stokiometrik hava miktarının katları kullanılmıştır.

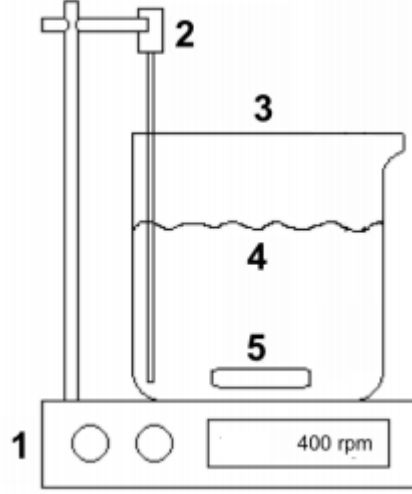


5.3.2 Liç işlemleri

Deneyel çalışmaların bu kısmında molibden trioksit içerisindeki ana empürite metali olan bakırın giderilmesi amaçlanmış ve bu doğrultuda en optimum sonuca ulaşılan kavurma deneyinin ürünleri girdi olarak kullanılmıştır.

Liç deneylerinde parametreler ise Jae-Chun Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile Kağan Benzeşik'in çalışması doğrultusunda belirlenmiştir [9, 22]. Liç deneyleri;

Merck kalite % 95-98'lik H₂SO₄ ile oda sıcaklığında, 15 dk. boyunca 400 devir/dakika karıştırma hızı ile yapılmıştır. Deneylede numune miktarı 20 gr olarak belirlenmiş ve işlem sırasında çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Deneyle sonrası çözelti ile katı ayrımı mavi bant filtre kağıdı ile yapılmıştır. Liç katıları etüve de 105°C'de 12 saat kurutulmuştur. Şekil 5.3'te düzeneğin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.3 : Liç deney düzeneği.

(1. Isıtma ve manyetik karıştırma sistemi, 2. Kontak termometre, 3. Cam beher, 4. Liç çözeltisi, 5. Manyetik balık)

Liç deneyleri belirlenen optimum şarta hidrojen peroksit (H₂O₂) ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Liç işlemlerinde katı/sıvı oranı 1'e 5 olarak seçilmiştir. Çizelge 5.3'te deneylerin şartları verilmiştir. Liç işlemlerinde kullanılan numunelerde % 2,41 Cu, % 52,24 Mo, % 0,5158 S bulunmaktadır.

Çizelge 5.3 : Liç deneylerinin parametreleri.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Numune Ağırlığı (gr)	Karıştırma hızı (rpm)	Molarite (M)	Katı/Sıvı Oranı	H ₂ O ₂ İlavesi (ml)
1							0
2	22	15	20	400	0,6	1/5	2
3							4
4							6



6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

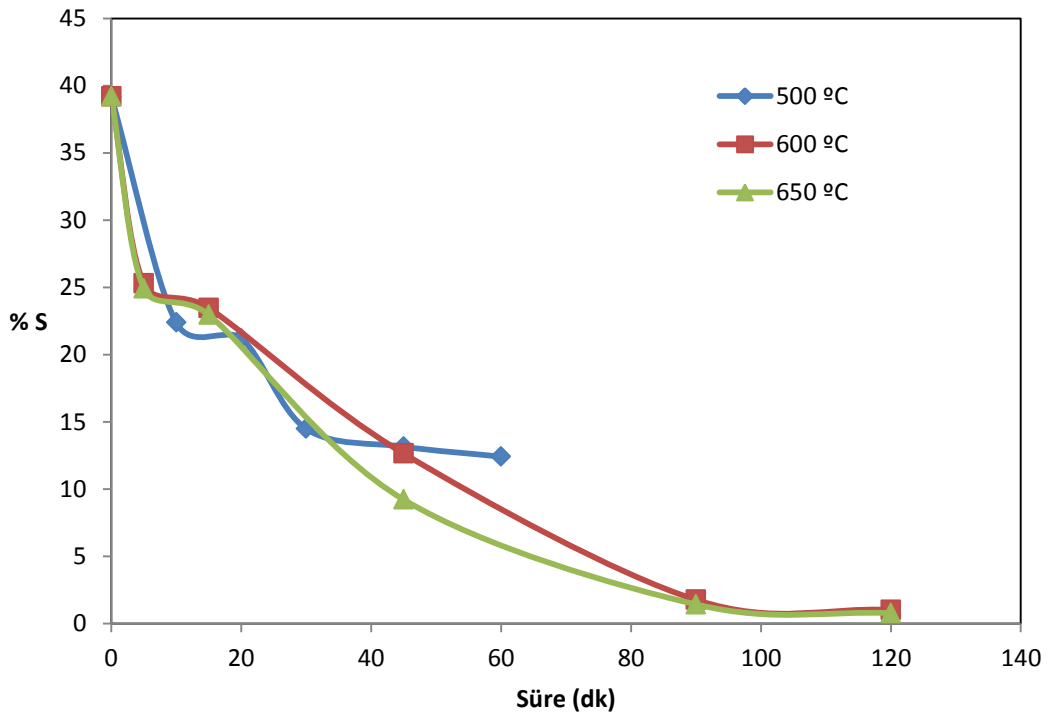
6.1 Kavurma Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların İrdelenmesi

Kavurma deneyleri sonunda elde edilen ürünlerin ve deney süresinde alınan numunelerin kükürt analizleri grafik şeklinde Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilmiştir. 3 ana sette toplanan bu deneylerde;

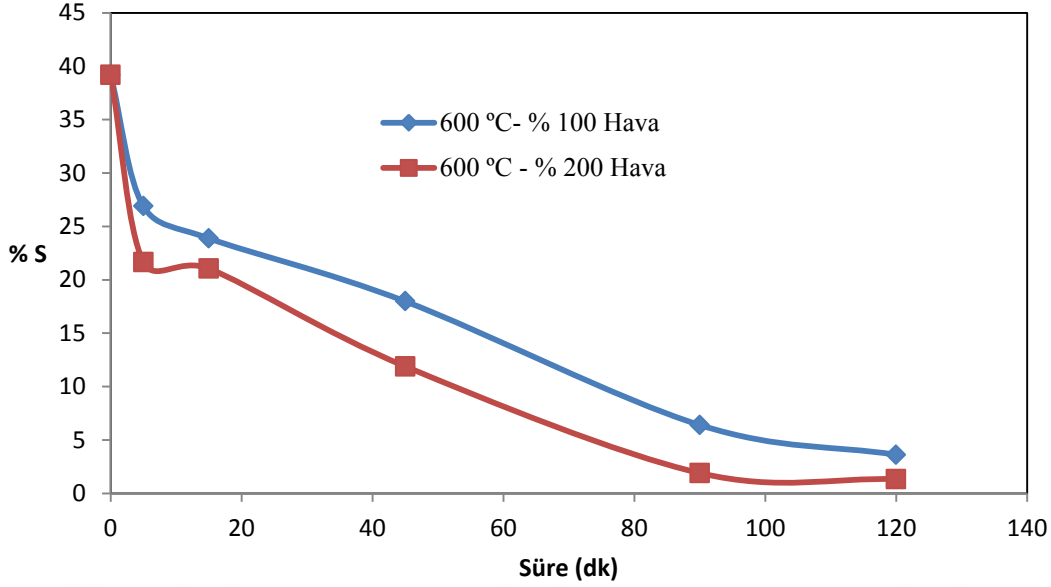
Şekil 6.1'de kavurma işlemleri normal atmosferde 1 saat ve 2 saat süreyle yapılmıştır.

Şekil 6.2'de kavurma işlemleri 600°C'de 2 saat boyunca ve % 100, % 200 hava koşullarında yapılmıştır.

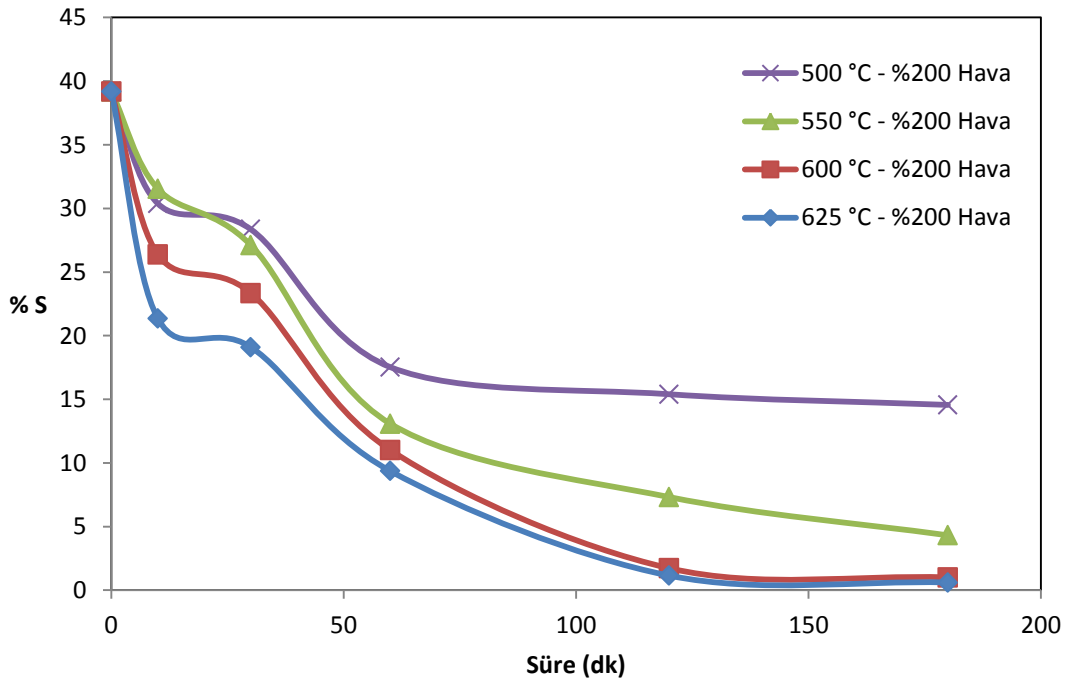
Şekil 6.3'de kavurma işlemleri 500-550-600-625°C'lerde 3 saat boyunca % 200 hava koşullarında yapılmıştır.



Şekil 6.1 : Atmosferik şartlarda yapılan deneylerin kükürt analizi sonuçları.



Şekil 6.2 : İki saat süreyle % 100 ve % 200 hava üflenen deneylerin kükürt analizi sonuçları.



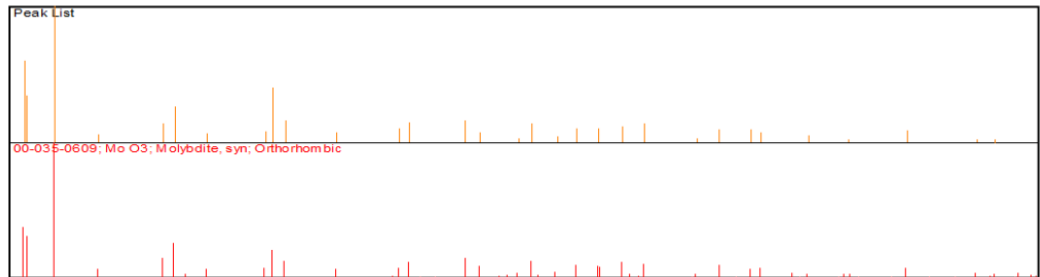
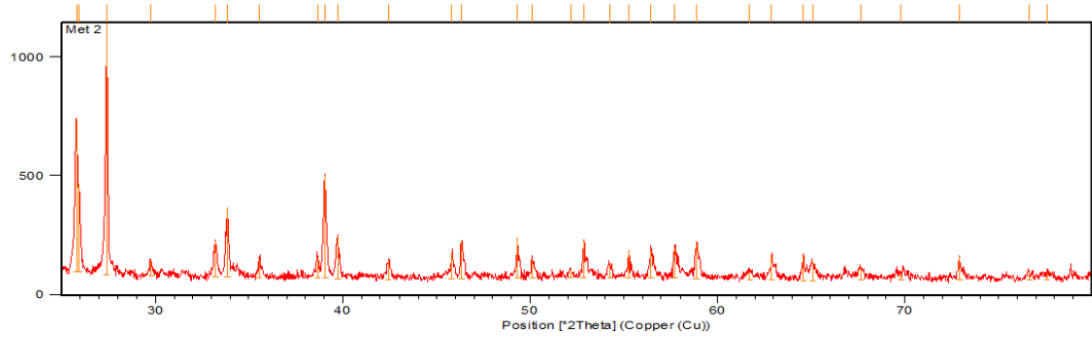
Şekil 6.3 : Üç saat süreyle % 200 hava üflenen deneylerin sonuçları.

Kavurma deneyleri sonucunda kükürt konsantrasyonu en düşük seviyeye indiği deney, 625°C'de % 200 stokiometrik hava üfleme ile 3 saat kavrulan 9 numaralı deney olmuştur. Bu deney sonucunda kükürt oranı % 0,612 seviyesine kadar indirilmiştir. Özellikle 3. set deneylerin olduğu şekil 6.3'te görülebildiği gibi yaklaşık 2. saatin sonrasında kükürtün yanmasında bir yavaşlama olduğu görülmektedir. Çizelge 6.1'de her deneye ait son kükürt konsantrasyonları

verilmiştir. Şekil 6.4'te verilen XRD sonucuna bakıldığında tüm piklerin molibden trioksitine ait olduğu görülmektedir. Bu XRD sonucu 625°C'de 3 saat boyunca % 200 stokiometrik hava üflenen deneye aittir. Yapılan bu deneyin sonucundaki

Çizelge 6.1 : Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen molibden trioksitlerin kükürt konsantrasyonları.

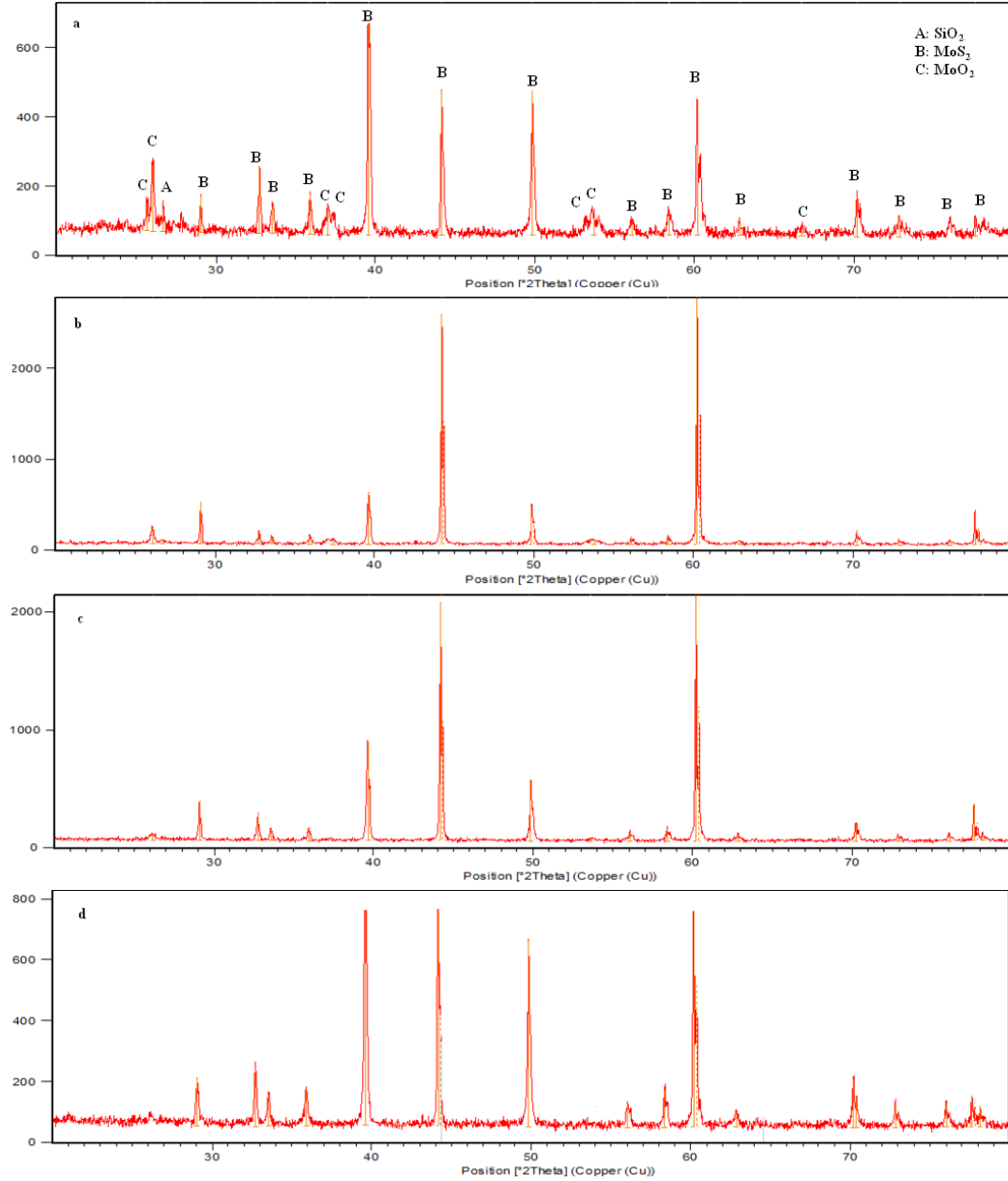
Deney No	Sıcaklık (°C)	Hava Ortamı	% S Konsantrasyonu
1	500	Normal Hava	12,42
2	600	Normal Hava	1,02
3	650	Normal Hava	0,78
4	600	9,71 lt/dk -100%	3,616
5	600	19,42 lt/dk -200%	1,3245
6	500	7,76 lt/dk -200%	13,42
7	550	7,76 lt/dk -200%	4,315
8	600	7,76 lt/dk -200%	1,009
9	625	7,76 lt/dk -200%	0,612



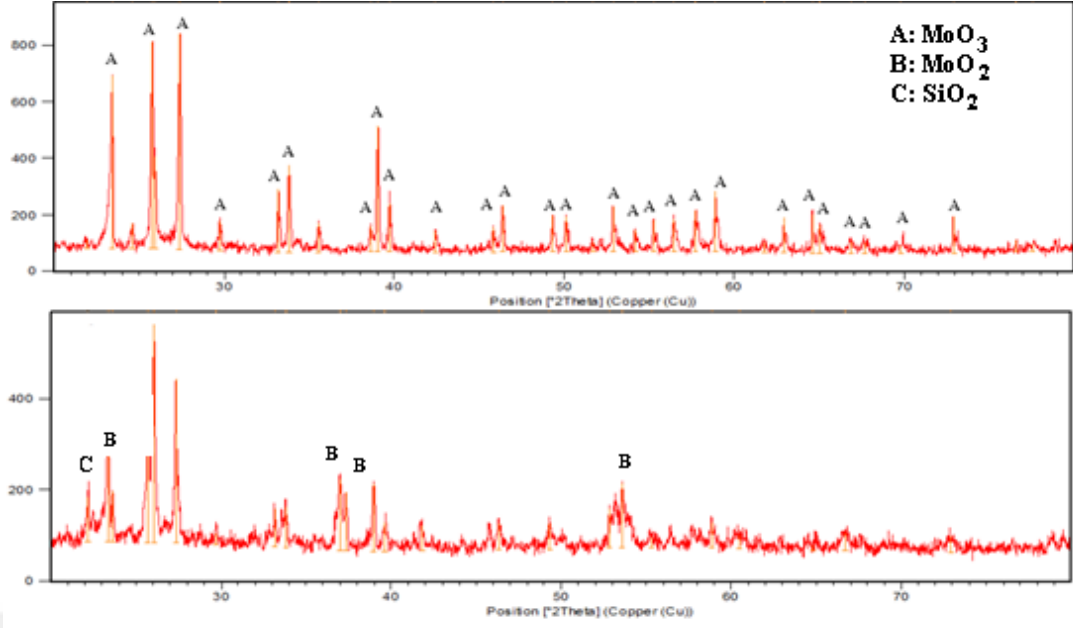
Şekil 6.4 : 625°C'de 3 saat % 200 stokiometrik hava üflenen deneyin XRD analizi.

Şekil 6.5'te 625°C'de 3 saat boyunca % 200 stokiometrik hava üflenerek yapılan deneye ait XRD analizleri verilmiştir. Sırasıyla 30. dk., 20. dk., 10. dk. ve 5. dk'ya ait olan analizlerde ilk olarak MoO₂ oluştuğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.6'da 650°C'de kavrulan numunenin sırasıyla 30. ve 15. dk.'ya ait XRD analizleri verilmiştir. Bu analizler sonucunda; önce MoO₂ sonrasında MoO₃ oluştuğu gözlemlenmiştir.



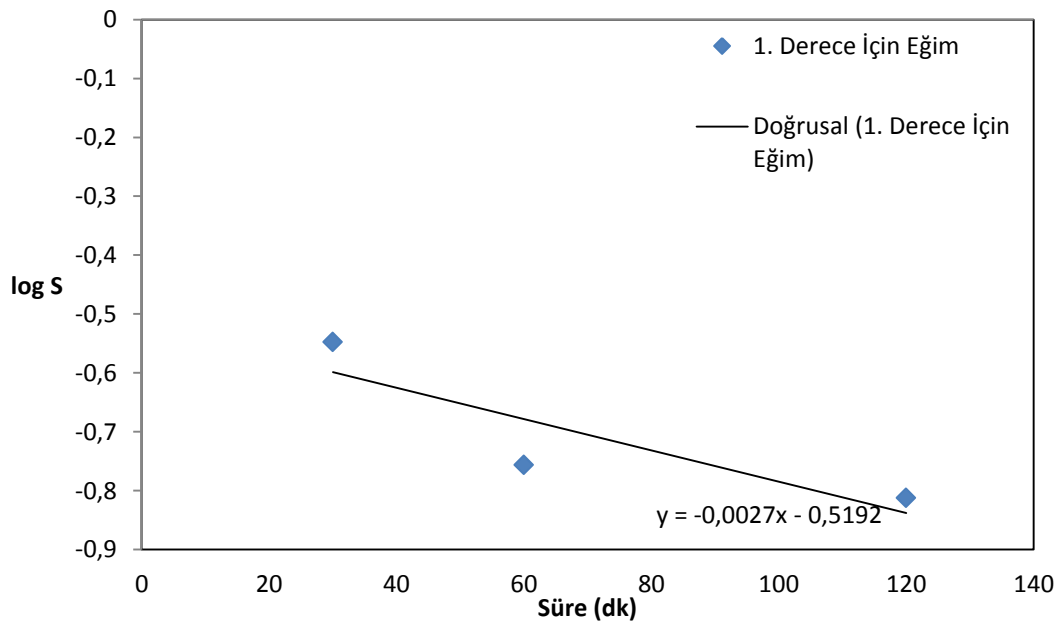
Şekil 6.5 : 625°C'de % 200 stokiometrik hava üflenerek yapılan deneye ait XRD analizleri. (a-30. dk., b-20. dk., c-10. dk., d-5. dk.)



Şekil 6.6 : 650°C’de atmosferik şartlarda yapılan deneyeye ait XRD analizleri. (a-30. dk., b-15.dk.)

6.2 Kinetik Veriler

% 200 stokiyometrik hava üflenen deneylerin kükürt değişimlerine bağlı olarak reaksiyon dereceleri 1. derece olduğu belirlenmiştir. 1. dereceye göre çizilen eğrilerin lineer kısımlarının eğimlerinden hız sabiti olan ‘k’ değerleri bulunmuştur. Bu grafikler Şekil 6.7, 6.8, 6.9 ve 6.10’da gösterilmiştir. Hesaplanan sonuçlar Çizelge 6.2’de verilmiştir. lnk ve 1/T arasında çizilen grafik Şekil 6.11’de verilmiştir.



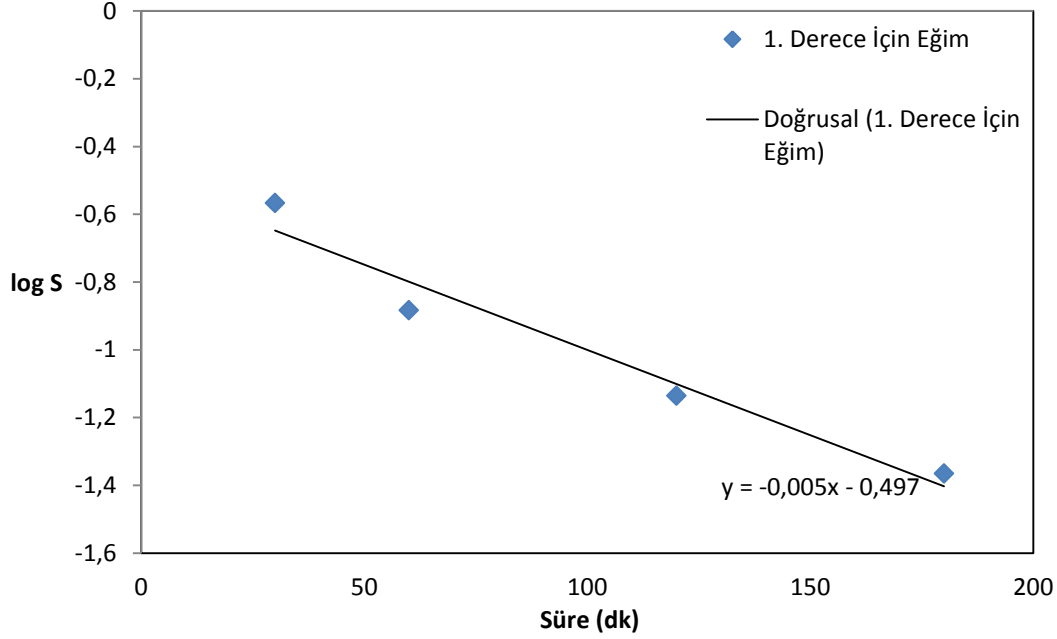
Şekil 6.7 : 500°C’de % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyin hız sabiti hesabı.

$$\log[A] = (-kt/2,303) + \log [A_0]$$

$$\text{Eğim} = -0,0027$$

$$\text{Eğim} = -k/2,303$$

$$\Rightarrow k = 0,0062181 \text{ dk}^{-1}$$



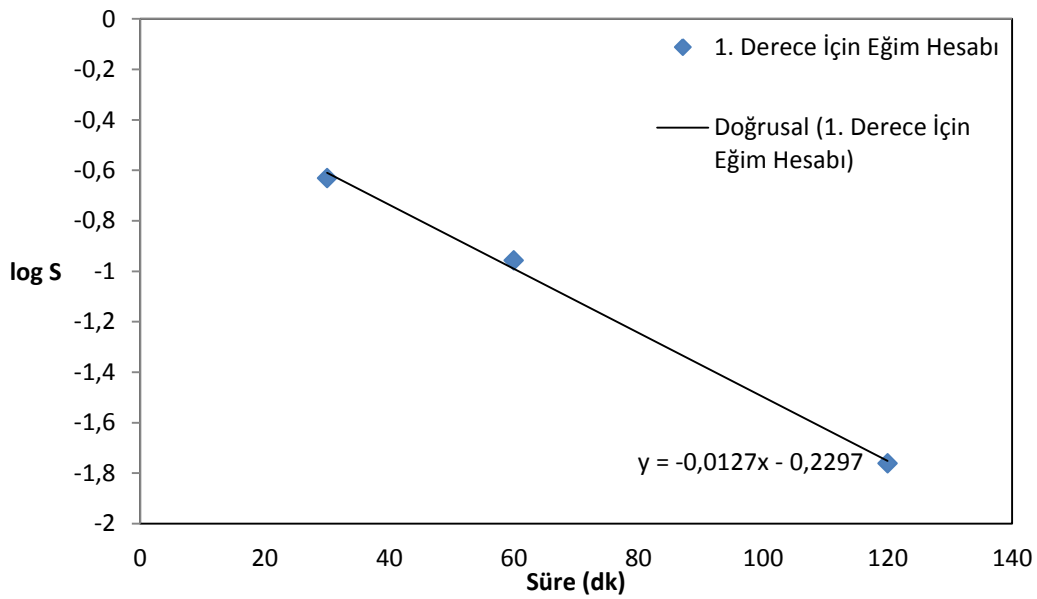
Şekil 6.8 : 550°C’de % 200 stokiyometrik hava üflenene deneyin hız sabiti hesabı.

$$\log[A] = (-kt/2,303) + \log [A_0]$$

$$\text{Eğim} = -0,005$$

$$\text{Eğim} = -k/2,303$$

$$\Rightarrow k = 0,011515 \text{ dk}^{-1}$$



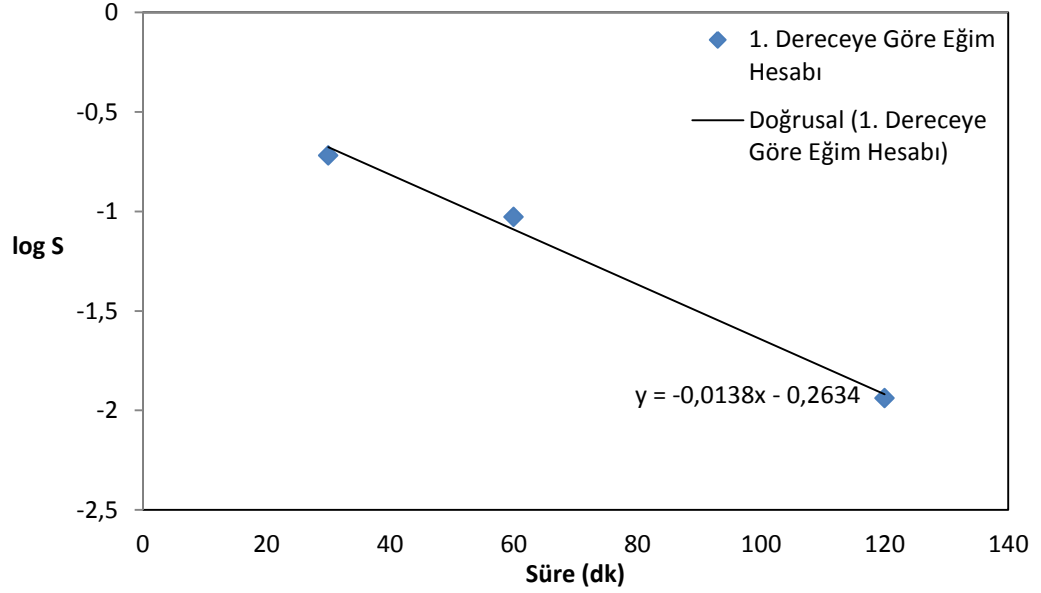
Şekil 6.9 : 600°C’de % 200 stokiyometrik hava üflenene deneyin hız sabiti hesabı.

$$\log[A] = (-kt/2,303) + \log [A_0]$$

$$\text{Eğim} = -0,0127$$

$$\text{Eğim} = -k/2,303$$

$$\Rightarrow k = 0,0292481 \text{ dk}^{-1}$$



Şekil 6.10 : 625°C’de % 200 stokiyometrik hava üflenen deneyin hız sabiti hesabı.

$$\log[A] = (-kt/2,303) + \log [A_0]$$

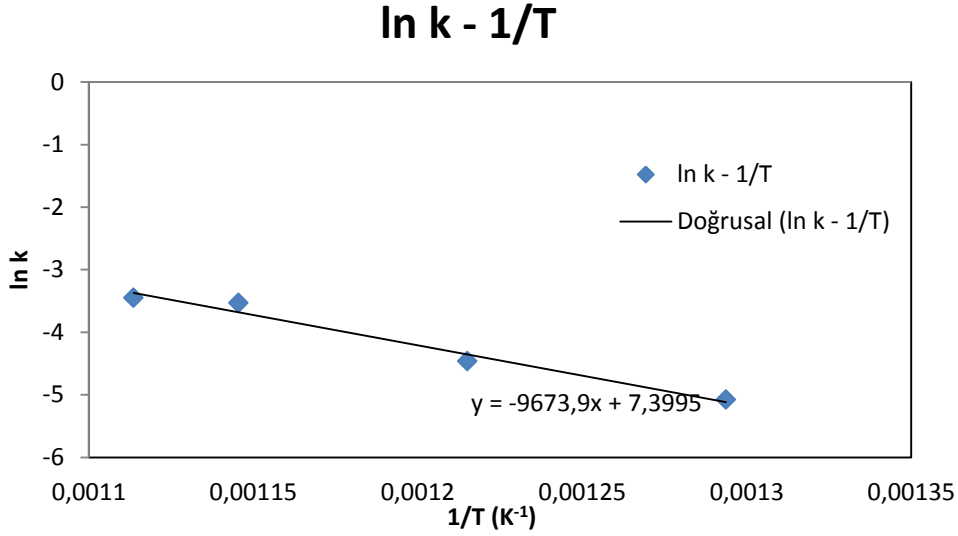
$$\text{Eğim} = -0,0138$$

$$\text{Eğim} = -k/2,303$$

$$\Rightarrow k = 0,0317814 \text{ dk}^{-1}$$

Çizelge 6.2 : % 200 stokiyometrik hava üflenen deneylerin hız sabiti değerleri.

Sıcaklık °C	Sıcaklık K	1/T (K ⁻¹)	k sabiti	lnk
500	773	0,001293661	0,0062181	-5,08029089
550	823	0,001215067	0,011515	-4,46410475
600	873	0,001145475	0,0292481	-3,53194066
625	898	0,001113586	0,0317814	-3,44887407



Şekil 6.11 : % 200 stokiyometrik hava üfelenen deneyler için $\ln k - 1/T$ grafiği.

Eğim = -9673,9

Eğim = -E/R

R = 8,314 j/mol.K

E = 80428,8046 joule

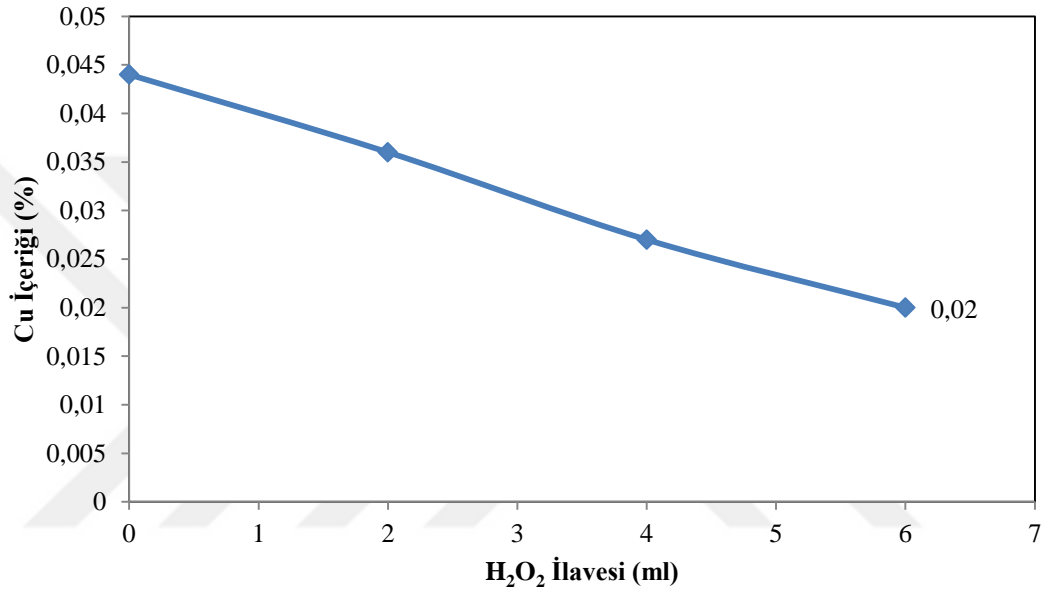
Buradan çıkan sonuçlar doğrultusunda ise hesaplanan % 200'lük hava ortamında aktivasyon enerjisi yaklaşık 80,5 kJ bulunmuştur.

6.3 Liç Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların İrdelenmesi

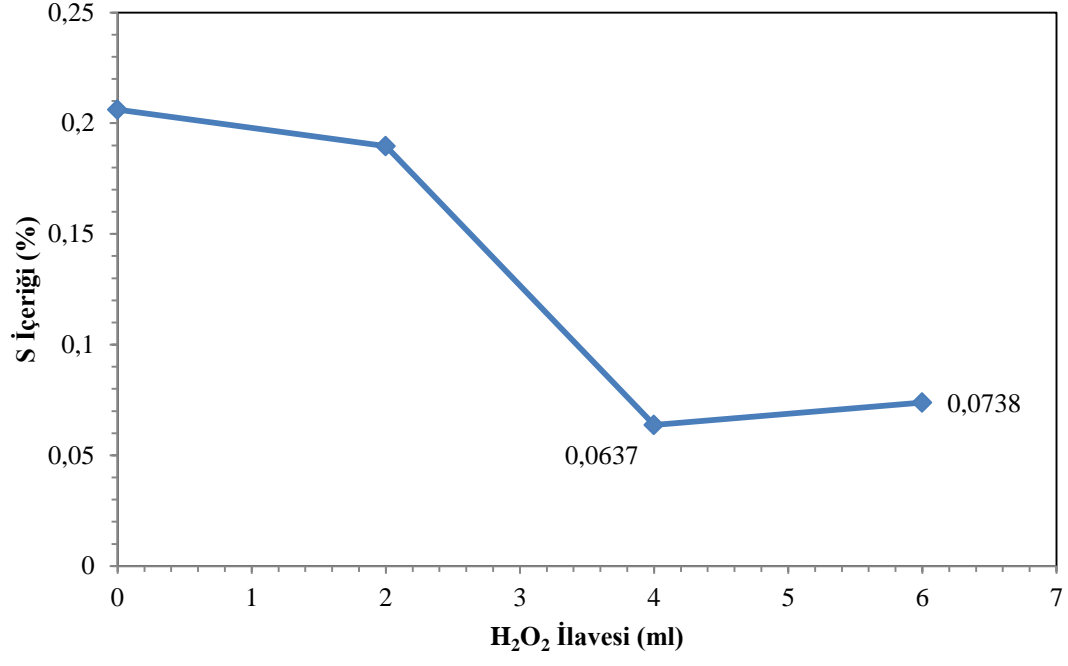
Kavurma deneylerinin sonucunda en uygun parametrelerin 625⁰C'de % 200 stokiyometrik hava olduğu belirlenmiştir. Bu parametreler ile üretilen molibden trioksitin ana empürite metali olan bakırın uzaklaştırılması için % 95-98'lik H₂SO₄ ile ve hidrojen peroksit (H₂O₂) ilavesi ile liç deneyleri yapılmıştır. Liç deneylerinde kullanılan molibden trioksitin Cu konsantrasyonu % 2,41, Mo konsantrasyonu % 52,24, S konsantrasyonu ise 0,53'tür. Liç katılarındaki Cu ve S konsantrasyonları çizelge 6.3'te verilmiştir. Liç katılarında kalan Cu konsantrasyonları şekil 6.12'de, S konsantrasyonları ise şekil 6.12'te verilmiştir. H₂O₂ ilavesi ile çözeltiliye alınan bakırda artış gözlemlenmiş ve 6 ml'lik H₂O₂ ilavesi ile molibden trioksit içerisindeki Cu % 0,02'ye kadar düşürülmüştür. Buna ek olarak H₂O₂ ilavesi ile S konsantrasyonunda da düşüş görülmüştür. Ancak 6 ml H₂O₂ eklendiğinde nispeten ufak bir artış görülmüştür. En verimli sonuç 4 ml H₂O₂ ilaveli deneyde alınmıştır ve S konsantrasyonu 0,0637'ye kadar düşürülmüştür.

Çizelge 6.3 : Liç katılarının metal konsantrasyonları.

Deney No	H ₂ O ₂ Miktarı (ml)	Liç Katısındaki Bileşim	
		Cu (%)	S (%)
1	0	0,044	0,2061
2	2	0,036	0,1896
3	4	0,027	0,0637
4	6	0,020	0,0738



Şekil 6.12 : Liç katılarındaki bakır oranları.



Şekil 6.13 : Liç katılarındaki kükürt oranları.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı yerli molibdenit konsantresinden, molibden alaşımları üretiminde kullanılabilecek kalitede molibden trioksit üretmektir.

Döner fırındaki oksitleyici kavurma işlemlerinde kullanılan hammadde Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri tarafından gönderilen, ağırlık % 52 Mo, % 39 S ve % 2,56 Cu içeriğine sahip molibdenit (MoS_2) konsantresidir.

Oksitleyici kavurma deneyleri sonucunda kükürtün en fazla uzaklaştırıldığı deneyin sonucunda üretilen molibden trioksit, liç deneylerinde hammadde olarak kullanılmıştır.

Döner fırında kavurma işlemi ile konsantrelerdeki kükürt konsantrasyonunun azalışı 500°C , 600°C , 625°C ve 650°C 'de; atmosferik koşullarda, % 100 ve % 200'lük stokiometrik hava üflenmesi koşullarında incelenmiştir. Kavurma işlemi süresince belirli zamanlarda numune alınmış ve kükürt konsantrasyonları ölçülmüştür. Stokiometrik hava oranı ve sıcaklık arttıkça kükürt konsantrasyonunun düştüğü gözlemlenmiştir. En uygun koşulların 625°C 'de % 200 stokiometrik hava üflendiği şartlar olarak belirlenmiş ve bu deney sonucunda % 52,24 Mo, % 0,53 S ve % 2,41 Cu içeren molibden trioksit üretilmiştir.

Yapılan liç deneylerinde hidrojen peroksitin Cu ve S uzaklaştırılmasına etkisi incelenmiştir. 1'e 5 katı-sıvı oranında, 0,6 molaritlik H_2SO_4 çözeltisine 2, 4 ve 6 ml hidrojen peroksit ilavesi ile deneyler yapılmıştır. Hidrojen peroksit ilavesi arttıkça Cu ve S uzaklaştırılmasında artış tespit edilmiş ancak 6 ml'lik hidrojen peroksitin eklendiği deneyde S konsantrasyonunda nispeten küçük bir artış görülmüştür. Cu uzaklaştırılması açısından en verimli sonuç 6 ml hidrojen peroksitin eklendiği deneyde görülmüş ve Cu konsantrasyonu 0,02'ye, S konsantrasyonu 0,0738'e kadar düşürülmüştür. S uzaklaştırılmasında ise en verimli sonuç 4 ml hidrojen peroksit eklenen deneyde görülmüştür ve S konsantrasyonu 0,0637'ye, Cu konsantrasyonu

0,027'ye kadar düşürülmüştür. Her iki durumda da ticari kalite molibden trioksit üretilmiştir.

% 200 stokiyometrik hava üflenen deneylere kinetik çalışma yapılmıştır ve oluşan reaksiyonun 1. dereceden olduğu tespit edilmiştir. Yapılan işlemler sonucunda aktivasyon enerjisi olan E değeri yaklaşık olarak 80,5 kJ bulunmuştur.

Molibden konsantrelerinin döner fırında kavrulması esnasında kısmi ergime veya sinterleşme nedeniyle fırın iç çeperlerine kabuk oluşturacak şekilde kalsinenin yapıştığı tespit edilmiş, bu yapışmaları mekanik olarak engelleyecek (örneğin: değirmen bilyası ilavesi) deneylerin yapılması önerilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Haber, J., Braithwaite, E.R.** (1994). *Studies in Inorganic Chemistry 19: Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science B.V.
- [2] **Sevrykuov, N., Kuzmin, B., Chelischehev, Y.** (1969). *General Metallurgy*, Moscow, Mir Publishers.
- [3] **Rollinson, C. L.** (1975). *The Chemistry of Chromium, Molybdenum and TUNGSTEN*, Great Britain, A. Wheaton & Co, Exeter.
- [4] **Elwell, W.T., Wood, D.F.** (1971). *Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten*, Great Britain, A. Wheaton & Co, Exeter.
- [5] *Applications of Molybdenum Metal and its Alloys*, (2013). International Molybdenum Association (IMOIA), London, UK.
- [6] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Molybdenum, (2016), <minerals.usgs.gov>, alındığı tarih 01.05.2017
- [7] Url-2 <www.futuresknowledge.com> alındığı tarih 01.05.2017
- [8] Url-3 www.infomine.com alındığı tarih 01.05.2017
- [9] **Benzeşik, K.** (2016). *Molibden Konsantrelerinin Değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi)*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Bulatovic, S. M.**, (2007). *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Volume 2 Flotation of Sulfides Ores*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science B.V.
- [11] **Gupta, C.K.** (1992). *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, U.S.A., CRC Press.
- [12] **Barry, L.T.** (1997). U.S. Patent No. 5,957,064. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [13] **Edneral, F. P.** (1979). *Electrometallurgy of Steel and Ferro-Alloys*, Moscow, Mir Publishers.
- [14] **Riss, M., Khodorovsky, Y.** (1967). *Production of Ferroalloys*, Moscow, Mir Publishers.
- [15] **Kubaschewski, O.** (1982). *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- [16] ASTM, Designation: A132 – 04, Standart Specification for Ferromolybdenum.
- [17] **Güven, G.** (2010). *Metalotermik Yöntemlerle Ferromolibden Üretimindeki Parametrelerin Optimizasyonu (Yüksek Lisans Tezi)*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [18] Url-4 <www.imoia.info> alındığı tarih: 01.05.2017.

- [19] **Kumar, J.R., Lee, J. Y., Jeon, H. S., Kim, J.S:** (2013). Up-gradation of MoO₃ and Separation of Copper, Iron, Zinc From Roasted Molybdenum Ore by a Leaching Process, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30, 391-397.
- [20] **Vracar, R. Z., Kamberovic, Z., Vuckovic, N.,** (2003). Leaching of copper(I) sulphide by sulphuric acid solution with addition of sodium nitrate, 70, 143-151, *Hydrometallurgy*.
- [21] **Morcali, M.H.** (2007). *Endüstriyel Baca Tozlarından Metalik Değerlerin Kazanımı* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [22] **Lee, J., Kim, B., Jha, M. K., Jeong, J.** (2008). Leaching of impurities for the up-gradation of molybdenum oxide and cementation of copper by scrap iron, *Int. J. Miner. Process.*, 88, 7-12.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Selçuk Kan
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.04.1993 Pınarbaşı / Kayseri
E-posta : selcuk.kan1@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği