

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLİBDEN KONSANTRELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kağan BENZEŞİK

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 DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kağan BENZEŞİK
(506131208)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131208 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Kağan BENZEŞİK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MOLİBDEN KONSANTRELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Serdar AKTAŞ**
Marmara Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

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

Aileme,

ÖNSÖZ

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

Deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için, Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, Doç Dr. C. Bora DERİN'e, Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e, Yrd. Doç. Dr. Ahmet TURAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Destekleri, yardımları ve yol göstermeleri ile bu tezi son haline getirmemde büyük katkıları olan Yük. Metalurji Müh. Mehmet BUĞDAYCI'ya, Yrd. Doç. Dr. Murat ALKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans deneysel çalışmalarında, XRD analizlerindeki yardımları için Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, kimyasal analizlerdeki yardımları için Kimya Müh. Z. İnci KOL'a, Yrd. Doç. Dr. Hakan MORCALI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca, bana her konuda destek olan değerli dönem arkadaşlarım Metalurji Müh. P. Sedef BAŞAĞ'a ve Metalurji Müh. Özgün KÜÇÜKOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullanılan hammaddeyi sağlayan ÖZDOĞU İNŞ. ve TİC. LTD. ŞTİ.'ye teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan, hayatlarındaki en büyük amaçları beni mutlu ve başarılı görmek olan, sıkıntılı anlarımda yanımda olan, haklarını asla ödeyemeyeceğim annem Sevinç BENZEŞİK'e, babam Hasan BENZEŞİK'e, ağabeylerim Bekir BENZEŞİK ve Murat BENZEŞİK'e sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2016

Kağan BENZEŞİK
(Makine Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. MOLİBDEN	3
2.1 Molibden Tarihçesi	3
2.2 Genel Özellikler	4
2.3 Molibden Maden Yatakları	6
2.4 Molibden Madenciligi	8
2.5 Dünya Molibden Rezervleri ve Maden Üretimi.....	8
2.5.1 Türkiye molibden rezervleri.....	9
2.6 Molibden Üretimi	11
2.6.1 Molibden konsantresi üretimi	12
2.6.2 Molibdenit konsantresinin doğrudan kullanımı	14
2.6.3 Teknik kalite molibden oksit üretimi	14
2.6.4 Saf molibden trioksit üretimi	15
2.6.5 Molibden metal tozu üretimi.....	16
2.6.6 Ferromolibden üretimi	18
2.7 Kullanım Alanları.....	19
2.7.1 Mühendislik çeliklerinde kullanım	20
2.7.2 Paslanmaz çeliklerde kullanım.....	20
2.7.3 Kimyasallarda kullanım	21
2.7.4 Takım ve yüksek hız çeliklerinde kullanım	21
2.7.5 Döküm alanında kullanım	21
2.7.6 Metalik molibden	22
2.7.7 Süperalaşımlar ve Nikel alaşımlarında kullanım	22
2.8 Molibden Hakkında Ekonomik Veriler	22
3. MOLİBDENİT KONSANTRELERİNİN TOTAL OKSİTLEYİCİ KAVURMA PROSESİ	25
4. HİDROMETALURJİK RAFİNASYON İŞLEMİ İLE TEKNİK KALİTE MOLİBDEN TRIOKSİTİN SAFLAŞTIRILMASI	35
5. TERMODİNAMİK İNCELEMELER.....	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41

6.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler.....	41
6.2 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Teçhizatlar	42
6.3 Hammaddelerin ve Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teçhizatlar ...	43
6.4 Deneyisel Çalışmaların Yapılışı	43
6.4.1 Total oksitleyici kavurma deneyleri.....	43
6.4.2 Hidrometalurjik saflaştırma deneyleri.....	45
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE SONUÇLARIN	
İRDELENMESİ	47
7.1 Total Oksitleyici Kavurma Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların	
İrdelenmesi	47
7.2 Hidrometalurjik Saflaştırma Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların	
İrdelenmesi	51
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
ADM	: Amonyum Dimolibdat
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
MTA	: Maden Teknik Arama
ppm	: Parts Per Million
rpm	: Rounds Per Minute
XRD	: X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Molibdenin özellikleri.	5
Çizelge 2.2 : Polikristalin molibdenin mekanik özellikleri.	5
Çizelge 2.3 : Dünya molibden rezervleri.	8
Çizelge 2.4 : Dünya molibden madeni üretimi.	9
Çizelge 2.5 : Birincil ve ikincil molibden cevher yataklarından elde edilen konsantrelerin içerikleri.	13
Çizelge 2.6 : Teknik kalite molibden trioksidin kimyasal kompozisyonu.	14
Çizelge 2.7 : Molibden kullanım alanları ve oranları.	20
Çizelge 6.1 : Hammadde olarak kullanılan molibdenit konsantresinin kimyasal bileşimi.	41
Çizelge 6.2 : Total oksitleyici kavurma deneylerinin parametreleri.	44
Çizelge 6.3 : Hidrometalurjik saflaştırma deneylerinin parametreleri.	46
Çizelge 7.1 : Farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan numunelerin kimyasal analiz sonuçları.	48
Çizelge 7.2 : Liç çözeltilerindeki metal konsantrasyonları.	51
Çizelge 7.3 : Liç katılarının kimyasal analiz sonuçları.	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Molibden-tungsten termal genleşme karşılaştırması.....	6
Şekil 2.2 : Molibden ürünlerinin üretim akım şeması.	11
Şekil 2.3 : Köpük flotasyonunun şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4 : Saf MoO ₃ üretimi iş-akış şeması.	15
Şekil 2.5 : Saf molibden tozu üretim akım şeması.	16
Şekil 2.6 : Molibden oksitlerin hidrojen ile redüklenebilirliği.	17
Şekil 2.7 : Oksitlerin Gibbs oluşum serbest enerjisi.....	18
Şekil 2.8 : Molibden oksit fiyatlarının son beş yıla göre değişimi.	23
Şekil 3.1 : Kavrurma reaksiyonları için sabit sıcaklıklardaki termodinamik faz diyagramı.	26
Şekil 3.2 : 630 °C'deki Mo-S-O faz kararlılık diyagramı.....	27
Şekil 3.3 : Molibden bileşenleri ile sülfür dioksit ve sülfür gazı arasındaki reaksiyonların standart serbest enerjileri.	28
Şekil 3.4 : 600 °C'deki Mo-S-O faz kararlılık diyagramı.....	29
Şekil 3.5 : Nichols-Herreshoff tipi çok katlı kavrurma fırını.....	30
Şekil 3.6 : Çok katlı fırın kavrurmasında kat sayısına bağlı olarak molibden sülfür ve molibden oksit bileşimindeki değişim.	31
Şekil 3.7 : Akışkan yataklı kavrurma fırınının şematik görünümü.....	32
Şekil 5.1 : MoS ₂ -O ₂ -Cu ₂ S sisteminin sıcaklık-basınç diyagramı.	38
Şekil 5.2 : Mo-Cu-H ₂ O sisteminin Eh-pH diyagramı.....	38
Şekil 5.3 : Kavrurma ürünlerinin faz değişim grafiği.	39
Şekil 6.1 : Hammadde olarak kullanılan molibdenit konsantrasyonunun XRD analizi.	42
Şekil 6.2 : Hidrometalurjik saflaştırma deney düzeneği.....	45
Şekil 7.1 : Kavrurma ürünlerinin kükürt analizi sonuçları.	47
Şekil 7.2 : 650 °C'de zamana bağlı olarak kalsine içeriğinin değişimi.	49
Şekil 7.3 : 600 °C'de farklı sürelerde kavrulan numunelerin XRD analizleri.	49
Şekil 7.4 : 625 °C'de farklı sürelerde kavrulan numunelerin XRD analizleri.	50
Şekil 7.5 : 650 °C'de farklı sürelerde kavrulan numunelerin XRD analizleri.	50
Şekil 7.6 : 0,2 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının , çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri.	52
Şekil 7.7 : 0,4 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının, çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri.....	52
Şekil 7.8 : 0,6 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının, çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri.....	53
Şekil 7.9 : Çözelti molaritesi ve katı-sıvı oranının, Cu metalinin çözeltiye alınma yüzdesi üzerine etkisi.....	54
Şekil 7.10 : Liç katısı ile yapılan ölçümler sonucu çözelti molaritesi ve katı-sıvı oranının, Cu metalinin çözeltiye alınma yüzdesi üzerine etkisi.	54
Şekil 7.11 : 0,2 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi.....	55
Şekil 7.12 : 0,4 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi.....	56

Şekil 7.13 : 0,6 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi	56
Şekil 7. 14 : MoS ₂ konsantresi ve 0,6 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi.....	57

MOLİBDEN KONSANTRELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı, yerli molibdenit (MoS_2) konsantresinden hareketle, çeşitli molibden ürünleri üretiminde başlangıç malzemesi olabilecek kalitede molibden trioksit üretilmesidir.

Çalışma konusu kapsamında, total oksitleyici kavurma yöntemiyle molibdenit konsantresinden molibden trioksit (MoO_3) eldesi ve saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Saflaştırma işlemi mevcut bakırı uzaklaştırmak için hidrometalurjik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, WindowsTM tabanlı termokimyasal bir bilgisayar programı olan FactSage ile termodinamik hesaplamalar yapılmış ve ürünlerin karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda Özdoğu İnş. ve Tic. Ltd. Şti.. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri tarafından gönderilen MoS_2 konsantresi kullanılmıştır. Özdoğu İnş. ve Tic. Ltd. Şti., ağırlık % 0,40 Cu ve ağırlık % 0,05 Mo içeriğine sahip tüvenan cevheri flotasyon ile zenginleştirilerek ağırlık % 27 Cu ve ağırlık % 52 Mo içeriğine sahip iki ayrı konsantre elde etmektedir.

Deneysel çalışmaların birinci aşamasında MoS_2 konsantresine total oksitleyici kavurma deneyleri uygulanmıştır. Deneyler kamaralı tip fırında yapılmış olup, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kavurma işlemi uygulanarak, kavurma sıcaklığı ve süresinin, MoS_2 'nin MoO_3 'e dönüşüm hızı ve bileşimine etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda farklı kalitelerde MoO_3 ürünleri elde edilmiştir. Deney sonuçları incelenerek teknik kalite MoO_3 standartlarına en uygun MoO_3 üretimini sağlayan sıcaklık ve süre parametreleri saptanmıştır. Artan sıcaklık ve sürenin, ürünlerdeki kükürt miktarına azaltıcı bir etki yaptığı gözlemlenmiştir. Başlangıçta ağırlık % 39,19 kükürt içeriğine sahip MoS_2 konsantresinin kavrulması sonucunda elde edilen MoO_3 ürünlerinin kükürt içeriği % 1,05'e kadar düşürülmüştür.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmını oluşturan hidrometalurjik saflaştırma deneylerinde, teknik kalite MoO_3 standartlarına en uygun ürünleri veren kavurma parametreleriyle üretilen MoO_3 numuneleri liç işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürik asit çözeltisi ile yapılan liç deneylerinde, çözelti konsantresi ve katı-sıvı oranının, metal kazanımına etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda MoO_3 ürünlerinin bakır içeriği ağırlık % 0,13'e kadar düşürülmüştür. Molaritenin artması ve katı sıvı oranının azalması metal kazanım verimini arttırmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında elde edilen ürünlere kimyasal analiz, XRD ve AAS teknikleri uygulanmıştır.

EVALUATION OF MOLYBDENUM CONCENTRATES

SUMMARY

The aim of this study is processing of local molybdenum concentrate to produce quality molybdenum trioxide may be the starting material for the production of various molybdenum products.

Generally molybdenum metal is produced from its high grade sulphide ore through oxidizing roasting of molybdenite (MoS_2) in order to obtain molybdenum trioxide (MoO_3), purification of molybdenum trioxide and hydrogen reduction of molybdenum trioxide.

Molybdenum concentrates which contain about 90 wt.% MoS_2 , along with up to 10 wt.% silicious material as well as traces of iron, copper and lead minerals, are the main mineral of the molybdenum industry for the production of technical grade molybdenum trioxide, which is further used to produce molybdenum, ferromolybdenum alloys, molybdenum dioxide and other pure molybdenum compounds such as ammonium dimolybdate, sodium and calcium molybdate.

The usual practice is to roast the concentrates with sufficiently low copper and lead levels to produce a calcine that is essentially MoO_3 containing low sulphur. Such calcines can be used directly in steelmaking, because liquid iron will reduce MoO_3 to metal in high yield.

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 in industries.

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% sulfur content. The multiple-hearth furnace is used because the hearths can be segmented to accomplish specific and different conversion operations within a single unit.

In the upper hearths of the furnace, flotation oils are burnt off and water is evaporated. This part of the process is usually augmented by burning fossil fuels to ensure consistent temperature control and uniform roasting throughout the remainder of the unit. Upper hearth temperatures are between 600 and 700 °C.

The majority of the sulfur is removed by oxidation in the intermediate hearths. Since the sulfur oxidation reactions are highly exothermic, additional heating is not needed in this part. The hearth temperatures are controlled between 600 and 650 °C by the addition of excess air and water spray cooling.

As sulfur burning is about to completed, the composition of the roaster hearth is mostly MoO_2 with <20 wt.% MoO_3 and MoS_2 contents. The reaction of MoO_3 with MoS_2 which forms MoO_2 , is driven by the strong oxidizing power of MoO_3 , so that

the production of MoO_3 is limited until most of the MoS_2 is gone. Once the availability of MoS_2 is less than the availability of MoO_3 , MoO_2 is quickly converted to MoO_3 . Despite this reaction is exothermic, it is not sufficient to maintain the temperatures above 525°C which are required to complete sulfur removal and conversion to MoO_3 . So that additional heating is required in these lower hearths.

The oxide product is discharged from the roaster, cooled, and milled to form technical grade MoO_3 . Technical-grade MoO_3 typically contains 85–90 wt.% MoO_3 , the balance being silica with some Fe_2O_3 and Al_2O_3 .

In some cases, additional hydrometallurgical processing is needed to produce technical-grade MoO_3 . In steel making, using molybdenum trioxide with high copper content has some harmful effects on the mechanical properties of the alloyed steel produced. Therefore, the up-gradation of molybdenum trioxide is required in steel industry. The up-graded molybdenum trioxide must have less than 0.5 wt.% Cu content for ferromolybdenum production.

Before the experiments, some thermodynamic simulations were made to determine the optimum parameters for roasting and hydrometallurgical purification, with a WindowsTM based thermochemical simulation program named FactSage. FactSage allows us to make some complex process system simulations. And according to databases of the program (Fact, FS, SGTE etc.), it is possible to simulate a large number of compounds, alloys, molten systems and aqueous solution systems. In FactSage, chemical reactions, pressure-temperature diagrams, Eh-pH diagrams of the desired systems can be simulated. Also the phase diagram calculations of oxides and alloys can be done and the results can be given as tables or graphics. FactSage is a beneficial program in the areas of metallurgy and materials engineering, chemical engineering, organic chemistry and environmental engineering.

In this study, molybdenum trioxide was obtained from local molybdenite concentrate with the total oxidizing roasting method, the main impurity metal copper was leached out from the obtained molybdenum trioxide with hydrometallurgical purification process, thermodynamic calculations were made by a WindowsTM based thermochemical simulation program named FactSage and characterization of the products were completed.

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 0.40 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.

In this study, it was aimed to determine the optimum parameters for the total oxidizing roasting process of molybdenite concentrate to produce MoO_3 and purify the MoO_3 product by removing the copper content.

Present study was conducted in two main stages: First, MoS_2 was roasted by controlling parameters such as reaction temperature and duration in a chamber type furnace. Before the roasting experiments, 20 grams of 18 samples were prepared and put in a stove in order to dry the samples. To make a homogeneous roasting, alumina boats which have large surface area, were used. The samples were put in the alumina

boats as thin layers. Before the experiments, samples were weighted with the alumina boats in order to calculate the weight losses.

Samples were roasted at 600 °C, 625 °C, 650 °C with 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes. The six samples which are in the same temperature set, were put in the furnace. After starting the roasting process, samples were taken individually from the furnace after respectively 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes. Then the samples were put in the desiccators for cooling. The highest Mo concentration rate was obtained as 56.6 wt.% of MoO₃ at 650 °C for the roasting duration of 45 minutes.

In the second experimental sets, roasted product was leached by H₂SO₄ to remove copper. Leaching conditions were optimized by investigating the effects of different H₂SO₄ concentrations and S/L ratio.

Leaching experiments were done with Merck quality 95-98 % H₂SO₄ with the duration of 15 minutes, at room temperature and 400 rpm mixing rate. All the samples were 10 grams. During the leaching, acidic solution and powder samples were mixed with a magnetic mixer. Leaching temperature was controlled by a contact thermometer. After leaching, solid-liquid separation was done by a blue banded filter. The solids were dried in a stove at 105 °C for 12 hours.

In order to investigate the effects of different H₂SO₄ concentrations and S/L ratios , 10 grams of samples were leached with 0.2 M, 0.4 M, 0.6 M acid concentrations with 1/5, 1/2 and 1/1 solid-liquid ratios. 97.7 wt.% of copper was removed by using 0.6 M H₂SO₄ at 0.2 solid/liquid ratio.

The raw materials and the products were characterized by using AAS (atomic absorption spectrometry) and XRD (X-Ray Diffraction) techniques.

1. GİRİŞ

Molibden, dökme demirlerde, çeliklerde, ısıya dayanıklı alaşımlarda ve korozyona dayanıklı alaşımlarda sertleşebilirliği, tokluğu, aşınma direncini, korozyon direncini, yüksek sıcaklıklarda mukavemeti ve sürünme direncini arttıran bir alaşımlama elementidir. Saf halde veya molibden esaslı alaşım olarak yüksek sıcaklıklarda, aşındırıcı ve korozif koşullarda kullanılan parçalarda sıklıkla kullanılmaktadır [1].

En önemli molibden mineralleri molibdenit (MoS_2), vulfenit (PbMoO_4), povelit (CaMoO_4), molibdenokr ($\text{FeO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve ferrimolibdit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dir [2]. Molibdenit, diğer minerallerden daha yüksek tenörlü olduğu için molibdenin en ekonomik mineralidir. Yeryüzünde molibdeniti ana mineral olarak içeren cevher yatakları bulunmakla beraber, dünyadaki molibdenin büyük bir kısmı, bakır yataklarından yan ürün olarak kazanılmaktadır. Bu tür yataklarda molibdenit, bakır mineralleri ile birlikte alınır. Zenginleştirmede cevher öncelikle kırma, eleme ve öğütme işlemlerinden geçirildikten sonra gerek molibdenit ve gerekse molibdenit içeren sülfürlü bakır cevherleri flotasyon yöntemiyle zenginleştirilir [3].

En önemli ticari molibden ürünü teknik kalite molibden oksittir. Teknik kalite molibden oksit, çeliklere alaşım elementi olarak ilave edilen molibdenin en önemli hammaddesi olmakla beraber, amonyum dimolibdat, saf molibden trioksit, sodyum molibdat, metalik molibden ve ferromolibden gibi diğer bütün molibden ürünlerinin başlangıç malzemesidir [4].

Hemen hemen tüm molibdenit konsantreleri teknik kalite molibden oksit elde etmek için kavurma işlemine tabi tutulur. Kavurma işlemi mufla fırınlarında, döner fırınlarda, çok katlı fırınlarda ve akışkan yataklı fırınlarda yapılabilir. Mufla ve döner fırınlarda oksidasyon reaksiyonu ile üretilen ısı kontrol edilememesi gibi handikaplar bulunmaktadır. Bu fırınlarda gazların ve kavurma ürünlerinin karşı akım halinde hareket etmemesi nedeniyle dışarıdan sürekli ısı beslemesi gerekmektedir. Aşırı ısınmalar sonucu malzemeler sinterlenir ve sinterlenmiş malzemelerdeki düşük molibden oksitler ve molibdatlar kalsine üründen molibden kazanım verimini

düşürür. Bu yüzden endüstride kabul görmüş yöntem çok katlı fırın kavurmasıdır. Ancak son zamanlarda akışkan yataklı fırınlarda kavurma işlemi de molibden trioksit üretimi için tercih edilmektedir [5].

Bu tez çalışmasında, yerli molibdenit konsantresi kamaralı tip fırında total oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma sonrası elde edilen molibden trioksit ürünü içerisindeki ana empürite metali olan bakır içeriği hidrometalurjik saflaştırma yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Deneyler sonucunda farklı molibden ürünleri üretimi için başlangıç malzemesi olabilecek kalitede molibden trioksit üretimi yapılmıştır.

Türkiye’de, halihazırda, molibden ve bileşiklerinin üretimi yapılamamıştır. Ancak 2012 yılında Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmesi ülkemizin ilk molibden konsantresini üretmeyi başarmıştır. Bu tez çalışmasında hammadde olarak kullanılan molibdenit konsantresi de Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmesi tarafından sağlanmıştır.

Bu çalışma, yerli molibden cevherinin zenginleştirilip konsantre haline getirilmesi ve ilk defa bu yerli konsantreden hareketle molibden trioksit gibi önemli bir molibden bileşiğinin üretilmesi açısından önem taşımaktadır.

2. MOLİBDEN

Molibden, esasen dökme demirler, çelikler ve süperalaşımlarda bazı mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla alaşım elementi olarak kullanılan bir refrakter metaldir. Özellikle, çeliklere alaşım elementi olarak ilave edilen molibden, çeliklerin çekme dayanımını ve akma sınırını yükseltir, % uzama ve kesit daralmasını azaltıcı etki yapar. Ayrıca çeliklerin sertleşme kabiliyetini, tokluğunu, aşınma ve korozyon direncini artırır. Molibdenin alaşımlara kazandırdığı bu özellikler; yüksek gerilim, geniş sıcaklık aralıkları ve aşırı korozif ortam koşullarında kullanılan malzemeler için büyük önem taşımaktadır [6].

2.1 Molibden Tarihçesi

Antik çağda birçok madde, kurşuna benzeyen anlamına gelen ve Yunan kökenli bir sözcük olan “molybdos” olarak anılırdı. Molibden içeriği en yüksek mineral olan molibdenit (MoS_2) de kurşun ve grafit gibi bu sınıfta yer almaktaydı. Antik çağdaki insanlar bu maddeleri ayırt edememiş olsalar bile 14. yüzyıldan kalma bir Japon kılıcında molibden metalinin bir alaşımlama elementi olarak kullanıldığı görülmüştür.

1768 yılında, İsveçli bir bilim adamı olan Carl Wilhelm Scheele, henüz tanımlanamamış olan molibdeniti sıcak nitrik asitte ayrıştırmış ve ardından atmosfere açık bir ortamda ısıtarak beyaz bir oksit tozu elde etmiştir. Bu sayede molibdenitin sülfürlü bir bileşik olduğunu bulmuştur. 1782’de Peter Jacob Hjelm, Scheele’nin önerisiyle, karbon kullanarak bu oksit tozunu redüklemiş ve “molibden” ismini verdiği koyu renkli bir metal toz elde etmiştir.

Molibden, 19. yüzyılın sonlarında, üretim teknolojileri ticari miktarda ürün elde etmek için elverişli hale gelene kadar sadece bir laboratuvar merakı olarak kalmıştır. Çelik ile yapılan deneyler molibdenin birçok çelik alaşımında tungsten metalinin yerine geçebileceğini ortaya koymuştur. Bu değişim molibdenin atom ağırlığının tungstenin atom ağırlığının neredeyse yarısı olması sebebiyle hafiflik bakımından

yarar sağlamıştır. 1891 yılında Fransız şirketi olan Schneider & Co. ilk defa molibdeni bir zırh plakasında alaşım elementi olarak kullanmıştır.

Birinci dünya savaşı sırasında alaşımlı çeliklere olan talep, tungsten talebini de bir hayli arttırmıştır. Ancak tungsten üretim miktarı bu talebe karşılık verememiştir. Böylelikle darbeye dayanıklı tungsten çeliklerinde molibden kullanılmıştır. Molibden talebindeki bu artış ise yeni kaynak arayışlarını başlatmıştır ve bu durum 1918 yılında Amerika Birleşik Devletleri, Colorado’da bulunan büyük Climax madenlerinin işletilmeye başlanmasına sebep olmuştur.

Savaş sonrası araştırmalar yerini sivil uygulamalarda molibden kullanımına bırakmıştır ve düşük molibden alaşımlı otomotiv çelikleri test edilip onaylanmıştır. 1930’lu yıllarda araştırmacılar, molibden alaşımlı yüksek hız çeliklerine uygulanacak olan dövme ve ısıtma işlem sıcaklıklarını belirlemişlerdir. Bu durum molibdene büyük pazarlar açmış ve zamanla araştırmacılar, çeliklerde ve diğer sistemlerde alaşım elementi olarak kullanılan molibdenin düşük maliyetli özelliklerini tam olarak ortaya koymuşlardır.

1930’lu yılların sonunda molibdenin teknik bir malzeme olduğu yaygın bir şekilde kabul edilmiştir. İkinci dünya savaşı sonunda da sivil uygulamalar için araştırma yatırımları artmıştır. Savaş sonrası yeniden inşa edilen dünya, molibden içeren yapı çelikleri için büyük bir pazar oluşturmuştur. Günümüzde çelik ve dökme demir sanayisi molibden için en büyük pazarı oluşturmaktadır. Ayrıca molibdenin, süperalaşımlar, nikel esaslı alaşımlar, yağlayıcılar, kimyasallar, elektronik sanayisi ve birçok farklı uygulama için önemli bir malzeme olduğu bilinen bir gerçektir [7].

2.2 Genel Özellikler

Molibden, atom numarası 42, atom ağırlığı 95,95 g/mol, yoğunluğu 10,28g/cm³ olan ve periyodik cetvelde 6B grubunda bulunan bir geçiş metalidir [1]. Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elektriksel ve ısıtma iletkenlik, düşük termal genleşme değeri en önemli karakteristik özelliklerindendir. Katı halde parlak gümüş beyazı rengindedir ve HMK kristal yapısındadır [1].

Yer kabuğunda yaklaşık % 10⁻⁴ oranında ve çoğunlukla molibdenit formunda bulunur. En önemli molibden minerallerini; molibdenit (MoS₂), vulfenit (PbMoO₄), poovelit (CaMoO₄), molibdenokr (FeO.MoO₃.8H₂O) ve ferrimolibdit

($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) şeklinde sıralayabiliriz [1]. Molibdenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Molibdenin özellikleri [1].

Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	10,28 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluk	9,33 g/cm ³
Ergime sıcaklığı	2623 °C
Kaynama sıcaklığı	4639 °C
Ergime ısısı	37,48 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	617 kJ/mol
Isı kapasitesi	24,06 J/(mol·K) (25 °C)
Isıl iletkenlik	142 W/mol·K (20 °C)
Elektriksel iletkenlik	52 nΩ·m (0 °C)

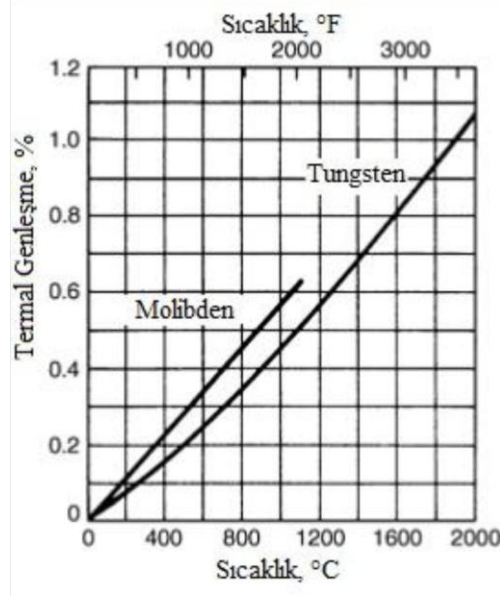
Çizelge 2.1’de belirtildiği gibi, molibdenin ergime sıcaklığı ve yoğunluğu son derece yüksektir. Isıl ve elektriksel iletkenlik değerleri; kurşun, nikel, titanyum, demir gibi metallerden daha yüksektir. Molibdenin polikristalin haldeki mekanik özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Polikristalin molibdenin mekanik özellikleri [8].

Elastisite modülü (E)	324,8 GPa
Rijitlik modülü (G)	125,6 GPa
Hacim modülü (K)	261,2 GPa

Molibden çok iyi elektriksel ve ısı iletkenlik ve çekme mukavemeti değerlerine sahip olduğu için havacılık endüstrisinde tercih edilen bir metaldir. Isıl iletkenliği demir, çelik ve nikel alaşımlarından daha yüksektir. Bu yüzden soğutucu uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılır. Elektriksel iletkenliği nikel, platin, çinko gibi metallerin yanı sıra, diğer tüm refrakter metallerden yüksektir. Elastisite modülü ise magnezyum, alüminyum, titanyum, dökme demir ve çelik gibi metallerden daha yüksek bir değere sahiptir [9].

Molibdenin termal genleşme katsayısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Bu katsayı, geniş bir sıcaklık aralığında çizgisele yakın bir değişim göstermektedir. Molibden bu özelliği ve ısı iletkenlik avantajları ile çift metalli termokupl uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [10].



Şekil 2.1 : Molibden-tungsten termal genleşme karşılaştırması [11].

2.3 Molibden Maden Yatakları

Molibden, çoğu zaman artık sıcak sulu çözeltiler içerisinde zenginleşmektedir. Pnömatolitik ve hidrotermal koşullarda molibden minerallerinin oluşumu gözlenmektedir. Asidik sıcak sulu çözeltiler içinde $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{Na}_2\text{OH}_2\text{O}$ tipinde heteropolisilik asit kompleksleri şeklinde taşındığı ve sıcaklık azalmasıyla bu komplekslerin ayrışması sonunda H_2S ile reaksiyona girerek molibdenit mineralini oluşturduğu varsayılmaktadır [12].

En önemli molibden minerali olan molibdenit, pnömatolitik bir mineraldir. Pegmatitik evrenin en asidik ürünlerine veya kontakt-pnömatolitik yer alma reaksiyonlarına bağlıdır. Bakır sülfürler ile beraber hidrotermal molibdenit de mevcuttur. Molibdenit, diğer sülfür, oksit ve gangları da taşıyan kuvars damarcıkları, çatlak damarları, breş matriksleri ve dissemine taneler şeklinde bulunur. Vulfenit, telemagmasal kurşun-çinko yataklarında yaygınca bulunur. Povelit ise kontakt metasomatik ve skarn tipi oluşumlarda, karbonatlı kayalar içindeki molibdenitin yüzeysel koşullar sayesinde serbestleşmesiyle, ferrimolibdenit ve molibdenokr ise piritli molibden yataklarının yüzeysel koşullarda ayrışmasıyla oluşmaktadır [13].

Molibden beş tip yataklanma gösterir.

-Porfiri molibden yatakları: Ağ ve breş damarları içerirler. Metalik sülfürler geniş hacimde altere olmuş ve kırılmış kayaların içinde dağılmış durumdadır. Porfiri

molibden yataklarının tamamı, granitoyitik kayalara bağlıdır. Yan kayaçlar çoğunlukla, silisçe ve alkalilerce zengindir. Yan kayacın bileşimine göre; Climax (granit) tipi ve kuvars monzonit tipi gibi alt tipler mevcuttur. Bu iki tip alt molibden yatakları, yataklanma şekilleri, alterasyon ve oluşum şekilleri bakımından porfiri bakır yataklarına benzer özelliklere sahiptirler. Bu yatakların, yalnızca molibden içeren yataklar ve bakır-molibden içeren yataklar şeklinde gruplandırılması mümkündür. Jeotektonik konum bakımından yalnızca molibden içeren porfiri yataklar, yitimli yaklaşan plaka sınırlarının yaylarla ilişkili rift bölgelerinde, bakır-molibden içeren porfiri yataklar ise asıl yay bölgelerinde oluşmuş granitoyitlere bağlıdır. Önemli porfiri molibden yatakları, özellikle Kuzey ve Güney Amerika kıtalarının batı kesimlerinde kuzey-güney doğrultuda uzanan volkanik yayların iç kesimlerinde yer almaktadır. Kanada, A.B.D, Meksika, Grönland, Peru, Rusya, Eski Yugoslavya ve Çin bu tip molibden yataklarının bulunduğu ülkelerin başında gelmektedir.

-Pegmatit ve aplit daykları: Benzer özellikteki granitoyitlere bağlıdır. Cevherli çözeltilerin, bileşenlerini değişik bölgelerde çökeltmeleri sayesinde oluşmuştur. Ayrıca, kalay ve tungsten yatakları içinde de zaman zaman molibden zenginleşmeleri gözlenebilmektedir.

-Kuars damarları: Kuvars damarlarının içerdiği molibdenit Dünya'nın çeşitli yerlerinde yaygınca görülebilmektedir.

-Kontakt metamorfik yataklar: Molibdenit, genellikle şelit, bizmutinit veya granitik intruzf kayaçların yakınlarındaki silisleşmiş kireçtaşı bölgelerindeki bakır sülfürlerle beraber bulunur.

-Sedimanter kayaçlardaki tabakalı yataklar: Molibden rezervleri, molibden minerallerinin küçük yuvalanmalar ve ağlanmalar gösterdiği yataklarda % 0,5-0,6 molibden tenörüyle, stok biçimli yataklarda % 0,1-0,2 molibden tenörüyle ekonomik olabilmektedir. Cevherin kalitesine ve yatağın işletme şartlarına bağlı olarak, 4-5 milyon ton cevher rezervi veya en az 10 bin ton metal molibden rezervi işlenebilmektedir. Cevher rezervlerinin en az 15 yıl bu tesisleri besleyebilecek miktarda olması gereklidir [14].

2.4 Molibden Madenciliği

Molibden cevherleşmeleri düşük tenörlü (% 0,1-1,0) olduklarından mutlaka birkaç prosesten geçmeleri gerekmektedir. Ham cevher üretimi hem yer altı hem de yer üstü işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. En uygun madencilik yöntemi, cevherleşmenin büyüklüğü, şekli, tenör ve derinliğine göre belirlenir. Dünya uygulamasında bugün için madenciliğin % 55'i yer altı, % 45'i açık işletme olarak gerçekleştirilmektedir. Yer altı madenciliğinde de, büyük kapasiteli maden üretimi için blok göçertme yöntemi tercih edilmektedir [14].

2.5 Dünya Molibden Rezervleri ve Maden Üretimi

Dünya molibden bazlı rezervlerin büyük çoğunluğu metal içeriği olarak Kuzey Amerika, Şili, Çin ve Eski Sovyetler Birliği'nde bulunmakta olup yaklaşık olarak 11,8 milyon tondur. Toplam rezervin 17 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir [14]. Dünya molibden rezervleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Dünya molibden rezervleri [15].

Ülke	Rezervler (1000 ton)
A.B.D.	2.700
Ermenistan	150
Avustralya	190
Kanada	260
Şili	1.800
Çin	4.300
İran	43
Kazakistan	130
Kırgızistan	100
Meksika	130
Moğolistan	160
Peru	450
Rusya	250
Türkiye	100
Özbekistan	60

Dünya molibden madeni üretimi verileri Çizelge 2.4'te verilmiştir. 2015 yılında tüm dünyada üretilen molibden cevheri miktarı 267.000 ton olarak açıklanmıştır. Çin,

yaklaşık % 40 oranıyla molibden madeni üreten lider ülke olmuştur [15]. Çin'in molibden ürettiği bilinen en büyük iki firması Jinduic-heng Molybdenum Group Mining Co. ve China Molybdenum Co. Ltd.'dir. Çin'in ardından molibden madeni üretiminde ikinci sırada yer alan ülke A.B.D.'dir [16]

Çizelge 2.4 : Dünya molibden madeni üretimi [15].

Ülke	2014 (ton)	2015 (ton)
A.B.D.	68.200	56.300
Ermenistan	7.100	7.300
Avustralya	-	-
Kanada	9.700	9.300
Şili	48.800	49.000
Çin	103.000	101.000
İran	4.000	4.000
Kazakistan	-	-
Kırgızistan	-	-
Meksika	14.000	13.000
Moğolistan	2.000	2.000
Peru	17.000	18.100
Rusya	4.800	4.800
Türkiye	1.300	1.400
Özbekistan	530	520
TOPLAM	281.000	267.000

2.5.1 Türkiye molibden rezervleri

Türkiye'deki molibden cevherleşmelerinin çoğu porfiri bakır-molibden tipindedir. Bunların tümünde de bakır birinci, molibden ikinci metal konumundadır. MTA tarafından Türkiye'nin değişik yörelerinde yapılan çalışmalarla yeni molibden sahaları saptanmıştır. Bunlar arasında Kütahya-Domaniç-Sarıçayırday ile Cu-Mo, Bursa-İnegöl-Tüfekçikonağı Cu-Mo ve Bilecik-Bozbüyük-Muratdere Cu-Mo-Au sahaları başta gelmektedir. Bu sahaların bir kısmında sondaj da dahil olmak üzere arama çalışmaları yapılmıştır. Ancak ruhsat ya da bütçe sorunu gibi çeşitli nedenlerle rezerv çalışmaları yapılamamıştır. Aynı şekilde Elazığ-Baskil yöresinde ve Yozgat-Merkez-Başnayayla yöresinde molibden içeren cevherleşme sahaları saptanmıştır.

Yozgat yöresinde ise damarlara bağlı küçük molibden cevherleşmeleri ve porfiri sisteme bağlı oluşumlar saptanmıştır. Ancak sondaj çalışmaları yapılamamıştır.

Ülkemizde yakın zamana kadar molibden üretimi gerçekleştirilmemiştir. Ancak 2012 yılında Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmesi ülkemizin ilk molibden konsantresini üretmeyi başarmıştır. Balıkesir Havran'da kurduğu modern tesisleri ile bakır-molibden üretimi gerçekleştiren şirket, ülkemizde bu konuda öncülük etmektedir. 1439 hektarlık maden sahasında MTA'nın yapmış olduğu sondaj çalışmaları neticesinde % 0,32 tenörlü bakır ve % 0,04 tenörlü molibden olmak üzere 17,5 milyon ton olarak belirlenen molibden-bakır rezervi, şirket tarafından yapılan sondaj çalışmaları sonrasında 26 milyon tona çıkartılmıştır. Sahadaki sondaj ve arama faaliyetleri halen devam etmektedir. Madendeki üretim şekli açık ocak işletmeciliği olup, sondaj faaliyetleri sonrasında tespit edilen yeni rezervler ve ulaşılan bilgilere istinaden yer altı işletmeciliği ile ilgili fizibilite çalışmalarına başlandığı bilinmektedir. 1 yıl hazırlık 12 yıl üretim olmak üzere toplam 13 yıllık proje sürecinde, yıllık 2 milyon ton kapasiteyle 26 milyon ton cevher bakır-molibden konsantresi piyasaya arz edilecektir.

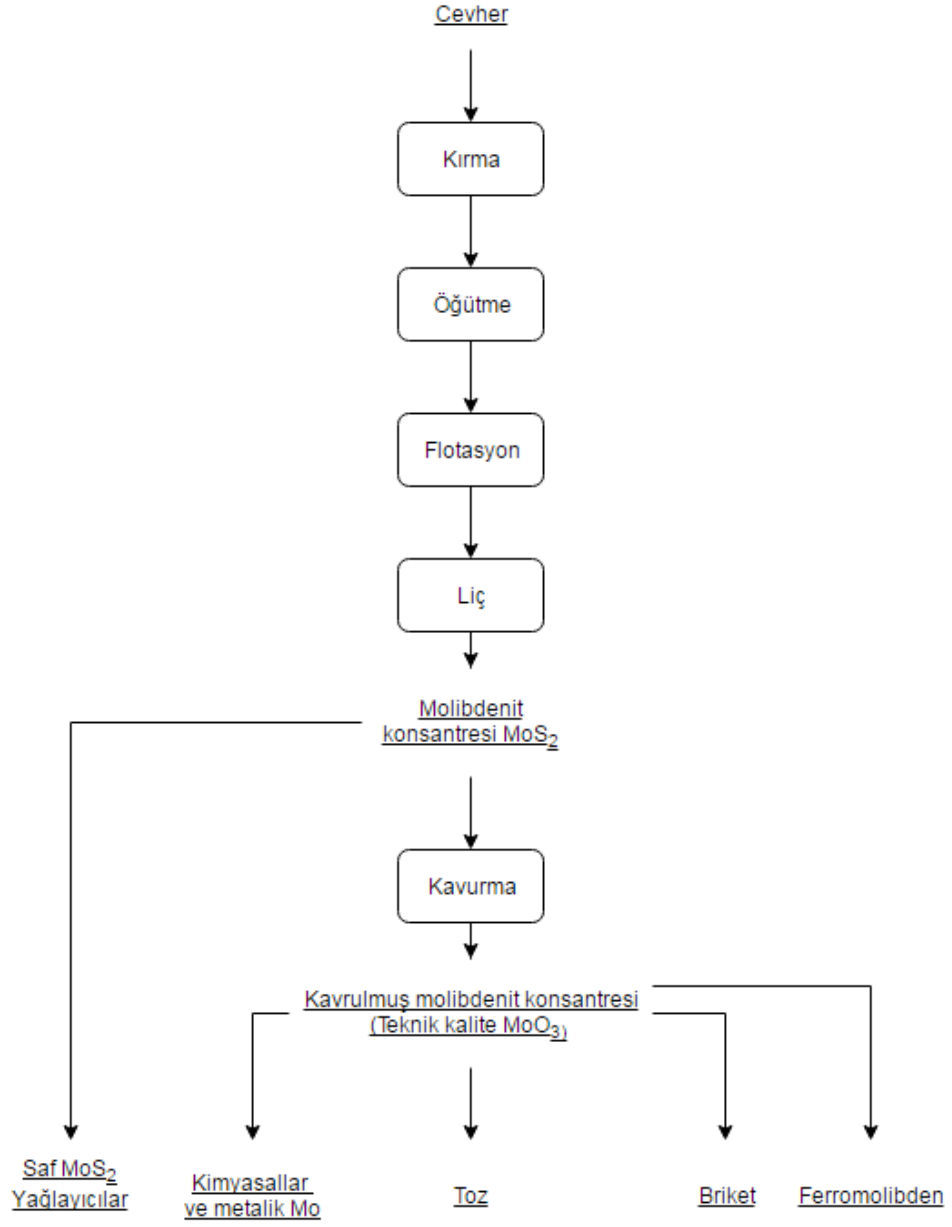
Erzincan-İliç'te bulunan altın madeninde ortaklıkları bulunan Lidya Madencilik ve Alacer Gold firmaları da yine ortaklık içinde oldukları diğer bazı ruhsat sahalarında yaptıkları çalışmalarda molibden varlığına rastlamıştır. MTA'nın daha önce molibden tespit ettiği Kırıkkale-Balışeyh sahasında ve yapılan yeni çalışmalar neticesinde Bursa-Yelekkaya, Tunceli-Cevizlidere sahalarında da molibden varlığı tespit edilmiştir. Yapılacak geliştirme çalışmaları sonucunda uygun sonuçlar alındığı takdirde bu sahalardan da molibden üretilmesi gündeme gelebilecektir.

Ülkemizde faaliyetlerini sürdüren Stratex International Plc. ve Lodos Maden Yatırım A.Ş. ortaklığındaki Bilecik-Muratdere ve Konya-Altunhisar geliştirme projelerinde de molibden varlığına rastlandığı bilinmektedir. Bir diğer maden arama şirketi Empire Mining Corporation, Bursa-Karapınar projesinde, Pontid Madencilik şirketi de Artvin-Ardanuç projesinde molibden varlığı tespit etmişlerdir.

Yapılan akademik çalışmalar neticesinde Kırıkkale-Karacaali'de molibdenit mineraline bağlı molibden varlığına rastlanmıştır. Yapılan araştırmalarda bölgedeki molibdenin tenörü % 0,4 olarak hesaplanmıştır [16].

2.6 Molibden Üretimi

Molibden ürünlerinin genel üretim akım şeması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Molibden ürünlerinin üretim akım şeması [7].

Sülfürlü minerallerin flotasyonlarında toplayıcı olarak ksantatlar (ditiyokarbonatlar) ve ditiyofosfatlar kullanılır. Köpürtücü olarak ise çam yağı ve sentetik ticari bir ürün olan Dowfroth 250 kullanılır [4].

Sülfürlü mineraller içerisinde flotasyon işlemi en kolay uygulanabilen mineral olan molibdenit, grafitte benzer şekilde tabakalar halinde kolayca ayrılarak, nötral hidrokarbon yağları ile kolayca kaplanıp yüzdürülebilmektedir. Nişasta, dekstrin gibi organik kolloidlerle bastırılmış ortamda bu yağların etkisi ile kolayca köpük ürünü olarak toplanmaktadır. Kireç, siyanür ve sodyum sülfür, cevherde molibdenit ile beraber bulunan kalkopirit, galen, pirit v.b. diğer metal sülfürlerin bastırılması için kullanılırlar [17].

Flotasyon işlemi cevherin toz hale getirilmesiyle başlar. Daha sonra ana kayaç parçacıklarının selektif olarak ıslanması için toz haline getirilmiş cevher su, toplayıcı yağ ve çeşitli kimyasallar ile karıştırılır. Islanan ana kayaç parçacıkları çökelirken, ıslanmamış bakır ve molibden mineral parçacıkları hava baloncuklarıyla yüzeye taşınır. Yüzeyden daha kolay bir sıyırma işlemi yapabilmek için sülfürlü mineralleri içeren bu hava baloncuklarını stabil hale getiren köpükleştirici bir ajan kullanılır [8].

Birincil ve ikincil molibden cevher yataklarından elde edilen konsantrelerin içerikleri Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 : Birincil ve ikincil molibden cevher yataklarından elde edilen konsantrelerin içerikleri [4].

	Birincil	İkincil
	Ağ. %	ağ. %
Mo	70-90	70-90
Cu	0,5-2,5	1-2,5
Pb	0,1-0,9	0,1-0,9
Fe	0-3	0-3
Asit çözünmezleri (SiO ₂ , Al ₂ O ₃)	0,5-15	0,5-15

Molibdenit flotasyonu kendiliğinden gerçekleşen bir işlemdir. Molibdenit içeren cevherlerde sıklıkla görülen kil ve kovelit gibi mineraller de kolayca flote edilir. Bu yüzden birincil cevher yataklarından molibden üretimi ile ikincil cevher yataklarından molibden üretimi farklılıklar göstermektedir. Öğütme şekli, parçacık

boyutu, alkalilik, şlam yoğunluğu ve kullanılan ajanların farklılığı gibi faktörler molibden kazanım oranlarını ve maliyetini etkiler [4].

2.6.2 Molibdenit konsantresinin doğrudan kullanımı

Bazı ticari kalitedeki molibdenit konsantrelerinin ilave öğütme ve flotasyon işlemlerinden geçirilmesi ile % 99 MoS₂ içeren yağlayıcılar elde edilir. Daha sonra MoS₂ içeriği zenginleştirilen bu konsantre, içerisine inert gaz üflenerek fırınlardan geçirilerek bünyesindeki kalıntı flotasyon yağlarının ve suyun buharlaştırılması sağlanır. Bu yüksek safiyetteki ürün, gres ve yağlara katı bir yağlayıcı olarak eklenmektedir [4].

2.6.3 Teknik kalite molibden oksit üretimi

En önemli molibden ürünü teknik kalite molibden oksittir. Teknik kalite molibden oksit, çeliklere alaşım elementi olarak ilave edilen molibdenin en önemli hammaddesi olmakla birlikte, amonyum dimolibdat, saf molibden trioksit, sodyum molibdat, metalik molibden ve ferromolibden gibi diğer bütün molibden ürünlerinin başlangıç malzemesidir [4].

Hemen hemen tüm molibdenit konsantreleri teknik kalite molibden oksit elde etmek için kavurma işlemine tabi tutulur. İzin verilen maksimum empürite değerleri Çizelge 2.6’da verilmiştir.

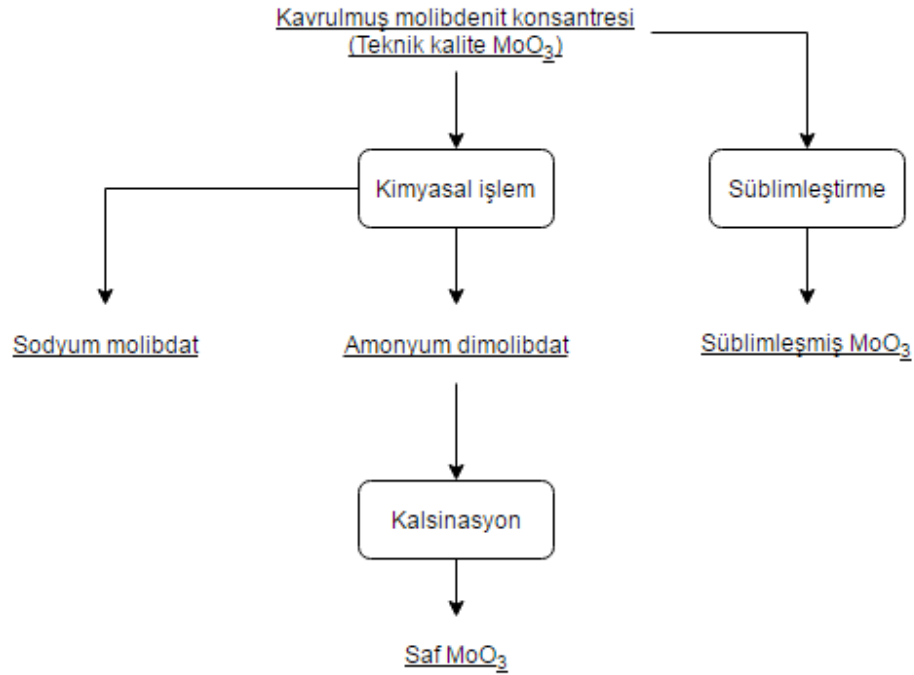
Çizelge 2.6 : Teknik kalite molibden trioksidin kimyasal kompozisyonu [5].

Bileşen	Teknik kalite MoO ₃ %
Mo	56-60
S	<0,15
Cu	<0,50
P	<0,05
Pb	<0,10
C	-

Molibdenit konsantrelerinin total oksitleyici kavurma yöntemi Bölüm 3’te detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

2.6.4 Saf molibden trioksit üretimi

Saf molibden trioksit teknik kalite MoO₃'ten üretilir. Saf MoO₃ amonyum dimolibdatın (ADM) kalsinasyonu veya teknik kalite MoO₃'ün süblimleştirilmesiyle üretilir. Saf MoO₃ üretimi iş-akış şeması Şekil 2.4'te verilmiştir [7].



Şekil 2.4 : Saf MoO₃ üretimi iş-akış şeması.

ADM, teknik kalite MoO₃'ün 75 °C'de su ile liç işlemine tabi tutulması ile elde edilir. Bu işlem sonucunda, öncelikle potasyum olmak üzere, teknik kalite MoO₃'ün içerisinde bulunan alkaliler uzaklaştırılmış olur. Daha sonra teknik kalite MoO₃ filtre edilir ve 40-80 °C'de % 10-20'lik amonyum hidroksit çözeltisinde çözdürülür. Böylece amonyum molibdat elde edilir.



Amonyum molibdat çözeltisi filtre edilerek, çözünmeyen gang minerallerinden ayrılır ve ağır metaller kükürt ilavesi ile çöktürülerek uzaklaştırılır. Filtre edilen çözelti ADM kristalleri üretmek için atmosferik basınç altında çalışan bir kristalizatöre beslenir.

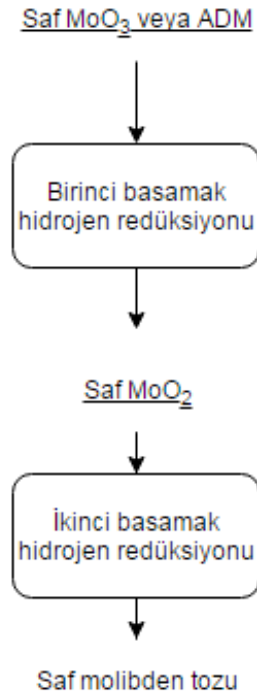


ADM kristalleri santrifüj ile elde edilir ve kurutulur. Daha sonra ADM'nin döner fırında 420 °C'den daha yüksek bir sıcaklıkta kalsine edilmesiyle saf MoO₃ elde edilir [4].

Saf MoO₃, teknik kalite MoO₃'ün süblimleştirilmesi ile de üretilebilir. Teknik kalite MoO₃, elektrikli ısıtıcı rezistanslarının altında dönen simit şeklinde bir ocakta, 1100-1200 °C'ye kadar ısıtılır. Buharlaşıp teknik kalite MoO₃'ü süpürüp uzaklaştırmak amacıyla hava üflenir. Böylelikle uçucu olmayan gang ve diğer metalik elementler ocakta kalır. Süblimleşme verimi % 60-70'tir. Süblimleşen buhar önce soğutulur, sonra kondense edilir ve sırasıyla yoğunlaştırma ve paketleme işlemleriyle toplanır.

ADM kristallerinin kalsinasyonu ve teknik kalite MoO₃'ün süblimleştirilmesiyle elde edilen MoO₃ çok yüksek safiyettedir (% 99,9). Kalsine ADM'ye göre, süblimleştirilmiş saf MoO₃ daha düşük bir alkali içeriğine sahiptir. Ancak daha yüksek silika, demir, kurşun ve kalay seviyelerine sahiptir. Ayrıca süblimleşmiş saf MoO₃ daha küçük tane boyutuna sahiptir [4].

2.6.5 Molibden metal tozu üretimi



Şekil 2.5 : Saf molibden tozu üretim akım şeması [7].

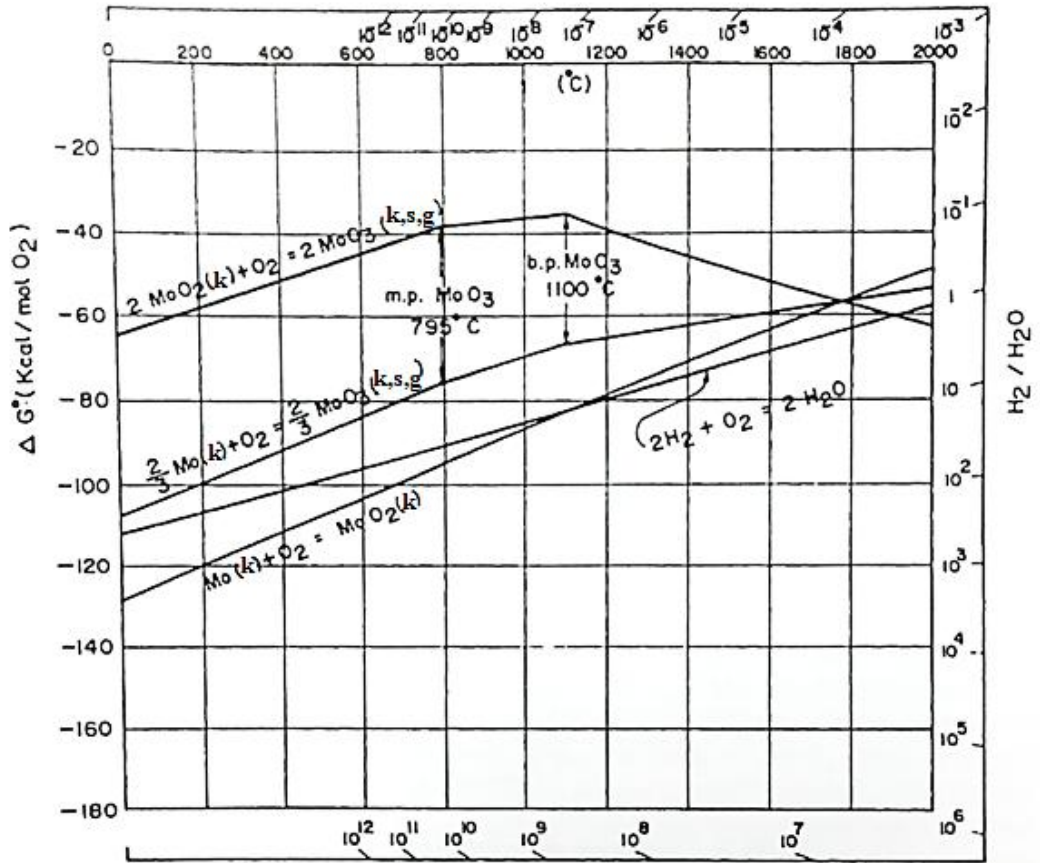
Molibden metal tozları, molibden trioksit (gri-yeşil toz) ve amonyum dimolibdat (beyaz toz) gibi yüksek safiyetteki molibden bileşiklerinin, genellikle bir döner fırın

içerisinde, hidrojen ile redüksiyonuyla üretilir [4]. Şekil 2.5 saf molibden metal tozlarının üretim akım şemasını göstermektedir.

Üretilen tozların daha sonra toz metalurjisinde kullanılabilmesi için preslenebilir ve sinterlenebilir olması gerekmektedir. Metal tozlarının redüksiyonu iki basamakta gerçekleşir: MoO_2 eldesi (molibden kırmızısı) ve MoO_2 'den molibden metal tozu redüksiyonu.

İki basamaklı redüksiyon, istenilen tane boyutunda ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip, yüksek verim ile redüklenmiş toz elde edilmesini sağlar [4].

Şekil 2.6'dan görüleceği üzere, MoO_3 ve H_2O 'nun kararlılıkları arasındaki büyük fark MoO_3 'ün MoO_2 'ye redüklenmesini kolaylaştırmaktadır.



Şekil 2.6 : Molibden oksitlerin hidrojen ile redüklenebilirliği [5].

Hidrojen redüksiyonunun birinci basamağında, 450-650 °C sıcaklık aralığında, MoO_3 MoO_2 'ye redüklenmektedir.

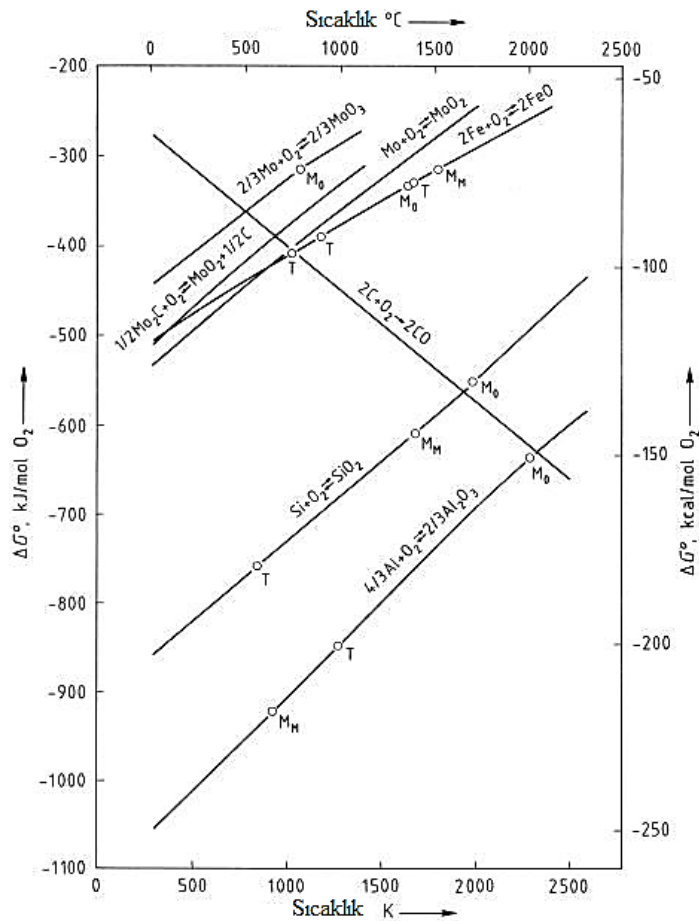


Hidrojen redüksiyonunun ikinci basamağında, 1000-1100 °C sıcaklık aralığında, MoO₂ molibden metalik halde redüklenmektedir [5].



2.6.6 Ferromolibden üretimi

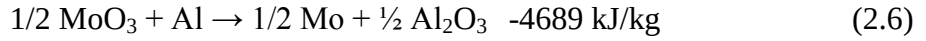
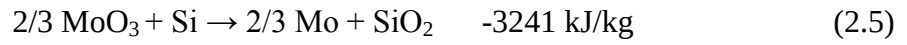
Redükleyici olarak, silisyum veya alüminyum kullanılarak yapılan metalotermik redüksiyon, ferromolibden üretimi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem tek basamaklı bir proses olması, satılabilir ticari kalitede metal üretimi sağlaması, düşük molibden içerikli cüruf oluşturması ve basit proses ekipmanları gerektirmesi bakımından çok avantajlıdır. Şekil 2.7’den de anlaşılacağı gibi, molibden oksidin Gibbs oluşum serbest enerjisi ile alüminyum oksit ve silisyum oksitin Gibbs oluşum serbest enerjileri arasındaki büyük farklar sayesinde % 100’e kadar molibden redüksiyonu mümkün olmaktadır [4].



Şekil 2.7 : Oksitlerin Gibbs oluşum serbest enerjisi [4].

Ayrıca metalotermik prosesler ile karbon içermeyen ferroalaşımlar elde etmek mümkündür [18].

Bir alüminotermik veya silikotermik reaksiyon, soğumadan önce, sıvı metal ve sıvı cürufun ayrılabilmesi için bütün reaksiyon bileşenlerini ergitebilecek kadar ekzotermik olmalıdır. Molibden redüksiyonunun kendiliğinden ilerleyebilmesi için gereken minimum spesifik ısı değeri -2700 kJ/kg olmalıdır [4]. Alüminotermik ve silikotermik reaksiyonlar düşünüldüğünde, iki reaksiyonun da spesifik ısı değerlerinin, molibden redüksiyonunun kendiliğinden ilerlemesi için yeterli değerler olduğu görülmektedir.



Alüminotermik redüksiyonda reaksiyon ısısı çok yüksek olduğu için önemli bir miktarda MoO_3 buharlaşmakta ve redüksiyonun patlayıcı etkisi nedeniyle metal tozu fırın dışına saçılabilmektedir.

Alüminotermik redüksiyonun patlayıcı olması yüzünden redüktan olarak daha çok silisyum tercih edilmektedir. Ayrıca stokiometrik olarak harcanması gereken silisyum miktarı alüminyum miktarına göre daha azdır. Daha ekonomik bir redüksiyon için silisyum yerine ferrosilisyum kullanılmaktadır [4].

Dünyada üretilen teknik kalite molibden oksidin yaklaşık olarak % 30-40'ı ferromolibden üretiminde kullanılmaktadır. Teknik kalite molibden oksit demir oksit ile karıştırılır ve alüminotermik veya silikotermik redüksiyon ile ferromolibden üretilir. Ferromolibden % 60-75 Mo içeriğine sahiptir [7].

2.7 Kullanım Alanları

Molibden; çoğunlukla, çelik, dökme demir ve süperalaşımların sertliğini, mukavemetini, tokluğunu ve korozyon direncini arttırmak için kullanılan bir alaşım malzemesidir [8].

Kullanılan molibden bileşiklerinin yaklaşık olarak % 66'sı molibdenoksit, % 20'si ferromolibden, kalan kısmı ise amonyum molibdat, kalsiyum molibdat ve sodyum molibdat formundadır [14].

Çizelge 2.7 Dünya’da molibden kullanım alanlarının yüzde olarak dağılımını göstermektedir. Bu çizelgede kullanılan değerler, cevherden üretilen yani birincil üretimin dağılımını göstermektedir ve hurda geri dönüşümünden kazanılan molibden bu dağılıma yansıtılmamıştır.

Çizelge 2.7 : Molibden kullanım alanları ve oranları [7].

Kullanım Alanı	%
Mühendislik çelikleri	41
Paslanmaz çelikler	22
Kimyasallar	13
Takım ve yüksek hız çelikleri	8
Döküm	8
Metalik molibden	5
Süperalaşımlar ve Nikel alaşımları	3
TOPLAM	100

2.7.1 Mühendislik çeliklerinde kullanım

Molibden, yüksek gerilmeli dişlilerde, şaftlarda, otomobil, uçak ve makine parçalarındaki civatalarda kullanılmaktadır. Diğer metallere göre daha ekonomik olan molibden, çeliğin sertliğini arttırdığı için tercih edilen bir malzemedir. Ayrıca ergitme ve döküm gibi oksidasyonun yoğun olduğu proseslerde molibden kaybı yaşanmamaktadır. Bu yüzden günümüzde AISI çeliklerinin % 63,5’inde, H çeliklerinin ise % 78’inde molibden içeriğine rastlamak mümkündür [5].

2.7.2 Paslanmaz çeliklerde kullanım

Paslanmaz çelikler içerdikleri kromun yüzeyde oluşturduğu ince bir film sayesinde korozyona karşı direnç göstermektedirler. Molibden bu ince filmi geliştirir ve herhangi bir hasar durumunda filmin yeniden oluşmasına yardımcı olur. Molibden oranını arttırmak oyuklanma korozyonu ve gerilmeli korozyon çatlamasına karşı direnci artırır.

Tip 316 paslanmaz çelikleri, % 2-3 Mo aralığında molibden içeren ve en geniş kullanım alanına sahip olan paslanmaz çeliklerdir. Bu çelikler tanklarda, borularda, ısı değiştiricilerde ve ilaç sanayisinde kullanılır. Molibden oranının arttırılması rüzgar ile taşınan klorürlerin meydana getirdiği oyuklanma korozyonunu engeller dolayısıyla Tip 316 çelikleri sahil bölgelerinde ve marinalarda sıklıkla kullanılır [7].

2.7.3 Kimyasallarda kullanım

Molibden, kimyasal afinitesi sayesinde, çeşitli özellikler gösteren ve farklı amaçlarla kullanılan birçok bileşen oluşturmaktadır. Bu bileşenlerden bazılarını MoSi_2 , MoO_3 , MoS_2 , amonyum molibdat ve kurşun molibdat olarak sıralayabiliriz.

MoSi_2 , yüksek sıcaklıklarda gösterdiği üstün oksidasyon direnci ile yüksek sıcaklık uygulamalarında (dirençler) sıklıkla kullanılmaktadır.

MoS_2 , lamelli bir kristal yapıya sahiptir, bu sayede yağlayıcılara katkı olarak kullanılmaktadır.

Amonyum molibdat, fosfor aramalarında kullanılan standart bir reaktiftir.

Kurşun molibdat ise seramik sırlarda pigment olarak kullanılmaktadır [19].

2.7.4 Takım ve yüksek hız çeliklerinde kullanım

Molibden, tungsten metaline göre daha verimli ve ucuz olmasından dolayı, takım ve yüksek hız çeliklerinde kullanılmaktadır. Molibdenin atom ağırlığı tungstenin atom ağırlığının yarısı kadardır ve % 1 Mo kullanımı % 2 W kullanımına eşdeğerdir. Metal parçaların şekillendirilmesinde kullanılan bu tarz yüksek alaşımlı çeliklerin geniş bir sıcaklık aralığında yüksek sertlik, mukavemet ve tokluk özelliği göstermesi istenmektedir. Molibden, sahip olduğu özellikler ile takım ve yüksek hız çelikleri için önemli bir alaşım malzemesi olarak görülmektedir [7].

2.7.5 Döküm alanında kullanım

Molibden, perlit dönüşüm sıcaklığını düşürerek dökme demirlerin mukavemetini ve sertliğini artırır. Ayrıca yüksek sıcaklık mukavemetini ve sürünme direncini artırır. Yüksek kromlu ve % 2-3 Mo içeren demirler molibdensiz demirlere göre daha yüksek darbe tokluğu gösterirler. Bu yüzden madencilik, öğütme, kırma gibi şiddetli aşındırıcı ortamlarda molibdenli demirler tercih edilir. Böylelikle yüksek maliyetli ısıtma işlemlere gerek kalmaz.

Ayrıca % 4'e kadar Si ve % 1 Mo içeren yüksek silisyum ve molibdenli sünek demirli alaşımlara ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu demirli alaşımlar 600 °C'lere kadar göstermiş oldukları yüksek mukavemet sebebiyle; turbo gövdeleri, egzoz ve fırın parçaları gibi yüksek sıcaklık mukavemeti gerektiren uygulamalarda yüksek alaşımlı demir ve çeliklere göre daha tercih edilir olmuşlardır [7].

2.7.6 Metalik molibden

Molibden alaşımları yüksek sıcaklıklarda mükemmel mukavemet ve mekanik kararlılık göstermektedirler. Yüksek sünelik ve tokluğa sahip olmaları molibden alaşımlarını, hata ve gevrek kırılmaya karşı, seramiklerden daha tölensli hale getirmektedir. Bu özellikleri ile molibden alaşımları, yüksek sıcaklık elemanlarında, radyasyon kalkanlarında, ekstrüzyon ve dövme kalıplarında, kliniklerde teşhis için kullanılan döner X-ışını anotlarında, ergimiş cam ocaklarında elektrot olarak kullanılmaktadır [7].

2.7.7 Süperalaşımlar ve Nikel alaşımlarında kullanım

Molibden, süperalaşımların ve nikel bazlı alaşımların korozyon direncini ve mekanik özelliklerini geliştirir. Bu yüzden çoğu korozif ortamda molibden içerikli yüksek korozyon dirençli nikel bazlı alaşımlar kullanılmaktadır.

Jet motoru gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan süperalaşımlarda güçlü bir molibden matrisi bulunur. % 5'e kadar molibden içeren alaşımlar, nikel matrisini güçlendirir ve nikel matrisiyle çökelmiş birincil gama fazlarını birbirinden ayırarak genişlemiş servis sıcaklıklarında kullanım sağlarlar. Bu tarz parçalar genellikle türbin kanatları ve jet motoru diskleri gibi döner parçalarda kullanılır. Daha yüksek molibdenli alaşımlar sabit motor parçalarında kullanılmaktadır. Günümüzde süper alaşımlar bir jet motorunun ağırlığının 1/3' ünü kapsamaktadır. % 5 molibdenli kobalt bazlı hassas döküm alaşımı olan Stellite 21 vücut sıvılarına karşı yüksek bir korozyon direncine sahiptir ve protez uygulamalarında kullanılır [7].

2.8 Molibden Hakkında Ekonomik Veriler

Kavurma işlemine tabi tutulmuş molibdenit konsantrelerinin fiyatı, tüm molibden ürünleri için referans pazar fiyatı olarak kullanılır [7]. Şekil 2.8 molibden oksit fiyatlarının son beş yıla göre değişimini göstermektedir.



Şekil 2.8 : Molibden oksit fiyatlarının son beş yıla göre değişimi [20].

Şekil 2.8’den görüldüğü üzere molibden oksit fiyatları son beş yıldır genel bir azalma eğilimindedir. Bunun nedeni dünya genelindeki ekonomik dalgalanmalar ve molibden ürünlerine olan talebin az olmasından kaynaklanmaktadır. 2014 yılındaki fiyat artışının nedeni ise Çin’in stoklarının azalması ve molibden talebinin artmasıdır. 2015 yılındaki sert düşüşün sebebi ise Asya ülkelerinin pazar payını ve rekabeti arttırmasıdır [21].

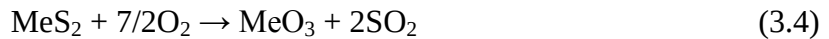
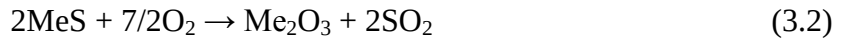
3. MOLİBDENİT KONSANTRELERİNİN TOTAL OKSİTLEYİCİ KAVURMA PROSESİ

Metalurjide kavurma işlemi, kısaca, metal sülfür gibi hammadde ve ara ürünlerin hava ile reaksiyona girmesi sonucu oksit haline dönüşmesi olarak tanımlanmaktadır. Kavurma ürünleri pirometalurji veya hidrometalurji işlemleri için başlangıç malzemesi olarak kullanılır [22].

Oksidasyon, katı sülfür partiküllerinin yüzeyi ile havada bulunan oksijenin temas etmesi sonucu oluşan katı-gaz reaksiyonu sayesinde gerçekleşir. Parçacıkların tane boyutu ne kadar küçük ise hava ile temas eden toplam yüzey alanı o kadar büyük olmaktadır. Yüzey reaksiyonları sonucu parçacıkların yüzeyinde oluşan oksit tabakası zamanla reaksiyona negatif bir etki yapmaktadır. Oksijenin bu oksit tabakasını geçip sülfür çekirdeğine bağlanması ve bu bağlanma sonucu oluşan SO₂ gazının oksit tabakasından dışarı doğru çıkması zorlaşır. Tane boyutu ne kadar büyük ise ve oluşan oksidin yoğunluğu ne kadar yüksek ise oksidasyonun gerçekleşmesi o kadar azalır[22].

Bu işlemde, süflürlü cevher veya konsantre uygun bir reaktörün içerisinde, hava atmosferinde ısıtılır. Kükürt, kavrulan konsantreyi kısmen veya tamamen SO₂ formunda terk ettiğinden, çevresel ve ekonomik faktörler göz önünde bulundurularak reaksiyon ürünü gazlar sülfürik aside dönüştürölmektedir [23].

Metal süflürlerin oksitleyici kavurmasında aşğıdaki ana reaksiyonlar gerçekleşmektedir [22].



Diğr yandan değışik kavurma sıcaklıklarında bazı MeS₂ tipindeki metal süflürler aşğıdaki reaksiyonlara göre parçalanma göstermektedir.

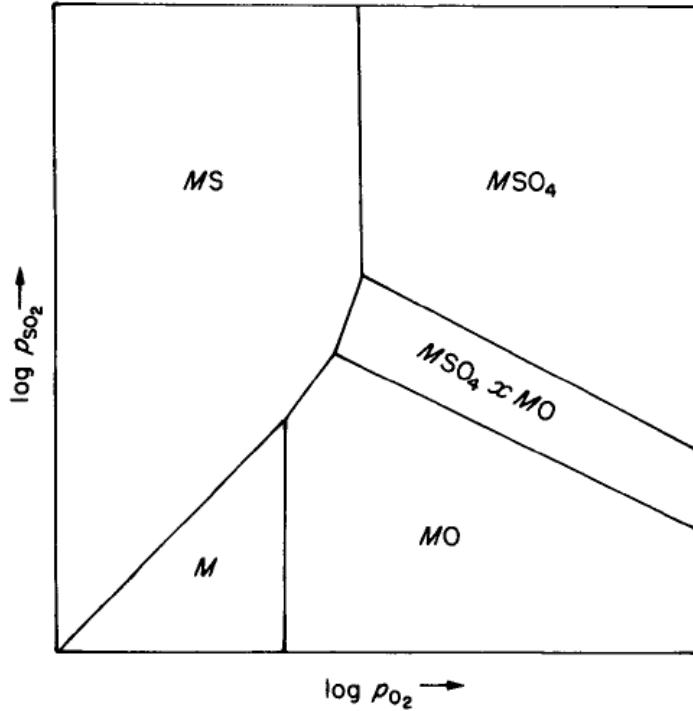




Ayrıca bazı kavurma işlemlerinde oksit oluşumlarının yanı sıra aşağıdaki gibi sülfat oluşumları da gözlemlenmektedir [18].



Eğer bir metal çeşitli sülfatlara ve oksitlere dönüşürse, denge durumları göz önüne alınmalıdır. Yukarıda verilen reaksiyonların denge sabitleri incelenerek, metal oksitlerin metal sülfatlar ile dengede bulunduğu P_{O_2} ve P_{SO_2} değerleri belirlenebilir. P_{O_2} , P_{SO_2} değerlerini azaltmak veya arttırmak, metal oksitlerin veya metal sülfatların kararlılık durumlarını etkiler. Şekil 3.1 Kellog'un bu kriterleri kullanarak oluşturmuş olduğu, kavurma reaksiyonları için sabit sıcaklıklardaki termodinamik faz diyagramını göstermektedir.



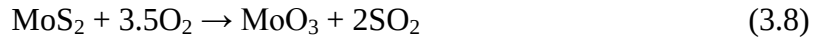
Şekil 3.1 : Kavurma reaksiyonları için sabit sıcaklıklardaki termodinamik faz diyagramı [24].

Kellogg diyagramları, P_{O_2} ve P_{SO_2} değerlerine bağlı olarak fazların sabit sıcaklıktaki predominant bölgelerini göstermektedir. Bu diyagramlar incelenerek optimum kavurma parametreleri belirlenebilmektedir. Böylelikle selektif oksidasyon yapılarak, konsantride bulunan diğer metallerin sülfür formunda kalmaları sağlanabilmektedir [24].

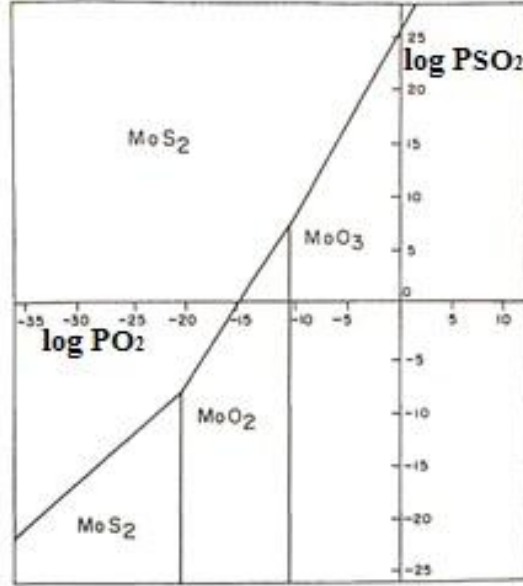
Total oksitleyici kavurma işlemi, konsantredeki tüm kükürdün uzaklaştırılmasını amaçlayan bir yöntemdir ve molibden üretim metalürjisinde hazırlık çalışması olarak çok önemlidir [22].

Teknik kalite molibden trioksit üretimi için kullanılan molibdenit konsantresi genellikle % 90 MoS₂ içeriğine sahiptir. Üretilen teknik kalite molibden trioksit; molibden dioksit, metalik molibden, ferromolibden, amonyum dimolibdat, sodyum ve kalsiyum molibdat gibi saf molibden bileşiklerinin üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılır [25].

Molibdenitin oksidasyonunu üç ana grup altında inceleyebiliriz. İlk olarak atmosferik oksijen, 600 °C’lerde çok hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve ekzotermik bir reaksiyon oluşur. Molibdenit, molibden triokside dönüşür. Oluşan reaksiyon tersinir değildir ve oksijen konsantrasyonunun çok az olduğu durumlarda dahi gerçekleşebilir. Aşağıdaki reaksiyonun ısısı yaklaşık olarak -1054,4 kJ/mol ‘dür.



Reaksiyon 3.8’de teorik kütle kaybı % 10.04’tür [26].

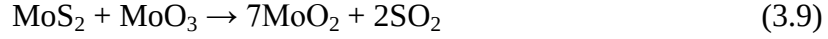


Şekil 3.2 : 630 °C’deki Mo-S-O faz kararlılık diyagramı [5].

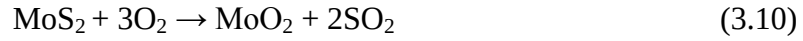
Yoğun bir oksit filminin oluşumu 400 °C’de başlar. Daha yüksek sıcaklıklarda (550°C–600°C) oluşan oksit filmleri poroz yapıdadır. Reaksiyon bu tarz bir oksit filminden etkilenmez. Bu kavurma sıcaklığı aralığında ve normal oksijen ve kükürt

dioksit konsantrasyonlarında, yalnızca molibden trioksidin kararlı faz olduğu Şekil 3.2’de görülmektedir.

Molibden trioksit ve molibden disülfür arasında gerçekleşen etkileşimler ise ikinci oksidasyon reaksiyonlarını oluşturmaktadır. Havanın yokluğunda, 600-700 °C aralığında molibden dioksit oluşumu aşağıdaki reaksiyona bağlı olarak gerçekleşir.

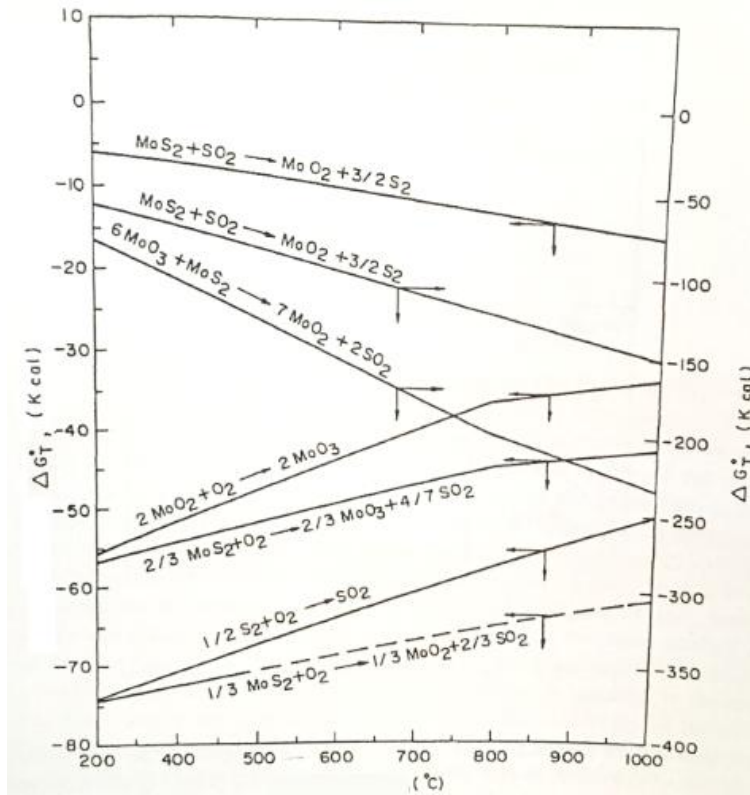
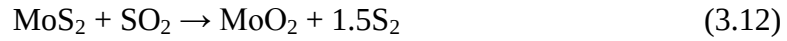


Bunun dışında molibden dioksit oluşumuna sebep olan başka reaksiyonlar da mevcuttur. Uygun sıcaklık ve gaz konsantrasyonlarında, molibden disülfür direkt olarak molibden dioksit dönüşebilmektedir.



Reaksiyon 3.10’da oluşan teorik kütle kaybı % 20.1’dir [26].

Molibden dioksit oluşumuyla sonuçlanan diğer reaksiyonlar ise aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.3 : Molibden bileşenleri ile sülfür dioksit ve sülfür gazı arasındaki reaksiyonların standart serbest enerjileri [5].

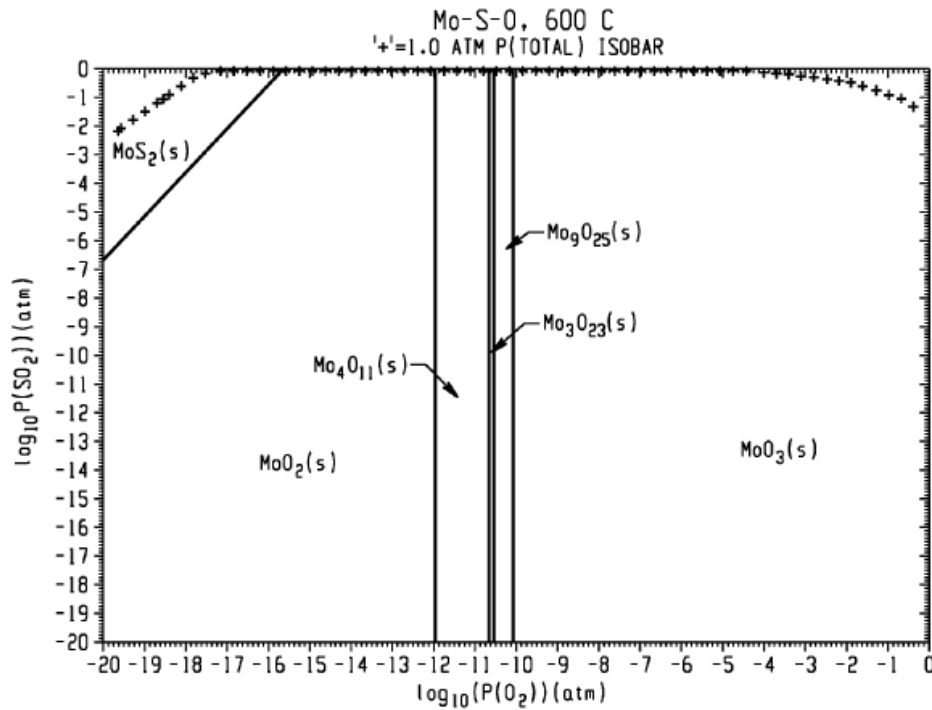
Bahsedilen çeşitli reaksiyonlar Şekil 3.3'e göre, termodinamik açıdan uygulanabilir. Molibden dioksit amonyak çözeltilerinde çözünmez olduğu için kavurma sıcaklıkları 600 °C'yi geçmemelidir.

MoO₂'nin MoO₃'e oksitlenmesi aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir.



Reaksiyon 3.13, kütle kazanımının olduğunu göstermektedir. Reaksiyon 3.10 ve 3.13 birleştirildiğinde Reaksiyon 3.8 ürünündeki toplam kütleye ulaşılır [26].

Değişik Mo-O-S bileşiklerinin 600 °C'deki kararlılık durumları Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



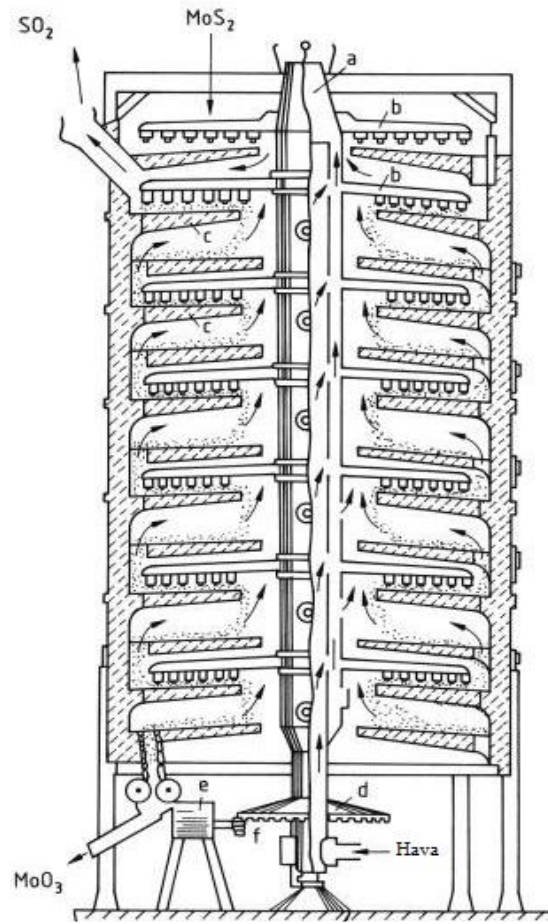
Şekil 3.4 : 600 °C'deki Mo-S-O faz kararlılık diyagramı [27].

Yukarıdaki şekilden görüldüğü üzere, 10⁻¹² atm 'nin altındaki oksijen basınçlarında tek kararlı faz MoO₂'dir. Oksijen azlığında oluşacak ilk faz MoO₂'dir. Ancak kavurma uygulamalarında yüksek oksijen basınçları uygulanır ve işlem sonunda MoO₃ ana fazdır [26].

Üçüncül grup oksidasyon reaksiyonları ise molibdenit cevherinde bulunan diğer sülfürlü mineralleri içermektedir. Molibdenit, genellikle, demir sülfür, bakır sülfür ve çinko sülfürler ile birlikte bulunur. Diğer metalik sülfürler de molibdenitin kavrulması sırasında oksitlere ve sülfatlara dönüşürler. Molibden trioksit, oluşan bu

metal oksitler ve sülfatlarla reaksiyona girerek metal molibdatları oluşturmaktadır. Bazı molibdatlar amonyak çözeltisinde çözünürken bazıları ise çözünme göstermemektedir. Bu durum molibden kazanım verimini düşürmektedir. Bunlara ek olarak molibdenit cevherlerindeki SiO_2 varlığı molibden üretimini etkilemez. Çünkü SiO_2 ve molibden trioksit birbiriyle etkileşime girmez [5].

Teknik kalite molibden oksit, hem çok katlı fırın hem de akışkan yataklı fırın ile üretilmektedir. Kükürt dışında diğer tüm empüriteler teknik kalite molibden oksidin içerisinde bulunabilir. Teknik kalite molibden oksit, demir ve çelik üretiminde doğrudan kullanılabileceği gibi ferromolibdene dönüştürüldükten sonra da aynı amaçla ilave edilebilmektedir [5].

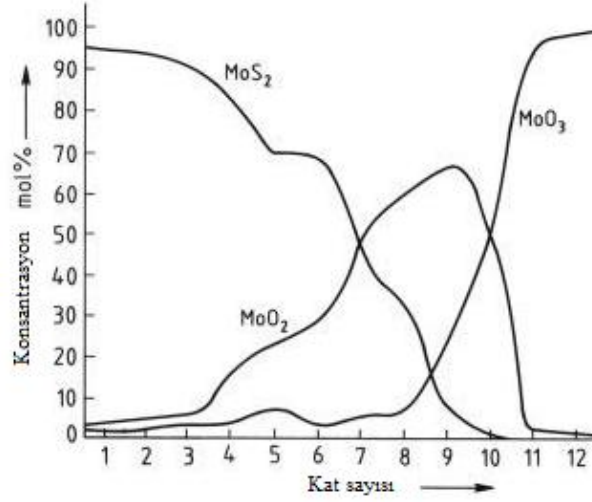


a: Döner shaft b: Gelberi kolları c: Katlar d: Konik dişli e: Motor f: Tahrik dişlisi

Şekil 3.5 : Nichols-Herreshoff tipi çok katlı kavurma fırını [8].

Molibdenit, Şekil 3.5'te gösterilen Nichols-Herreshoff tipi çok katlı fırınlarda kavrulmuş molibden trioksit olarak dönüşmektedir. Kavrulmuş MoO_3 genellikle % 0.1'den daha az sülfür içerir. Bu tarz fırınlar tek bir ünite farklı bölmelerde farklı

dönüşümler elde etmek için kullanılır. Şekil 3.6 molibden bileşiklerinin değişik fırın katlarındaki kompozisyonunu göstermektedir.



Şekil 3.6 : Çok katlı fırın kavurmasında kat sayısına bağlı olarak molibden sülfür ve molibden oksit bileşimindeki değişim [8].

Çok katlı fırınlarda üst katlar genellikle flotasyon yağlarını yakmak ve nemi almak için kullanılır. Prosesin bu kısmında tutarlı bir sıcaklık kontrolü ve üniform bir kavurma için fosil yakıtlar yakılır. Üst katların sıcaklığı genellikle 600-700 °C aralığındadır.

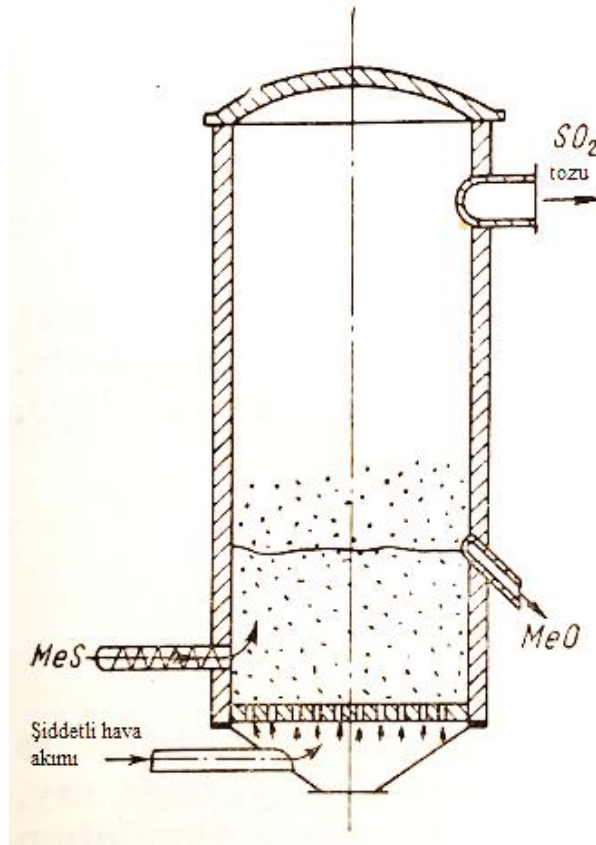
Sülfürün büyük çoğunluğu orta katlarda oluşan oksidasyon sonucu giderilir. Sülfür oksidasyonu ekzotermik olduğu için orta katlarda ilave bir ısıtmaya gerek duyulmaz. Bu kısmın sıcaklığı, içeri giren aşırı hava ve su püskürtme soğutmasıyla 600-650 °C aralığında tutulur.

Sülfür yanması tamamlanmaya yakın iken, o katta çoğunlukla MoO₂ bulunur. MoO₃ ve MoS₂'nin toplam bileşimi % 20'den azdır. MoO₃, MoS₂ ile reaksiyona girerek MoO₂ oluşmasını sağlar. Bu yüzden MoO₃ üretimi MoS₂ temizlenene kadar sınırlı bir haldedir.

Fırın katında, MoS₂ bulunma oranı MoO₃ bulunma oranından daha düşük iken MoO₂ hızlıca MoO₃'e dönüşür. Bu reaksiyon ekzotermik olmasına rağmen, total oksitleyici kavurma için gerekli olan 525 °C'nin üzerine çıkmaya yetmez. Bu yüzden fırının alt katlarında ilave ısıtmaya ihtiyaç duyulur.

Oksit ürün, kavurma fırınından alınır, soğutulur ve öğütülür. Böylelikle teknik kalite MoO_3 üretimi tamamlanmış olur. Teknik kalite MoO_3 genellikle % 85-90 MoO_3 içeriğine sahiptir. Kalan kısım ise cevherde bulunan ve çok katlı fırında oksidasyona uğramış diğer metal sülfürlerin oksitleridir [4,8].

Molibdenit aynı zamanda akışkan yataklı fırınlarda da kavurma işlemine tabi tutulabilir. Şekil 3.7 akışkan yataklı kavurma fırınının şematik görünümünü vermektedir. Temel olarak akışkan yataklı fırın prosesi, kavrulmak istenen malzemenin partiküllerinin, kaynama durumunda bulunan bir gaz akışıyla yukarı doğru harekete geçirilmeleri olarak açıklanabilir. Bu partiküller kritik bir hıza ulaştıklarında artık akışkanmış gibi davranırlar. Bu sayede akışkan yataklı fırınlar birçok avantaj sağlamaktadır. Yüksek verimli kimyasal reaksiyonlar, hareketli bir sistem, yüksek ısı iletkenlik ve yüksek ısı transfer katsayıları akışkan yataklı fırınların avantajları olarak sayılabilir.



Şekil 3.7 : Akışkan yataklı kavurma fırınının şematik görünümü [5].

Molibdenit, 600 °C'nin altında kavrulamaz. Bununla birlikte kavurma sıcaklığı 650 °C'nin üzerine çıkmamalıdır. Çünkü bölgesel ısınma artışlarından dolayı molibden trioksit 704 °C'de buharlaşmaya ve 795 °C'de erimeye başlar. Bu istenmeyen bir

durumdur. Bu yüzden yüksek verimde molibden kazanımı için elde edilmesi gereken molibden trioksit, çok iyi bir sıcaklık kontrolü ile kavurma işleminden geçmelidir [5]

4. HİDROMETALURJİK RAFİNASYON İŞLEMİ İLE TEKNİK KALİTE MOLİBDEN TRİOKSİTİN SAFLAŞTIRILMASI

Sulu çözeltilerin kullanıldığı kimyasal prosesler, mineral, metal veya malzeme üretimi için kullanıldığında hidrometalurjik proses ismini alır. Sıvı-sıvı ve sıvı-katı sistemlerinde selektif üretim için kullanılan hidrometalurjik proseslerde, bazı durumlarda gaz halinde redüktanlar veya ürünler de gözlemlenebilir.

Hidrometalurji denilince akla ilk gelen, herhangi bir çözeltideki metal iyonlarının davranışdır. Bu yüzden ilk olarak bir metalin bir çözelti ile çözümlendirilmesi yani liç işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Başarılı bir liç işlemi için, değerli metalin ekonomik bir çözücü içerisinde çözünebilmesi, metalin çözeltiden ekonomik bir şekilde geri kazanılabilmesi ve liç ile birlikte çözeltiye alınan empürite metallerin ileriki işlemlerde kolay ayrılabilir olması gerekmektedir. Ayrıca liç koşullarının ekonomik olması için gang minerallerinin çözücüyü tüketmemesi ve çözücünün tekrar kullanılabilir olması gerekir.

Metal kazanım koşullarını ve çözümlendirme kinetiklerini optimize etmek için malzemelere önceden bazı işlemler uygulanabilir. Bunlar arasında öğütme, konsantre oluşturma, kimyasal değişimler ve yapı değişiklikleri gösterilebilir.

Öğütme yapıldığında malzemelerin tane boyutları küçülür ve yüzey alanları artar. Bunun sonucunda daha çok tane yüzeyi çözücüyle reaksiyona girebilir.

Kullanılacak malzemeyi konsantre haline getirmek kullanılacak reaktif hacmini ve çözücü tüketimini azaltır. Bu da liç sıvısında daha konsantre metal elde edilmesini sağlar.

Kimyasal yapılarda değişiklik yapmak, malzemelerin çözeltiye alınmasını kolaylaştırır. Örneğin bakır sülfür, çinko sülfür ve vanadyum pentaoksit kolay kolay çözeltiye alınamazlar. Ancak kimyasal değişimlere uğradıktan sonra; bakır sülfat ve vanadyum ise $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$ formunda suda çözünebilir hale gelir. Çinko ise ZnO formunda seyreltik asit çözeltilerinde çözeltiye alınabilir [28].

Günümüzde, MoO_3 veya ferromolibden formundaki molibden ürünlerinin % 80'i çelik üretiminde alaşım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bakır, molibden trioksit ürünlerindeki ana empürite metalidir. Çelik üretiminde kullanılan molibden trioksit içerisinde izin verilen maksimum bakır içeriği % 0,5 ile sınırlandırılmıştır. Bu yüzden kavurma işlemi ile üretilen teknik kalite molibden trioksidin bakır içeriğini azaltmak için sülfürik asit ile hidrometalurjik rafinasyon işlemi yapılmaktadır [29].

Jae-chun Lee ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, oda sıcaklığında, 10 dk. , katı/sıvı oranı 1 ve ağırlıkça % 1,5 H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak yapılan liç deneyleri en başarılı rafinasyon sonuçlarını vermiştir ve bakır içeriği % 0,5'in altına düşürülmüştür. [30].

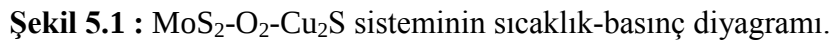
Jyothi Rajesh Kumar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ise, oda sıcaklığında, 30 dk., % 20'lik pulp yoğunluğunda ve ağırlıkça % 2,5 H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak kavrulmuş numunedeki bakırın % 91'i temizlenmiştir [29].

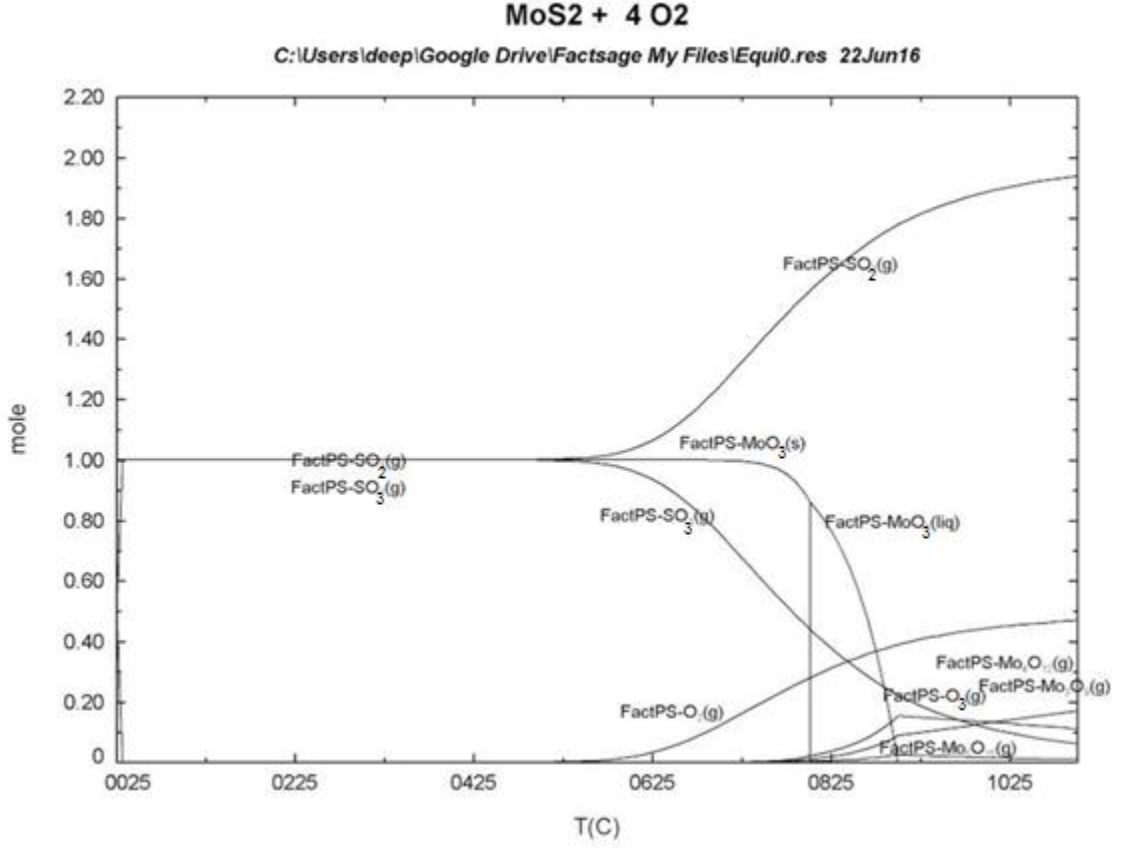
5. TERMODİNAMİK İNCELEMELER

Deneysel çalışmalar öncesinde optimum kavurma ve hidrometalurjik saflaştırma parametrelerinin belirlenmesi için WindowsTM tabanlı bir termokimyasal simülasyon programı olan FactSage 6.4 programı ile simülasyon çalışmaları yapılmıştır. FactSage ile karmaşık proses simülasyonları yapılabildiği gibi programın veritabanlarında (Fact, FS, SGTE vb.) bulunan çok yüksek sayılarda bileşiğin, alaşımın, ergimiş sistemlerin ve sulu çözeltilerin termodinamik verisi sayesinde gerçek sonuçlara yakın simülasyonlar yapılabilmektedir. FactSage ile istenilen sistemlerin kimyasal reaksiyon, basınç-sıcaklık, Eh-pH denge diyagramları simüle edilebilmektedir. Ayrıca oksitlerin ve alaşımların faz diyagram hesaplamaları yapılabilmekte ve sonuçları tablo veya grafiğe aktarılabilmektedir. FactSage, metalurji ve malzeme mühendisliği, kimya mühendisliği, inorganik kimya, çevre ve jeoloji mühendisliği gibi birçok alanda kullanılan faydalı bir yazılımdır.

Şekil 5.1’de FactSage programı ile çizilen $\text{MoS}_2\text{-O}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ sisteminin sıcaklık-basınç diyagramı verilmiştir. Factsage programında simülasyonlar kapalı sistemler için yapılmaktadır. Grafikten görüldüğü üzere oksijen kısmi basıncının sistemin tüm atmosferini oluşturduğu durumda ürün, 300 °C’den başlayarak 1000 °C’ye kadar CuMoO_4 ’tür. Ancak açık atmosfer şartlarının modellendiği % 21 oksijen kısmi basınç değerlerinde ki bu değer diyagramın dikey ekseninde -0.67 değerine karşı gelmektedir. Son ürün yaklaşık olarak 730 °C’ye kadar CuSO_4 ve MoO_3 bileşiklerinin karışımı formundadır. Söz konusu sıcaklıktan sonra yapı MoO_3 ve CuMoO_4 yapısına dönüşmektedir. Tüm oksijen kısmi basınçları için artan sıcaklık ile son ürünlerin oksitlenme miktarının beklenildiği gibi arttığı grafikte görülmektedir.

Şekil 5.2’de FactSage programı ile çizilen $\text{Mo-Cu-H}_2\text{O}$ sisteminin Eh-pH diyagramı verilmiştir. Grafikten anlaşıldığı gibi, hidrometalurjik saflaştırma deneylerinde yüksek molaritelerde çalışıldığında bir diğer deyişle asitlik oranı arttığında bakır çözeltiliye alınabilmekte molibden ise oksit formunda katı halde kalmaktadır.





Şekil 5.3 : Kavurma ürünlerinin faz değişim grafiği.

Şekil 5.3'ten görüldüğü üzere kavurma sırasında oluşan MoO_3 , ekzotermik ilerleyen kavurma reaksiyonları sonucu önce sıvı faza dönüşmektedir. Daha sonra sıcaklık arttığında molibden oksit fazlarının gaz fazına dönüştüğü ve uçucu hale geldiği görülmektedir. Bu durum kapalı bir sistemde çalışılmadığında bir miktar molibden oksidin uçarak kaybolacağını ve total oksitleyici kavurma prosesinin verimini düşüreceğini anlatmaktadır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında çeşitli molibden ürünlerinin üretiminde başlangıç malzemesi olabilecek kalitede molibden trioksit üretimi yapılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında sülfürlü molibden konsantresi hava atmosferinde total oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuştur ve molibden trioksit üretilmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında ise kavurma sonucu elde edilen molibden trioksidin ana empürite metali olan bakırın içeriği, hidrometalurjik saflaştırma işlemi ile özellikle ferromolibden üretimine uygun olacak şekilde temizlenmiştir. Son aşamada ise liç katılarına ve çözeltilerine karakterizasyon çalışmaları yapılarak elde edilen molibden trioksidin nitelikleri ve deney sonuçları belirlenmiştir.

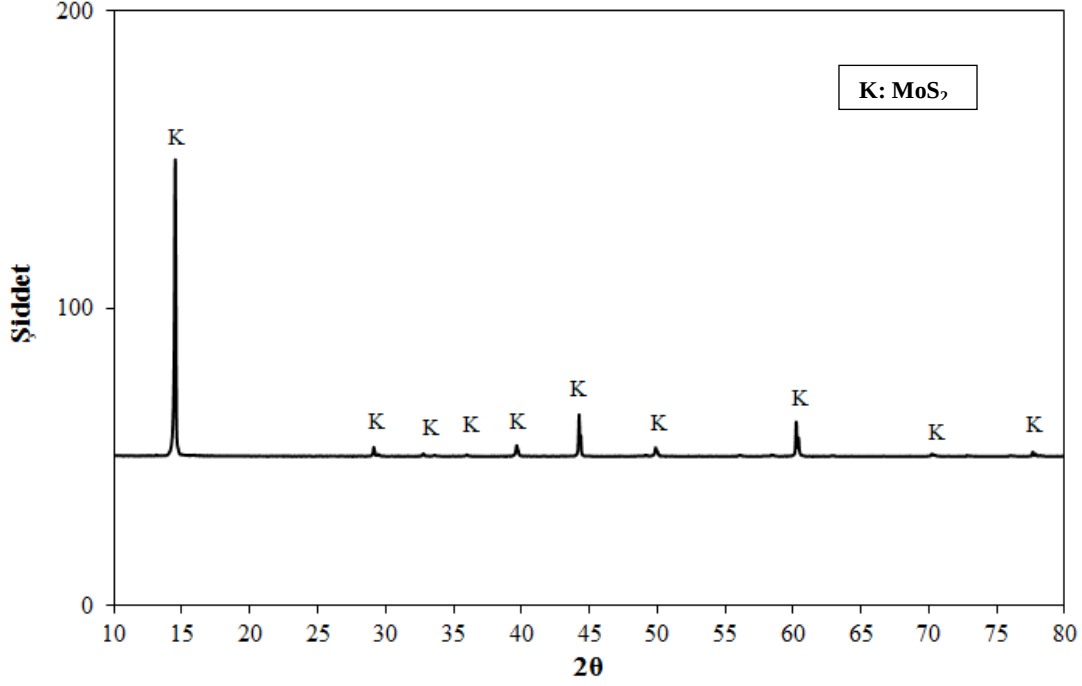
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan total oksitleyici kavurma deneyleri için kullanılan hammadde Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri tarafından gönderilen molibdenit (MoS_2) konsantresidir.

Çizelge 6.1 : Hammadde olarak kullanılan molibdenit konsantresinin kimyasal bileşimi.

Bileşen	Oran (ağ. %)
Mo	52,03
S	39,19
C	0,05
Fe	2,94
Cu	2,56
Pb	0,08
Si	1,30
Al	0,45
Ca	0,60
Mg	0,17

Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş.'den alınan bilgiye göre % 0,40 Cu , % 0,05 Mo içeriğine sahip tüvenan cevher flotasyon ile zenginleştirilerek % 27 Cu ve % 52 Mo içeriğine sahip iki ayrı konsantre elde edilmiştir. Konsantrenin elek analizi sonucu elde edilen d80 değeri 130 μm 'dir. Hammadde olarak kullanılan molibdenit konsantresinin kimyasal bileşimi Çizelge 6.1'de, XRD analizi ise Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Hammadde olarak kullanılan molibdenit konsantresinin XRD analizi.

6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teçhizatlar

Total oksitleyici kavurma ve hidrometalurjik saflaştırma deneyleri ön hazırlık aşamasında numune tartımları için Sartorius marka hassas teraziler, numuneleri kurutmak için Binder marka etüv kullanılmıştır.

Molibdenit konsantresinden alınan numuneler alümina kayıklara konularak Denver Fire Clay Co. marka kamaralı tip fırında total oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma deneyleri sırasında sıcaklık ölçümü CEM marka optik pirometre ile yapılmıştır.

Hidrometalurjik saflaştırma deneylerinde WiseStir MSH-D marka karıştırıcı, liç katılarını süzmek için filtre kağıdı ve çeşitli cam laboratuvar malzemeleri kullanılmıştır.

6.3 Hammaddelerin ve Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teçhizatlar

Total oksitleyici kavurma ve hidrometalurjik saflaştırma deneylerinde kullanılan hammadde ve ürünlere, sıvı kimyasal analiz ve XRD teknikleri uygulanarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Sıvı kimyasal analizler için Perkin Elmer marka Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. AAS sisteminin temel çalışma prensibi gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, mor-ötesi ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanmaktadır. AAS’de elementler, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Işıma şiddetindeki absorpsiyondan kaynaklanan azalmalar hesaplanarak çözelti içerisindeki elementlerin konsantrasyonları hesaplanmaktadır.

Kavurma ürünlerinin XRD analizlerinde Rigaku marka X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Anot malzemesi bakır olan ve 30 kV – 15 mA güçte çalışan X-ışınlarının kullanıldığı analizlerde tarama açısı 0-80° olarak seçilmiş olup 0,026° adım aralıklarında değerler alınarak 7°/dakika tarama hızında analizler tamamlanmıştır. Ancak 45 dakikalık kavurma deneyi numuneleri PANalytical marka PW3040/60 model X-ışını difraktometresi ile analiz edilmiştir.

Liç katılarının XRD analizlerinde PANalytical marka PW3040/60 model X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Anot malzemesi bakır olan ve 60 kV – 55 mA güçte çalışan X-ışınlarının kullanıldığı analizlerde tarama açısı 0-80° olarak seçilmiştir. Elde edilen analiz çıktıları X’Pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD, ICSD veritabanları kullanılarak tahlil edilmiştir.

Ayrıca katı haldeki numunelerin kükürt analizleri için Eltra model kükürt-karbon analiz cihazı kullanılmıştır.

6.4 Deneysel Çalışmaların Yapılışı

6.4.1 Total oksitleyici kavurma deneyleri

Deneysel çalışmaların birinci aşamasında Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri tarafından gönderilen molibdenit (MoS_2) konsantresi total oksitleyici kavurma işlemine tabi tutularak teknik kalite molibden trioksit (MoO_3) üretimi amaçlanmıştır. Öncelikle yerli molibdenit konsantresi, neminin

giderilmesi amacıyla etüvde 105 °C’de 12 saat boyunca bekletilmiştir. Nemi giderilmiş konsantreden 18 adet 20 gramlık numune hassas terazilerde tartılarak hazırlanmıştır. Numunelerin homojen bir kavurma ile oksit hale dönüşebilmeleri için geniş yüzey alanına sahip alümina kayıklar kullanılmıştır. Numuneler, 120x40x15 mm boyutlarındaki alümina kayıklara ince bir tabaka oluşturacak şekilde yayılmışlardır. Kavurma deneylerinin sonunda, ağırlık kayıplarının hesaplanması için numuneler, deneyler öncesinde alümina kayıklar ile beraber tartılmıştır.

Kavurma deneylerinde, sıcaklığın ve sürenin kavurma işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda numuneler; 600 °C, 625 °C, 650 °C’de ve 15, 30, 45, 60 ,90 ve 120’şer dakika ile kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan numunelerin deney parametreleri Çizelge 6.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2 : Total oksitleyici kavurma deneylerinin parametreleri.

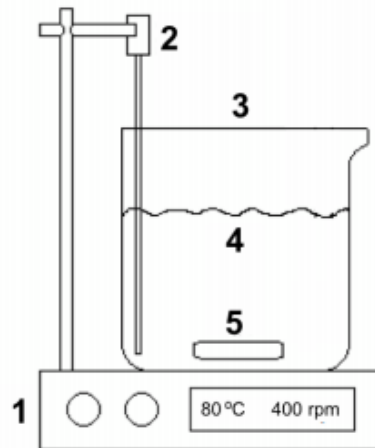
Deney No.	Ağırlık (g.)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)
1	20	600	15
2		600	30
3		600	45
4		600	60
5		600	90
6		600	120
7		625	15
8		625	30
9		625	45
10		625	60
11		625	90
12		625	120
13		650	15
14		650	30
15		650	45
16		650	60
17		650	90
18		650	120

Aynı sıcaklık setindeki 6 numune, daha önceden istenilen sıcaklığa çıkarılmış kamaralı tip fırın içerisine koyulmuştur. Kavurma işlemi başladıktan sonra sırasıyla 15., 30., 45., 60., 90. ve 120. dakikalarda numuneler teker teker fırından alınmıştır. Fırın içerisinden alınan numuneler desikatörler içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra deneyler öncesinde olduğu gibi alümina kayıklar ile beraber hassas terazilerde tartım alınmıştır.

6.4.2 Hidrometalurjik saflaştırma deneyleri

Deneyisel çalışmaların ikinci kısmı olan hidrometalurjik saflaştırma (liç) deneylerinde, total oksitleyici kavurma deneylerinin optimum sonuçlarını veren deneylerden elde edilen molibden trioksit ürünlerindeki ana empürite metali olan bakırın temizlenmesi amaçlanmıştır.

Liç deneylerinde kullanılacak asit çeşidi, liç süresi, sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi parametreler Jae-Chun Lee ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalar doğrultusunda belirlenmiştir.[30] Liç deneyleri, Merck kalite % 95-98'lik H_2SO_4 ile 15 dk. boyunca, oda sıcaklığında, 400 devir/dakika karıştırma hızı ile yapılmıştır. Deneylerde numune miktarı 10 g. olarak sabit tutulmuş ve liç işlemi sırasında asit çözeltisi ile toz numuneler manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Liç sıcaklığı kontak termometre ile kontrol altına alınmıştır. Liç deneyleri sonrasında katı sıvı ayırımı mavi bant filtre kağıdı ile yapılmıştır. Liç katıları etüvde 105 °C'de 12 saat bekletilerek tamamen kurutulmuştur.



Şekil 6.2 : Hidrometalurjik saflaştırma deney düzeneği (1. Isıtma ve manyetik karıştırma sistemi, 2. Kontak termometre, 3. Cam beher, 4. Liç çözeltisi, 5. Manyetik balık)

Şekil 6.2’de hidrometalurjik saflaştırma deneylerinin düzeneği gösterilmiştir. Asit konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı parametrelerinin etkilerini görmek için 10 gramlık numuneler 0,2 M, 0,4 M ve 0,6 M’lık sülfürik asit konsantrasyonuna sahip çözeltilerde 1/1, 1/2 ve 1/5’lik katı-sıvı oranlarında liç işlemine tabi tutulmuştur. Hidrometalurjik saflaştırma deneylerinin parametreleri Çizelge 6.3’te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Hidrometalurjik saflaştırma deneylerinin parametreleri.

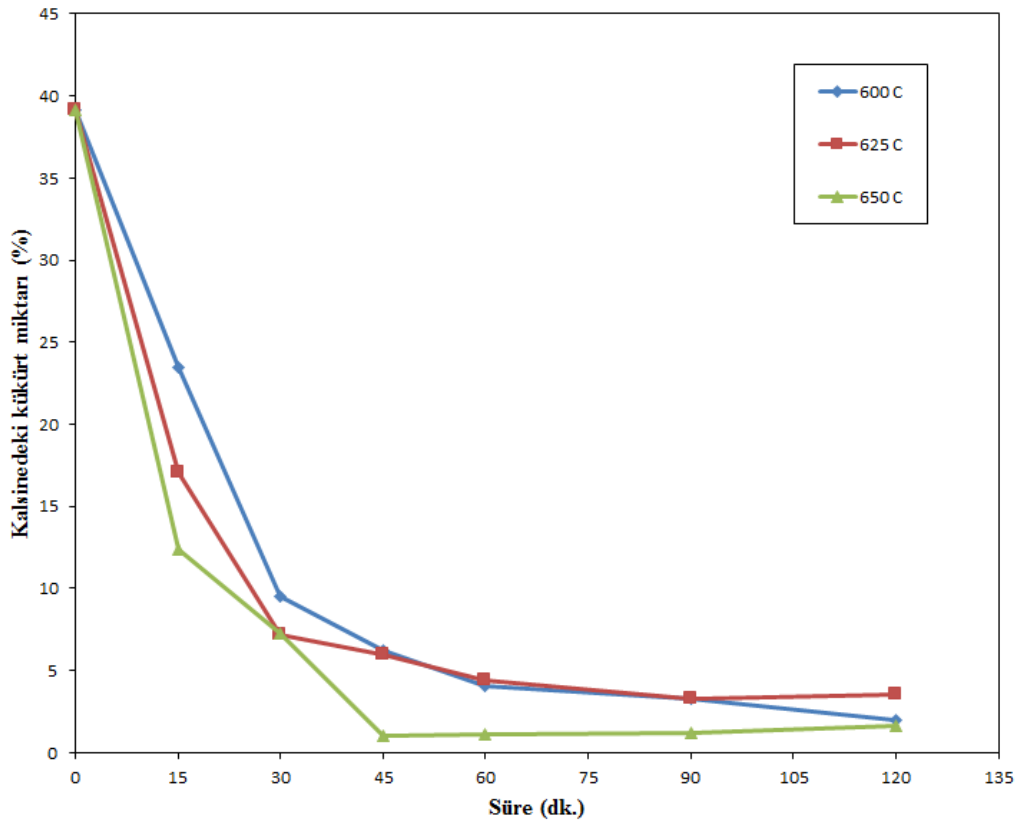
Deney No.	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Numune ağırlığı (g.)	Karıştırma hızı (rpm)	Molarite (M)	Katı-Sıvı oranı
1	22	15	10	400	0,2	1/5
2					0,2	1/2
3					0,2	1/1
4					0,4	1/5
5					0,4	1/2
6					0,4	1/1
7					0,6	1/5
8					0,6	1/2
9					0,6	1/1

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Bu bölümde deneysel çalışmaların 1. kısmını oluşturan total oksitleyici kavurma deneyleri ve 2. kısmı oluşturan hidrometalurjik saflaştırma deneylerinin sonuçları verilmiştir.

7.1 Total Oksitleyici Kavurma Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların İrdelenmesi

Kavurma deneyleri sonunda elde edilen ürünlerin kükürt analizi Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1 : Kavurma ürünlerinin kükürt analizi sonuçları.

Kavurma deneyleri sonunda, kükürt yüzdesi olarak, teknik kalite molibden trioksit standartlarına en yakın sonucu 650 °C’de 45 dakika kavrulan 15 numaralı numune vermiştir. Kavurma süresi ve sıcaklığı düşük iken numunelerdeki kükürt miktarı daha

fazladır. Diğer yandan, kapalı bir sistemde kavurma işlemi yapılmadığı için kavurma süresi arttıkça numunelerde gerçekleşen $\text{MoS}_2\text{-MoO}_3$ dönüşümü sonucu elde edilen molibden trioksidin de uçucu duruma geçmesiyle beraber numunelerdeki kükürtte zenginleşme gözlenmiştir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemine tabi tutulan numunelerin kimyasal analiz ve ağırlık kaybı sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

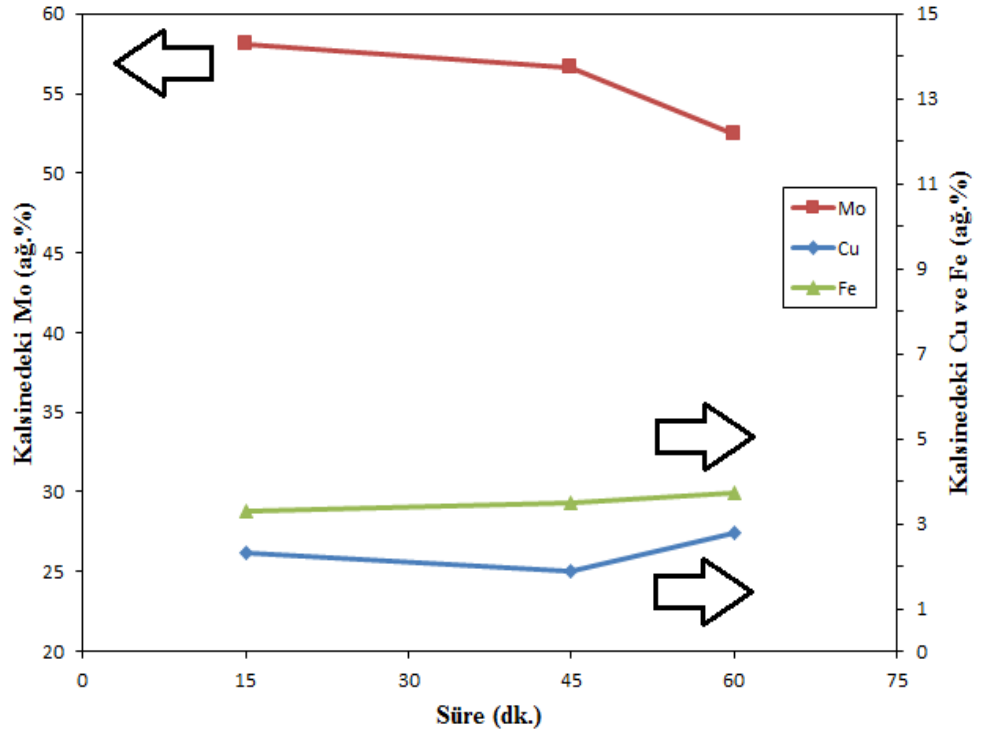
Çizelge 7.1 : Farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan numunelerin kimyasal analiz sonuçları.

Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Konsantrasyon (%)				Ağırlık kaybı (%)
		Cu	Fe	Mo	S	
600	15	2,84	3,60	46,51	23,43	7,00
	45	3,02	3,65	50,82	6,23	10,50
	60	2,89	3,96	48,11	4,02	11,50
625	15	2,81	3,41	50,19	17,02	7,50
	45	2,96	3,51	48,79	5,98	10,50
	60	2,97	3,81	49,36	4,38	10,50
650	15	2,31	3,28	58,10	12,34	9,00
	45	2,62	3,49	56,58	1,05	12,50
	60	2,77	3,72	52,38	1,11	17,00

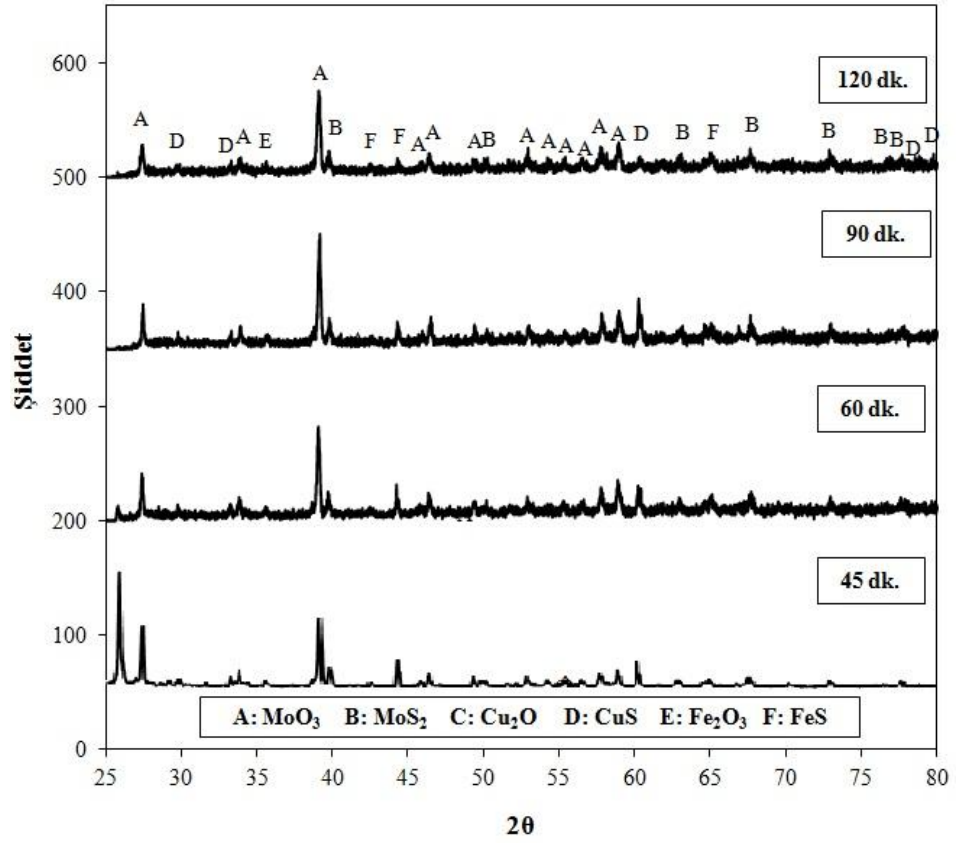
Molibden içeriği bakımından 650 °C’de 45 dakika kavruan 15 numaralı numune, en uygun kavurma sonrası kimyasal analiz sonuçlarını vermiştir. Reaksiyon 3.8’e göre ilerleyen kavurma prosesinde, sıcaklık ve süre arttığında, ağırlık kayıplarının teorik ağırlık kayıplarından daha fazla olduğu görülmektedir.

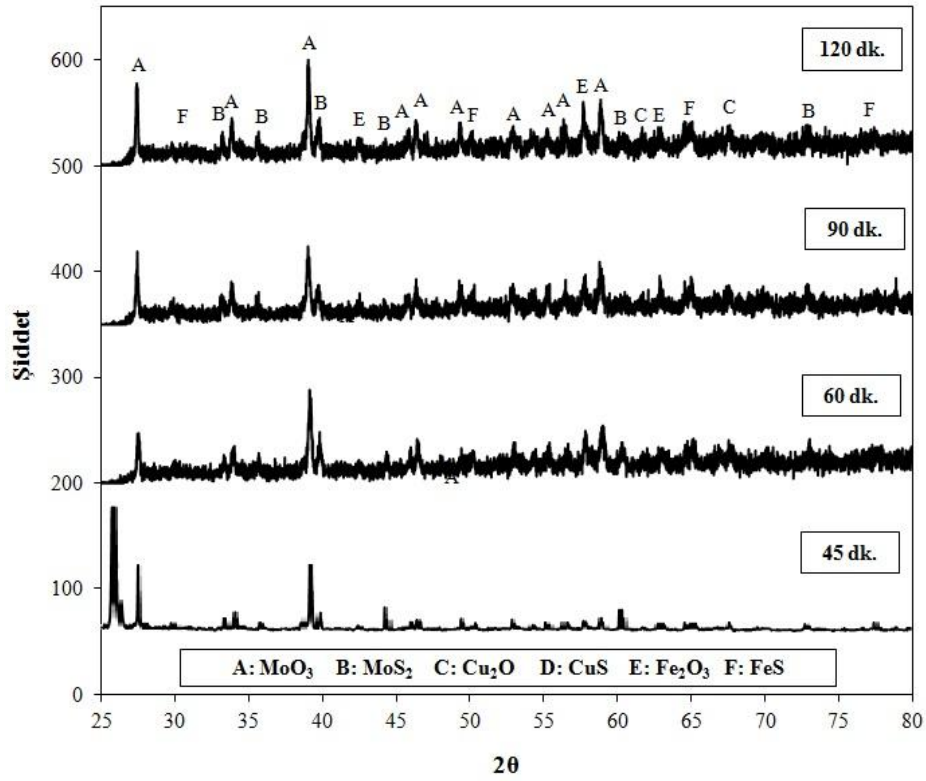
Şekil 7.2, 650 °C’de zamana bağlı olarak kalsine içeriğinin değişimini göstermektedir. Molibden kazanım yüzdesi en yüksek kavurma süresi 15 dakika olarak gözükmemektedir. Ancak 650 °C’de 15 dakika kavurma yapıldığında oluşan ürünlerdeki kükürt miktarı teknik kalite molibden trioksit standartlarının çok üzerindedir. Bu yüzden kükürt analizleri de dikkate alınarak en uygun kavurma parametreleri 650 °C sıcaklık ve 45 dakika süre olarak belirlenmiştir.

600 °C’de farklı sürelerde kavruan numunelerin XRD analizleri Şekil 7.3’te, 625 °C’de farklı sürelerde kavruan numunelerin XRD analizleri Şekil 7.4’te ve 650 °C’de farklı sürelerde kavruan numunelerin XRD analizleri Şekil 7.5’te verilmiştir.

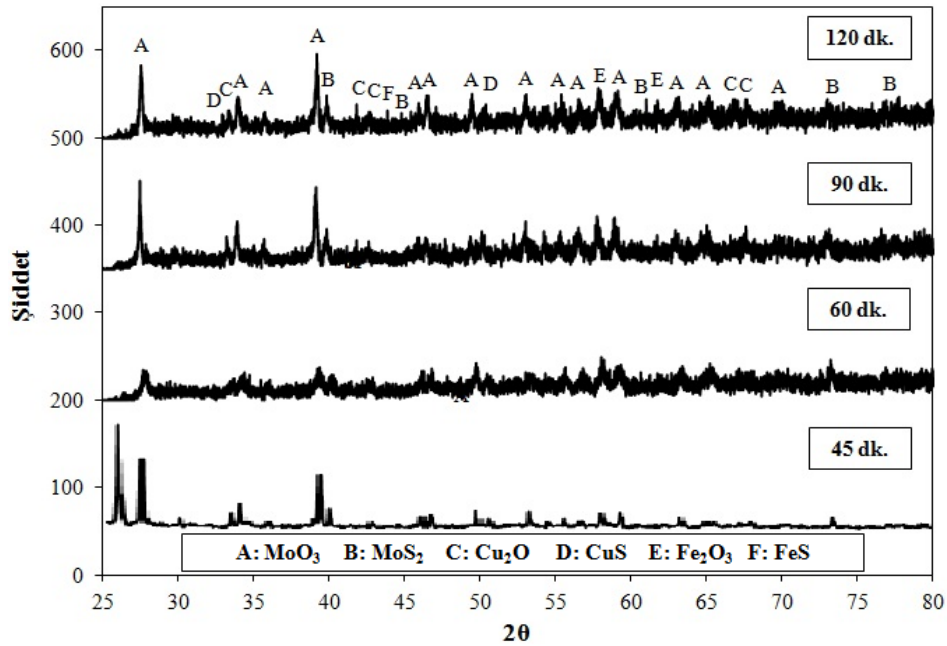


Şekil 7.2 : 650 °C’de zamana bağlı olarak kalsine içeriğinin değişimi.





Şekil 7.4 : 625 °C’de farklı sürelerde kavrulan numunelerin XRD analizleri.



Şekil 7.5 : 650 °C’de farklı sürelerde kavrulan numunelerin XRD analizleri.

XRD analizlerinden elde edilen profiller birbirine benzemekle beraber ana fazı MoO_3 olan 6 adet faz bulunmaktadır. Sıcaklık arttıkça MoO_3 fazının baskınlığının arttığı gözlemlenmektedir.

7.2 Hidrometalurjik Saflaştırma Deneylerinin Sonuçları Ve Sonuçların İrdelenmesi

Kavurma deneyleri sonucunda en uygun parametreler 650 °C sıcaklık ve 45 dakika süre olarak belirlenmiştir. Bu parametreler ile üretilen ürünlerin ana empürite metali olan bakırın içeriğini temizlemek için % 95-98'lik H₂SO₄ ile liç deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 7.2 liç sonrasında çözeltilerdeki metal konsantrasyonlarını vermektedir. 3 numaralı numune 100 ml'lik çözeltiden, diğer numuneler 250 ml'lik çözeltilerden analiz edilmiştir.

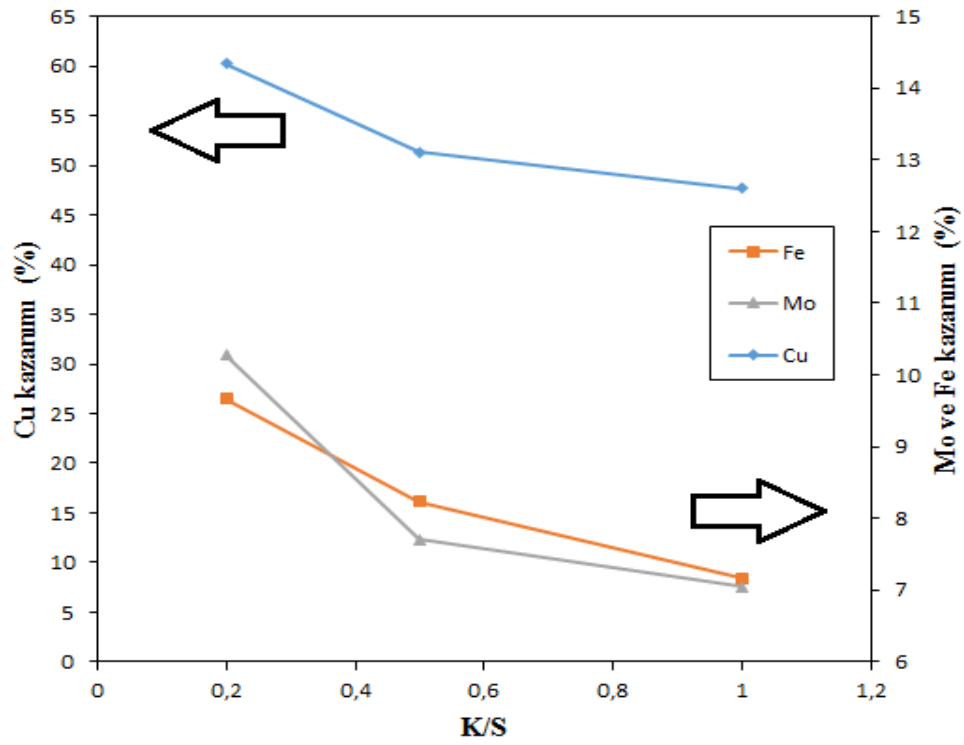
Çizelge 7.2 : Liç çözeltilerindeki metal konsantrasyonları.

Deney No.	Çözeltideki Metal Konsantrasyonu (ppm)		
	Cu	Fe	Mo
1	566,75	125,15	2200,00
2	483,25	106,70	1650,00
3	1123,00	231,85	3770,00
4	789,50	171,85	1274,00
5	794,50	198,50	1450,00
6	717,50	140,95	1116,00
7	920,00	423,00	1653,00
8	903,00	224,25	2090,00
9	866,70	212,70	1650,00

Çözeltilerdeki metal konsantrasyonları Formül 7.1'de yerine konularak liç edilen katı numunelerden çözeltiliye kazanılan metal yüzdeleri hesaplanmıştır.

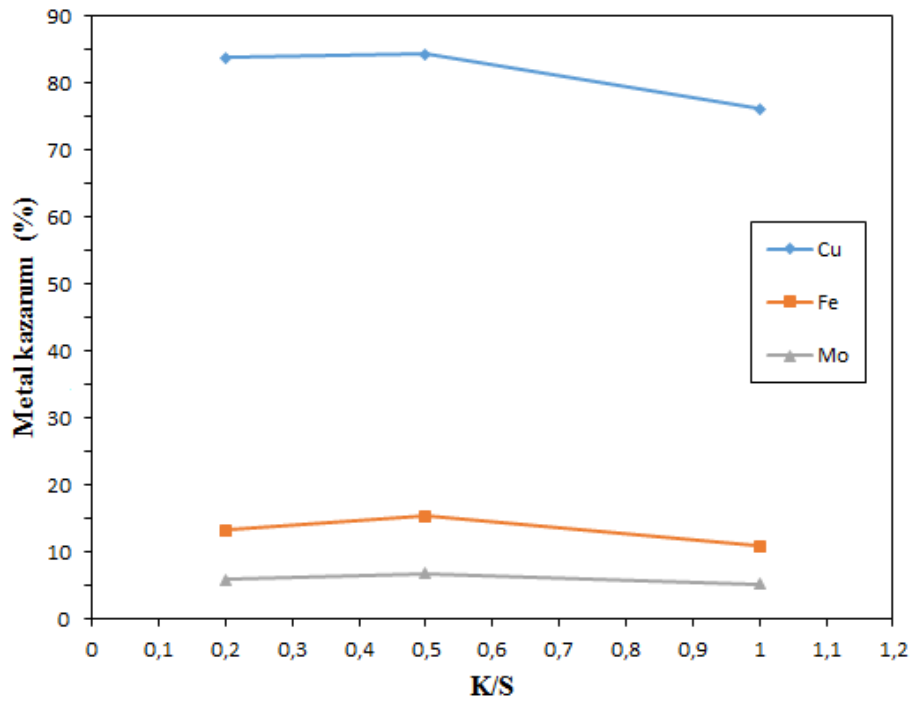
$$Metal\ kazanımı(\%) = \frac{konsantrasyon(ppm) \times stok(ml) \times 100}{10^6 \times numunedeki\ metal\ kütlesi(g)} \quad (7.1)$$

Şekil 7.6'da 0,2 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının, çözeltiliye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri incelenmiştir.



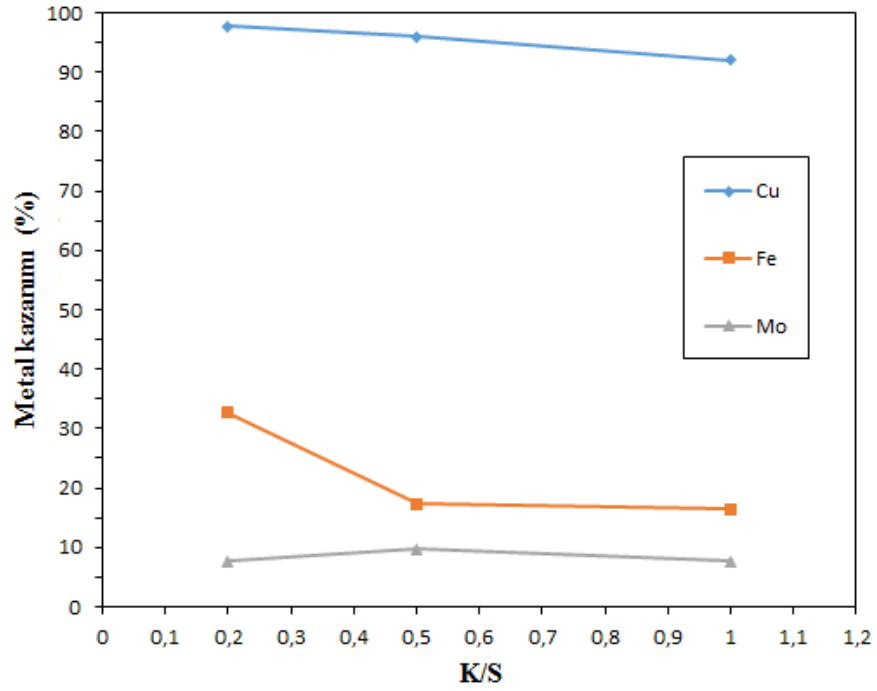
Şekil 7.6 : 0,2 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının , çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri.

Şekil 7.7'de 0,4 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının, çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri incelenmiştir.



Şekil 7.7 : 0,4 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının, çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri.

Şekil 7.8’de 0,6 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının, çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri incelenmiştir.



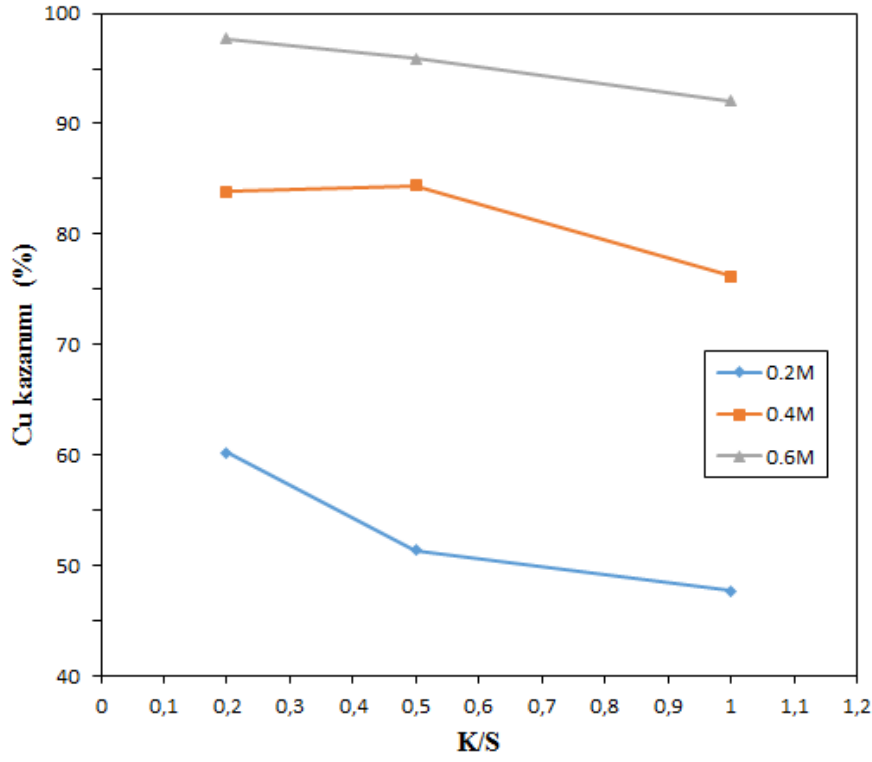
Şekil 7.8 : 0,6 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle yapılan liç deneylerinde katı-sıvı oranının, çözeltiye alınan metal yüzdeleri üzerine etkileri.

Yukarıdaki şekillerden anlaşıldığı gibi, asit çözeltisinin molaritesi arttığında çözeltiye alınan metal yüzdesi de artmaktadır. Katı-sıvı oranı arttığında ise çözeltinin asitlik derecesi düşmektedir ve çözeltiye alınan metal yüzdesi azalmaktadır. Bu sonuçlar Bölüm 5’te belirtilen termodinamik öngörüler ile örtüşmektedir.

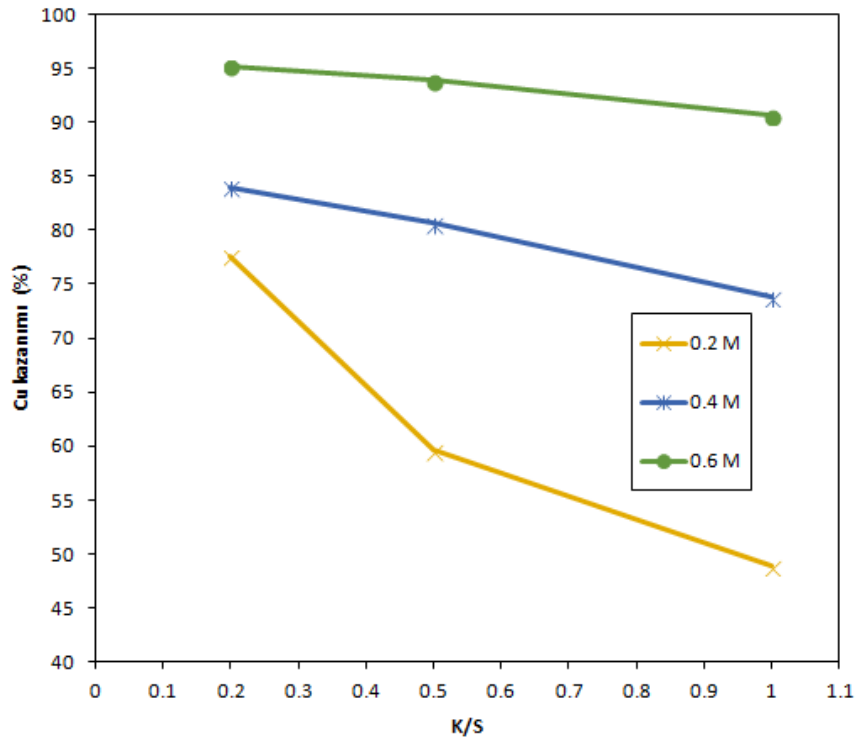
Şekil 7.9’da, çözelti molaritesi ve katı-sıvı oranının, Cu metalinin çözeltiye alınma yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir.

Şekil 7.10’da, katı numune üzerinden yapılan ölçümler ile elde edilen çözelti molaritesi ve katı-sıvı oranının, Cu metalinin çözeltiye alınma yüzdesi üzerine etkisi grafiği yer almaktadır.

Şekil 7.9 ve 7.10 incelendiğinde liç çözeltisi ile yapılan ölçümlerin liç katısı üzerinden yapılan ölçümler ile tutarlılık gösterdiği görülmektedir.



Şekil 7.9 : Çözelti molaritesi ve katı-sıvı oranının, Cu metalinin çözeltiye alınma yüzdesi üzerine etkisi.



Şekil 7.10 : Liç katısı ile yapılan ölçümler sonucu çözelti molaritesi ve katı-sıvı oranının, Cu metalinin çözeltiye alınma yüzdesi üzerine etkisi.

Liç deneyleri sonunda filtrelenen liç katılarının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.3'te verilmiştir.

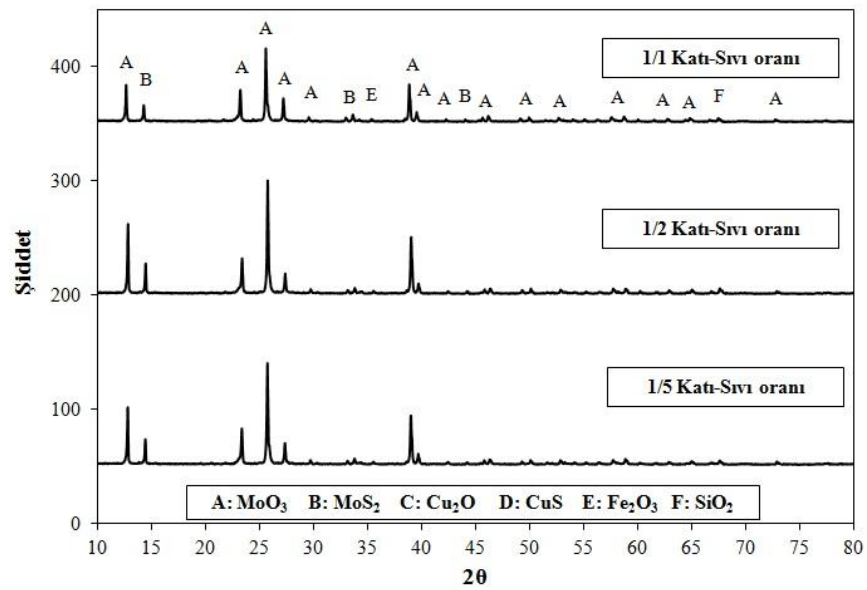
Çizelge 7.3 : Liç katılarının kimyasal analiz sonuçları.

Deney No.	ağ. %			
	Cu	Fe	Si	S
1	0,60	-	-	1,34
2	1,09	-	-	1,36
3	1,35	-	-	1,37
4	0,71	4,59	-	1,37
5	0,52	4,67	-	1,35
6	0,42	4,61	-	1,40
7	0,13	4,42	1,50	1,36
8	0,17	2,91	1,12	1,38
9	0,23	2,90	1,63	1,39

* Kalanı MoO_3 'tür. – Analiz yapılmamıştır.

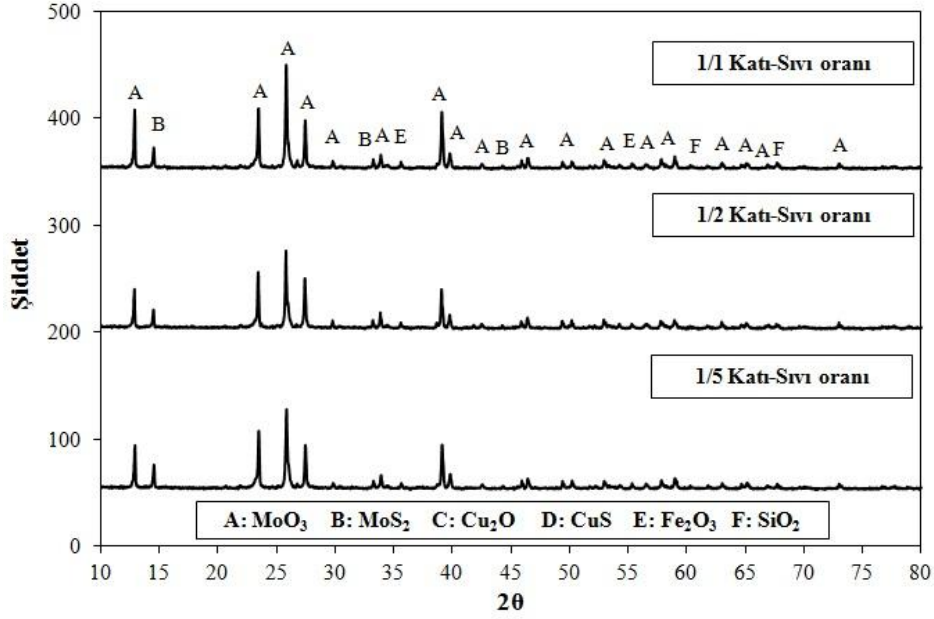
Yukarıdaki çizelgeden anlaşıldığı gibi, artan sülfürik asit çözeltisi molariteleriyle birlikte ana empürite metali olan bakırın liç edilen molibden trioksit ürünündeki ağ. %'si standartlara uygun olacak şekilde azaltılmıştır.

Şekil 7.11'de 0,2 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi verilmiştir.



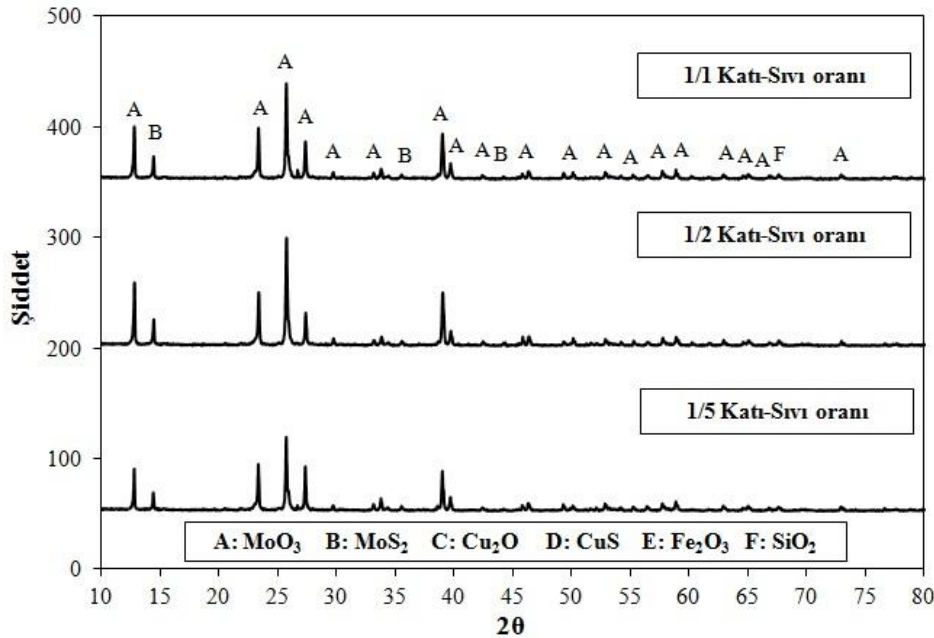
Şekil 7.11 : 0,2 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi.

Şekil 7.12’de 0,4 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi verilmiştir.



Şekil 7.12 : 0,4 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi.

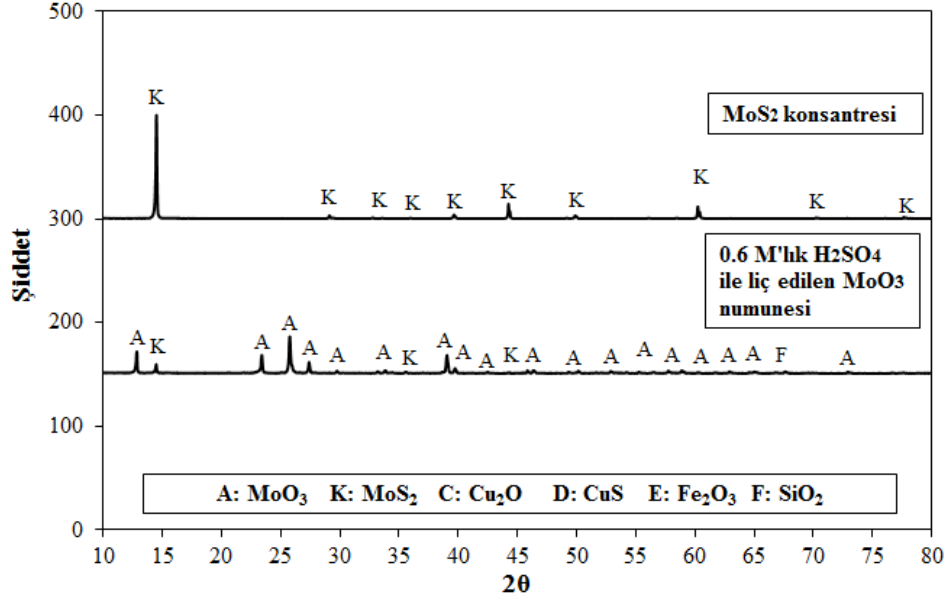
Şekil 7.13’de 0,6 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi verilmiştir.



Şekil 7.13 : 0,6 M’lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi.

XRD analizlerinden elde edilen profillerden görüldüğü üzere ana faz MoO₃’tir. Ancak kavurma işlemine tabi tutulan numunelerin aksine liç deneylerinden elde

edilen ürünlerde bakır bileşiklerinin piklerine rastlanmamıştır. Çünkü liç deneyleri esnasında kavrulmuş konsantrelerdeki bakır büyük oranda çözeltiye geçmiştir.



Şekil 7. 14 : MoS₂ konsantresi ve 0,6 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizi.

Şekil 7.14, MoS₂ konsantresi ve 0,6 M'lık sülfürik asit çözeltisiyle liç edilmiş numunelerin XRD analizini vermektedir.

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada total oksitleyici kavurma yöntemiyle yerli molibdenit konsantresinden hareketle molibden trioksit üretimi yapılmıştır. Daha sonra, üretilen molibden tiroksidin ana empürite metali olan bakırın içeriği, molibden ürünleri standartlarına uygun olacak şekilde, hidrometalurjik saflaştırma yöntemi ile temizlenmiştir.

Total oksitleyici kavurma deneyleri için kullanılan hammadde, Özdoğu İnşaat ve Ticaret A.Ş. iştiraki Kuzey Ege Bakır İşletmeleri tarafından gönderilen, ağırlık % 52 Mo içeriğine sahip molibdenit (MoS_2) konsantresidir.

Hidrometalurjik saflaştırma deneylerinde, total oksitleyici kavurma deneyleriyle üretilen, molibden ürünleri standartlarına en uygun kalitedeki molibden trioksit numuneleri kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar öncesi en uygun kavurma ve hidrometalurjik saflaştırma parametrelerinin belirlenmesi amacıyla FactSage 6.4 termokimyasal veri tabanı programı ile termodinamik simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu veri tabanını kullanarak $\text{MoS}_2\text{-O}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ sisteminin sıcaklık-basınç diyagramı ve $\text{Mo-Cu-H}_2\text{O}$ sisteminin Eh-pH diyagramı simüle edilmiştir. Elde edilen değerler ile deneysel çalışmalardan elde edilen değerler uygunluk göstermiştir.

Total oksitleyici kavurma işlemi, kavurma sıcaklığının, kavurma ürünlerindeki kükürt azalımı ve metal kazanım yüzdesi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 600 °C, 625 °C ve 650 °C’de yapılmıştır. Kavurma süresinin kavurma ürünlerine etkisini incelemek amacıyla da her 3 sıcaklık için 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika süreyle kavurma yapılmıştır. Artan kavurma sıcaklığının ve süresinin, kavurma ürünlerindeki kükürt miktarını azalttığı gözlemlenmiştir. Ancak kavurma süresindeki artış, kavurma ürünü olan molibden trioksitin uçmasına sebep olmuştur. Bu yüzden süre uzadıkça kavurma ürünlerindeki kükürtte zenginleşme görülmüştür. En uygun kavurma koşulları 650 °C sıcaklık ve 45 dakika süre olarak belirlenmiştir. Bu koşullar ile üretilen ürünlerde, kimyasal analiz sonucu ağırlık % 1,05 S ve ağırlık % 56,6 Mo içeriğine rastlanmıştır.

Hidrometalurjik saflaştırma deneyleri, çözeltili molaritesinin, numunelerden çözeltiliye metal kazanım yüzdesi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 0,2 M, 0,4 M ve 0,6 M'lık sülfürik asit çözeltilileriyle yapılmıştır. Katı-sıvı oranının ürünlere etkisini incelemek amacıyla da her üç çözeltili molaritesi için 1/5, 1/2 ve 1/1 katı sıvı oranlarıyla hidrometalurjik saflaştırma deneyleri yapılmıştır. Çözeltili molaritesi arttıkça ve katı-sıvı oranı azaldıkça, numunelerden çözeltiliye metal kazanım yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek yüzdeli bakır kazanımı, 0,6 M'lık sülfürik asit çözeltilisiyle 1/5 katı-sıvı oranıyla yapılan hidrometalurjik saflaştırma deneyi ile elde edilmiştir. Bu koşullar ile saflaştırılan üründe, kimyasal analiz sonuçları ağırlık % 0,13 Cu değerine ulaşıldığını göstermiştir.

Kavurma deneylerinin 600 °C'den daha düşük sıcaklıklarda yapılarak kavurma ürünlerindeki bakırın sülfat haline dönüştürölmesi ve hidrometalurjik rafinasyon yönteminde sülfürik asit yerine daha ekonomik olan saf su kullanılarak bakır içeriğinin azaltılması öngörülmektedir.

Bu çalışmada, total oksitleyici kavurma işlemleri kamaralı tip fırında yapılmıştır. Kavurma ürünlerinde, teknik kalite molibden trioksit standartlarına göre olması gerekenden daha fazla kükürt içeriğine rastlanmıştır. Total oksitleyici kavurma işleminin döner yataklı bir fırın içerisinde yapılmasıyla daha homojen bir kavurmanın yapılabileceğı ve ürünlerdeki kükürt miktarının standartlara uygun şekilde azaltılabileceğı öngörülmektedir. Diğer bir yandan, kavurma ürünlerindeki ana empürite metali olan bakırın içeriğı büyük oranda temizlenmiştir. Elde edilen saflaştırma sonrası ürünler ferromolibden üretimi için uygundur. Bu ürünlerden hareketle metalotermik ferromolibden üretimi yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ASM Metals Handbook Volume-2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 9th Edition, (2000), ASM International Handbook Committee, Ohio.
- [2] **Öztunalı, Ö.** (1973). *Maden Yatakları Oluşumları ve Değerlendirilmesi*. İstanbul.
- [3] **Atak, S.** (1990). *Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması*, İstanbul, İ.T.Ü. Vakfı, 34.
- [4] **Grund, S.C., Hanusch, K., Breuning, H.J., Wolf, H.U.** (2006). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, NY, ABD, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [5] **Gupta, C. K.** (1992). *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, U.S.A, CRC Press.
- [6] **Polyak, D.E.** (2012). Molybdenum, U.S. Geological Survey 2012 Minerals Yearbook: *Molybdenum [Advance Release]*, 50.1-50.13, U.S. Department of the Interior.
- [7] Url-1 <<http://www.imoa.info>>, alındığı tarih 05.04.2016
- [8] **Habashi, F.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume III: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals, Rare Earth Metals*, 1361-1402, Weinheim, WILEY-VCH.
- [9] ASM Speciality Handbook: Heat-Resistant Materials, Ohio, ASM International The Materials Information Society.
- [10] ASM Metals Handbook Volume-7: Powder Metal Technologies and Applications, 9th Edition, (1998), Ohio, ASM International Handbook Committee.
- [11] **Denizalp, F.** (2012). *Yüksek Safiyette Molibden Tozunun Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Şekillendirme Şartlarının Belirlenmesi Ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **Kırkoğlu, M.S.** (1992). *Maden Yatakları*, İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- [13] **Öztunalı, Ö.** (1973). *Maden Yatakları Oluşumları ve Değerlendirilmesi*.
- [14] Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı, (2001), Ankara, Madencilik Özel Komisyonu.
- [15] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Molybdenum, (2016), <minerals.usgs.gov>, alındığı tarih 07.04.2016
- [16] **Okyay, V.** (2012). Türkiye'nin Son Gözdesi Molibden, *Madencilik Türkiye*, 104-110, <www.madencilik-turkiye.com> alındığı tarih 06.04.2016
- [17] **Önal, G., Atesok, G.** (1994). *Cevher Hazırlama El Kitabı*.

- [18] **Volsky, A., Sergievskaya, E.** (1978). *Theory of Metallurgical Processes*, Moscow, MIR Publishers.
- [19] **Chatterjee, K.K.** (2007). *Uses of Metals and Metallic Minerals*, 205-209, New Delhi, New Age International (P) Limited Publishers.
- [20] Url-4 <www.infomine.com> alındığı tarih 10.04.2016
- [21] Url-5 <www.futuresknowledge.com> alındığı tarih 10.04.2016
- [22] **Bor, F.Y.** (1989). *Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II*, Gümüşsuyu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- [23] **Habashi, F.** (1986). *Principles of Extractive Metallurgy, Volume 3: Pyrometallurgy*, New York, Gordon and Breach Science Publishers.
- [24] **Moore** (1990). *Chemical Metallurgy, Second Edition, Metal Extraction Processes*.
- [25] **Wang, L., Zhang, G., Dang, J., Chou, K.** (2015) Oxidation roasting of molybdenite concentrates, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 4167-4174.
- [26] **Marin, T., Utigard, T., Hernandez, C.** (2009) Roasting Kinetics of Molybdenite Concentrates, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 48, 73-80.
- [27] **McHugh, L. F.** (2015). U.S. Patent No. 9,187,340 B2. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [28] **Hayes, P. C.** (2003). *Process Principles In Minerals and Materials Production, Third Edition*, Australia, Hayes Publishing.
- [29] **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.
- [30] **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 : Kağan BENZEŞİK
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.06.1991 Konak/İZMİR
E-posta : kaganbenzesik@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği
- **Yükseklisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.