



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**ŞELİTİN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Metalurji ve Malzeme Yük. Müh. Ahmet Orkun KALPAKLI  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman  
Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU**

**Kasım, 2010**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**ŞELİTİN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Metalurji ve Malzeme Yük. Müh. Ahmet Orkun KALPAKLI  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

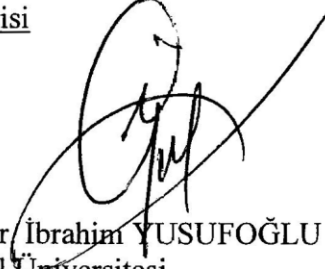
**Danışman  
Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU**

**Kasım, 2010**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 04 / 11 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



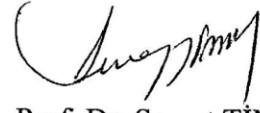
Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Enver OKTAY  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Servet TİMUR  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Kimya – Metalurji Fakültesi



Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya – Metalurji Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin T-2337 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans ve Doktora öğrenimim süresince ilgi, destek ve hoşgörüsünü hiç esirgemeyen, iyi ve ilkeli bir bilim adamı olma felsefesini sürekli aşıl原因an, bilimsel yönlendirmeleri ile her zaman yanımda olan sayın Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU'na,

Akademik hayata adım attığım günden beri ilgi, destek ve yardımını benden hiç esirgemeyen, iyi ve kötü günümde hep yanımda olan sayın Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN'a ve üzerimde emeği olan tüm öğretim üyelerine,

Yüksek Lisans ve özellikle Doktora çalışmalarım sırasında, gerek deneysel gerekse yazım aşamasında destek ve yardımları ile yanımda olan, birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum Araş. Gör. Sedat İLHAN'a; yardım ve desteklerinden ötürü Araş. Gör. İlven MUTLU'ya ve onun şahsında tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

T-2337 nolu proje kapsamında çalışmama destek sağlayan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne çok teşekkür ederim.

2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında çalışmama destek sağlayan TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (BİDEB) şükranlarımı sunarım.

Her türlü fedakârlıkta bulunarak bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman beni destekleyen, haklarını asla ödeyemeyeceğim canım anneme, çok özlediğim ve yokluğunu her an hissettiğim rahmetli babama, ablalarıma ve eniştem rahmetli Mehmet Ali MAKİNİZ'e şükran ve minnetlerimi sunarım.

**Kasım, 2010**

**Ahmet Orkun KALPAKLI**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
TABLO LİSTESİ .....	xi
SEMBOL LİSTESİ .....	xii
ÖZET .....	xiii
SUMMARY .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	4
2.1. TUNGSTENİN ÖZELLİKLERİ .....	4
2.2. TUNGSTEN MİNERALLERİ .....	5
2.3. TUNGSTEN REZERVLERİ .....	6
2.4. ÜLKEMİZDEKİ REZERVLER .....	7
2.5. TUNGSTEN ÜRETİMİ .....	8
2.5.1. Cevherin Zenginleştirilmesi .....	8
2.5.2. Cevher Konsantrelerinin ve Hurdanın Ön İşlemi .....	8
2.5.3. Tungsten Cevherlerinin Hidrometalurjisi .....	9
2.5.4. Çözünürleştirme .....	11
2.5.5. Saflaştırma .....	11
2.5.5.1. Silikatların Çöktürülmesi .....	11
2.5.5.2. Molibdenin Çöktürülmesi .....	11
2.5.5.3. Sodyumun Ayrılması ve Amonyum Tungstat Çözeltisinin Eldesi .....	12
2.5.6. APT'nin Kristalizasyonu .....	12
2.5.7. APT'nin Kalsinasyonu .....	12

2.5.8. Hidrojen İle İndirgeme İşlemi ve Tungsten Metal Tozunun Eldesi .....	13
2.6. TUNGSTENİN KULLANIM ALANLARI.....	14
2.7. TUNGSTEN BİLEŞİKLERİ.....	14
2.7.1. Tungsten Kimyası .....	14
2.7.2. Sulu Çözeltileri .....	15
2.7.3. İntermetalik Bileşikleri.....	15
2.8. TUNGSTEN – OKSİJEN BİLEŞİKLERİ .....	16
2.8.1. Oksitler.....	16
2.8.2. Oksit Hidratlar .....	17
2.8.3. Tungstik Asitler.....	18
2.8.4. Tungstatlar .....	18
2.8.5. Politungstatlar .....	19
2.8.6. Heteropolitungstatlar.....	19
2.8.7. Tungsten Bronzları .....	19
2.9. CaWO <sub>4</sub> 'İN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	20
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	24
3.1. SENTETİK CaWO <sub>4</sub> 'İN HAZIRLANMASI .....	24
3.2. KONSANTRE ŞELİT CEVHERİ.....	25
3.3. OKZALİK ASİT ÇÖZELTİLERİ .....	25
3.4. DENEY DÜZENİĞİ .....	25
3.5. OKZALİK ASİT ÇÖZELTİLERİNİN KANTİTATİF ANALİZİ.....	27
3.6. CaWO <sub>4</sub> 'İN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİSİNİN VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ .....	27
3.7. SENTETİK CaWO <sub>4</sub> 'İN VE KONSANTRE ŞELİT CEVHERİNİN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ .....	28
3.8. CaWO <sub>4</sub> 'İN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİK ORANDA REAKTAN KULLANILDIĞINDAKİ DAVRANIŞI .....	29
3.9. LİÇ ARTIKLARINDAKİ TUNGSTİK ASİTLERİN KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZİ.....	29

<b>3.10. LIÇ ÇÖZELTİLERİNDEKİ ELEMENTLERİN KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZİ.....</b>	<b>30</b>
<b>3.11. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) – ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ.....</b>	<b>30</b>
<b>3.12. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ .....</b>	<b>30</b>
<b>3.13. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ.....</b>	<b>30</b>
<b>3.14. TERMOGRAVİMETRİK – DİFERANSİYEL TERMAL – KÜTLE SPEKTROMETRESİ (TGA-DTA-MS) ANALİZLERİ .....</b>	<b>31</b>
<b>3.15. FOURIER-TRANSFORM INFRARED (FT-IR) ANALİZLERİ .....</b>	<b>31</b>
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. SENTETİK CaWO<sub>4</sub>.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2. KONSANTRE ŞELİT CEVHERİ.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3. CaWO<sub>4</sub>'IN H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİSİNİN VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ .....</b>	<b>35</b>
<b>4.4. SENTETİK CaWO<sub>4</sub>'IN VE KONSANTRE ŞELİT CEVHERİNİN H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ .....</b>	<b>55</b>
<b>4.4.1. Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın Çözünürleştirilmesi .....</b>	<b>55</b>
<i>4.4.1.1. Karıştırma Hızının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi.....</i>	<i>55</i>
<i>4.4.1.2. Sıcaklığın Çözünürleştirme Üzerine Etkisi .....</i>	<i>56</i>
<i>4.4.1.3. Okzalik Asit Konsantrasyonunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi.....</i>	<i>60</i>
<i>4.4.1.4. Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın Tane Boyutunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi..</i>	<i>64</i>
<i>4.4.1.5. Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın Liç Artıklarının Karakterizasyonu .....</i>	<i>65</i>
<i>4.4.1.6. Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın Liç Artıklarının Bileşimi .....</i>	<i>69</i>
<b>4.4.2. Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi .....</b>	<b>70</b>
<i>4.4.2.1. Karıştırma Hızının Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi Üzerine Etkisi.....</i>	<i>70</i>
<i>4.4.2.2. Sıcaklığın Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi Üzerine Etkisi.....</i>	<i>71</i>
<i>4.4.2.3. Okzalik Asit Konsantrasyonunun Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi Üzerine Etkisi .....</i>	<i>83</i>



4.4.2.4. Konsantre Şelit Cevherinin Tane Boyutunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi.....	87
4.4.2.5. Konsantre Şelit Cevherinin Liç Artıklarının SEM-EDS Analizleri.....	88
<b>4.5. CaWO<sub>4</sub>'IN H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİK ORANDA REAKTAN KULLANILDIĞINDAKİ DAVRANIŞI .....</b>	<b>90</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>92</b>
5.1. SENTETİK CaWO <sub>4</sub> VE ŞELİT CEVHERİ.....	92
5.2. CaWO <sub>4</sub> 'IN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİSİNİN VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ .....	92
5.3. SENTETİK CaWO <sub>4</sub> 'IN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ.....	102
5.4. KONSANTRE ŞELİT CEVHERİNİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ .....	107
5.5. SENTETİK CaWO <sub>4</sub> 'IN H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİK ORANDA MADDE MİKTARI KULLANILDIĞINDAKİ DAVRANIŞI.....	112
5.6. CaWO <sub>4</sub> 'IN H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME KİNETİĞİ.....	113
5.7. CaWO <sub>4</sub> 'IN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİNİN TEKNİK UYGULAMALARDAKİ ÖNEMİ.....	131
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>135</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>139</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 2.1</b>	: Tungsten metal tozu üretim akım şeması .....	10
<b>Şekil 2.2</b>	: Tungsten – oksijen sistemi .....	16
<b>Şekil 3.1</b>	: Çözünürleştirme deney düzeneği (1-termostat, 2-reaktör, 3-sıcaklık ölçer, 4-mekanik karıştırıcı, 5-PTFE kaplı karıştırıcı kolu, 6-bullu soğutucu, 7-numune alma aparatı, 8-sıcaklık sensörü) .....	26
<b>Şekil 3.2</b>	: Karıştırıcı kolunun şekli ve boyutları (mm).....	27
<b>Şekil 4.1</b>	: Sentetik $\text{CaWO}_4$ 'ın XRD diyagramı (Tarama hızı: 2 derece dakika <sup>-1</sup> , ışın: Cu-K $\alpha$ , $\lambda=1.54056$ °A) .....	32
<b>Şekil 4.2</b>	: Sentetik $\text{CaWO}_4$ 'ın SEM fotoğrafları (Tane boyut aralığı: a: -250+212, b: -212+180, c:-180+150, d: -150+125 $\mu\text{m}$ ) .....	33
<b>Şekil 4.3</b>	: Konsantre şelit cevherinin XRD diyagramı (Tarama hızı: 2 derece dakika <sup>-1</sup> , ışın: Cu-K $\alpha$ , $\lambda=1.54056$ °A) .....	34
<b>Şekil 4.4</b>	: Konsantre şelit cevherinin SEM fotoğrafları (Tane boyut aralığı: a: -250+212, b: -212+180, c:-180+150, d: -150+125 $\mu\text{m}$ ) .....	35
<b>Şekil 4.5</b>	: Katı liç artıklarının XRD diyagramları (Tarama hızı: 2 derece dakika <sup>-1</sup> , ışın: Cu-K $\alpha$ , $\lambda=1.54056$ °A) (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 $\mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika <sup>-1</sup> , süre: 10 saat, $\text{CaWO}_4$ : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (molce): a- 1:0.5, b- 1:1, c- 1:1.5, d- 1:2) .....	37
<b>Şekil 4.6</b>	: İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin XRD diyagramları (Tarama hızı: 2 derece dakika <sup>-1</sup> , ışın: Cu-K $\alpha$ , $\lambda=1.54056$ °A) (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 $\mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika <sup>-1</sup> , süre: 10 saat, $\text{CaWO}_4$ : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (molce): a- 1:0.5, b- 1:1, c- 1:1.5, d- 1:2) .....	38
<b>Şekil 4.7</b>	: İyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin XRD diyagramları (Tarama hızı: 2 derece dakika <sup>-1</sup> , ışın: Cu-K $\alpha$ , $\lambda=1.54056$ °A) (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 $\mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika <sup>-1</sup> , süre: 10 saat, $\text{CaWO}_4$ : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (molce): a- 1:0.5, b- 1:1, c- 1:1.5, d- 1:2).....	39
<b>Şekil 4.8</b>	: Katı liç artıklarının ve $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesinin FT-IR diyagramları (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 $\mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika <sup>-1</sup> , süre: 10 saat) .....	40
<b>Şekil 4.9</b>	: İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddelerinin FT-IR diyagramları (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 $\mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika <sup>-1</sup> , süre: 10 saat) .....	41

- Şekil 4.10** : İyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  ve  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  maddelerinin FT-IR diyagramları (Liç deney koşulları:  $CaWO_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı:  $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat)..... 42
- Şekil 4.11** : Katı liç artıklarının kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı:  $5 \text{ }^\circ C \text{ dakika}^{-1}$ , gaz akış hızı:  $100 \text{ mL dakika}^{-1}$ ) (Liç deney koşulları:  $CaWO_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı:  $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat) ..... 44
- Şekil 4.12** : Katı liç artıklarının Ar atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı:  $5 \text{ }^\circ C \text{ dakika}^{-1}$ , gaz akış hızı:  $100 \text{ mL dakika}^{-1}$ ) (Liç deney koşulları:  $CaWO_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı:  $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat) ..... 46
- Şekil 4.13** : İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı:  $5 \text{ }^\circ C \text{ dakika}^{-1}$ , gaz akış hızı:  $100 \text{ mL dakika}^{-1}$ ) (Liç deney koşulları:  $CaWO_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı:  $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat) ..... 48
- Şekil 4.14** : İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin Ar atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı:  $5 \text{ }^\circ C \text{ dakika}^{-1}$ , gaz akış hızı:  $100 \text{ mL dakika}^{-1}$ ) (Liç deney koşulları:  $CaWO_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı:  $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat) ..... 50
- Şekil 4.15** : İyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı:  $5 \text{ }^\circ C \text{ dakika}^{-1}$ , gaz akış hızı:  $100 \text{ mL dakika}^{-1}$ ) (Liç deney koşulları:  $CaWO_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı:  $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat) ..... 52
- Şekil 4.16** : İyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin Ar atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı:  $5 \text{ }^\circ C \text{ dakika}^{-1}$ , gaz akış hızı:  $100 \text{ mL dakika}^{-1}$ ) (Liç deney koşulları:  $CaWO_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı:  $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat) ..... 54
- Şekil 4.17** : Farklı karıştırma hızlarında sentetik  $CaWO_4$ 'tan çözeltiyeye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün (a) ve Ca'un konsantrasyonunun (b) süre ile değişimi ( $CaWO_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu:  $150-180 \mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  özeltisi: 1 L, 1.25 M, sıcaklık: 358 K) ..... 56

- Şekil 4.18** : Değişik deney sıcaklıklarında sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi ( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup> ..... 58
- Şekil 4.19** : Değişik deney sıcaklıklarında sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen Ca'un konsantrasyonunun süre ile değişimi ( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 60
- Şekil 4.20** : Değişik  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi ( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: a-298 , b-313 , c-328 , d-343, e-358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 62
- Şekil 4.21** : Değişik  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen Ca'un konsantrasyonunun süre ile değişimi ( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343, e-358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 64
- Şekil 4.22** : Farklı tane boyutu aralıklarındaki sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen W'in (a) fraksiyonel dönüşümünün ve Ca'un (b) konsantrasyonunun süre ile değişimi ( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, 1 M, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 65
- Şekil 4.23** : Liç artıklarının XRD diyagramları (Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056$   $^{\circ}\text{A}$ ) (Liç deney koşulları:  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150 – 180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, 1 M, sıcaklık: a- 298, b- 313, c- 358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 66
- Şekil 4.24** : Liç artıklarının SEM fotoğrafları (Liç deney koşulları: sentetik  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150 – 180  $\mu\text{m}$ , çözeltili hacmi: 1 L, sıcaklık ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonu: a- 298 K ve 0.25 M, b- 358 K ve 0.25 M, c- 358 K ve 1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 67
- Şekil 4.25** : Liç artığının farklı bölgelerinden alınan bölgesel EDS (a ve b) analizi sonuçları (Liç deney koşulları: sentetik  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150 – 180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, 0.25 M, sıcaklık: 298 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 69
- Şekil 4.26** : Farklı karıştırma hızlarında süreye bağlı olarak konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümü (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, 1.25 M, sıcaklık: 358 K) ..... 71
- Şekil 4.27** : Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) .... 73
- Şekil 4.28** : Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Ca'un konsantrasyonunun süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 75

- Şekil 4.29** : Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mo'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)..... 77
- Şekil 4.30** : Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Fe'in konsantrasyonunun süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 79
- Şekil 4.31** : Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mn'in konsantrasyonunun süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 81
- Şekil 4.32** : Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mg'un konsantrasyonunun süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 83
- Şekil 4.33** : Değişik H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonlarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343, e-358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 85
- Şekil 4.34** : Değişik H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonlarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mo'in fraksiyonel dönüşümünün (a) ve Ca (b), Fe (c), Mn (d) ve Mg'un (e) konsantrasyonlarının süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 87
- Şekil 4.35** : Farklı tane boyutu aralıklarındaki konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 1 M, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 88
- Şekil 4.36** : Konsantre şelit cevheri ile gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde elde edilen liç artıklarının SEM fotoğrafları (Liç deney koşulları: şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150 – 180 µm, çözeltili hacmi: 1 L, sıcaklık ve H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonu: a- 328 K ve 0.25 M, b- 358 K ve 1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 88
- Şekil 4.37** : Liç artığının farklı bölgelerinden alınan bölgesel EDS (a- 1, b- 2 numaralı bölge) analizi sonuçları (Liç deney koşulları: şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150 – 180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 1.25 M, sıcaklık: 358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 89
- Şekil 4.38** : Çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün (a) ve Ca'un konsantrasyonunun (b) süre ile değişimi (Δ : liç sırasında hidroliz sonucu oluşan tungstik asitlerdeki tungstenin ilave edilmesi ile hesaplanan dönüşüm değeri) (Liç deney koşulları: sentetik CaWO<sub>4</sub> miktarı: 71.98 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 0.5 M, sıcaklık: 328 K, CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mol oranı: 1:2, oranı: 1:2, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>) ..... 90

<b>Şekil 4.39</b>	: Liç artığının XRD diyagramı (Tarama hızı: 2 derece dakika <sup>-1</sup> , ışın: Cu-K $\alpha$ , $\lambda=1.54056$ °A) (Liç deney koşulları: sentetik CaWO <sub>4</sub> miktarı: 71.98 g, tane boyutu: < 38 $\mu$ m, H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 0.5 M, sıcaklık: 328 K, CaWO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mol oranı: 1:2, karıştırma hızı: 500 dakika <sup>-1</sup> ).....	91
<b>Şekil 5.1</b>	: $1/\Omega - 1/C_{H_2A}$ diyagramları .....	119
<b>Şekil 5.2</b>	: $k_1$ için Arrhenius gösterilişi.....	120
<b>Şekil 5.3</b>	: $k_0$ için Arrhenius gösterilişi.....	120
<b>Şekil 5.4</b>	: $k_2$ için Arrhenius gösterilişi.....	125
<b>Şekil 5.5</b>	: Sentetik CaWO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> içeren çözeltilerde çözündürülmesi sonucu oluşan şelatların konsantrasyonlarının ve çözünmeden kalan CaWO <sub>4</sub> 'ın mol miktarının süre ile değişimi (Liç deney koşulları: CaWO <sub>4</sub> miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180 $\mu$ m, H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, karıştırma hızı: 500 dakika <sup>-1</sup> , sıcaklık ve H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> konsantrasyonu: a-298 K, 0.25 M, b-298 K, 0.5 M, c-298 K, 0.75 M, d-313 K, 0.25 M, e-313 K, 0.5 M, f-313 K, 0.75 M, g-328 K, 0.25 M, h-328 K, 0.5 M, i-328 K, 0.75 M) .....	129
<b>Şekil 5.6</b>	: Bu çalışma sonuçlarına göre önerilen metalik tungsten üretim prosesi.....	133

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 1.1</b>	: Hidrometalurjinin tarihsel gelişimi .....	2
<b>Tablo 2.1</b>	: Doğada bulunan en önemli tungsten minerallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	5
<b>Tablo 2.2</b>	: Dünya tungsten rezervleri .....	7
<b>Tablo 2.3</b>	: Tungsten minerallerinin ayrılmasında kullanılan prosesler .....	8
<b>Tablo 4.1</b>	: Konsantre şelit cevherinin ağırlıkça bileşimi .....	34
<b>Tablo 4.2</b>	: Liç artıklarının bileşimleri (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: $< 38 \mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat).....	36
<b>Tablo 4.3</b>	: İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı ürünlerin bileşimleri (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: $< 38 \mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat).....	36
<b>Tablo 4.4</b>	: İyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı ürünlerin bileşimleri (Liç deney koşulları: $\text{CaWO}_4$ miktarı: 20 g, tane boyutu: $< 38 \mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: $500 \text{ dakika}^{-1}$ , süre: 10 saat) .....	36
<b>Tablo 4.5</b>	: Liç artıklarının içerdikleri tungstik asit miktarları .....	69
<b>Tablo 4.6</b>	: Liç artığının bileşimi (Liç deney koşulları: sentetik $\text{CaWO}_4$ miktarı: 71.98 g, tane boyutu: $< 38 \mu\text{m}$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi: 1 L, 0.5 M, sıcaklık: 328 K, $\text{CaWO}_4$ : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mol oranı: 1:2, karıştırma hızı: $500 \text{ dakika}^{-1}$ ) .....	91
<b>Tablo 5.1</b>	: Liç artıklarının kuru hava ile Ar ortamlarında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.2'deki verilere göre stokiometrik hesaplama ile bulunan ağırlık azalması değerleri .....	96
<b>Tablo 5.2</b>	: Liç çözeltilerinin $40^\circ\text{C}$ sıcaklıkta buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava ile Ar ortamlarında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.3'deki verilere göre stokiometrik hesaplama ile bulunan ağırlık azalması değerleri .....	99
<b>Tablo 5.3</b>	: Liç çözeltilerinin iyon değiştiriciden geçirildikten sonra $40^\circ\text{C}$ sıcaklıkta buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava ile Ar ortamlarında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.3'deki verilere göre stokiometrik hesaplama ile bulunan ağırlık azalması değerleri .....	100
<b>Tablo 5.4</b>	: Reaksiyon başlangıcı ve sonunda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonları.....	105

## SEMBOL LİSTESİ

$C_i$	: i bileşeninin konsantrasyonu
$C_{H_2C_2O_4}^0$	: $H_2C_2O_4$ 'ün başlangıç konsantrasyonu
$CW$	: Kalsiyum aqua okzalato tungstat
$E$	: Aktivasyon enerjisi
$I$	: Şiddet
$I.C.$	: İyon akımı
$HW$	: Hidrojen aqua okzalato tungstat
$k_a, k_{-a}, k_d, k_r$	: Hız sabitleri
$k_0, k_1, k_2$	: Frekans faktörleri
$k_{0,0}, k_{1,0}, k_{2,0}$	: Frekans faktörleri
$K, K_a$	: Denge sabitleri
$K_{sp}$	: Çözünürlük çarpımı sabiti
$n_i$	: i bileşeninin t anındaki mol miktarı
$n_{i,0}$	: i bileşeninin başlangıçtaki mol miktarı
$p$	: Tane sayısı
$r, r_a, r_d, r_r$	: Reaksiyon hızları
$r_c$	: $CaWO_4$ tanesinin t reaksiyon süresindeki yarıçapı
$R$	: Gaz sabiti
$R_c$	: $CaWO_4$ tanesinin başlangıç yarıçapı
$S_w$	: $CaWO_4$ tanelerinin yüzey alanı
$t$	: Süre
$T$	: Sıcaklık
$V_s$	: Çözelti hacmi
$v_w$	: $CaWO_4$ tanelerinin hacmi
$W_t$ (%)	: Ağırlıkça yüzde
$X_i$	: i bileşeninin fraksiyonel dönüşümü
$\Gamma$	: Katı reaktan yüzeyinde işgal edilmiş aktif merkez sayısı
$\Gamma^0$	: Katı reaktan yüzeyinde toplam aktif merkez sayısı
$\Delta T$	: Sıcaklık farkı
$\kappa$	: Hız sabiti
$\lambda$	: Dalga boyu
$\rho_w$	: $CaWO_4$ 'ün yoğunluğu



## ÖZET

### ŞELİTİN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Önemli tungsten minerallerinden biri, ana bileşik olarak kalsiyum tungstat içeren şelittir. Kalsiyum tungstatın çözünürleştirilmesi için asit çözeltileri kullanıldığında reaksiyon ürünü olarak oluşan katı tungstik asitin reaktan tanelerini yoğun bir tabaka halinde çevrelemesi nedeni ile çözünme tamamlanamamaktadır. Tungstik asitin bu istenmeyen etkisini gidermek amacı ile şelat yapıcı maddelerin kullanılması önerilmiştir.

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan kalsiyum tungstat ve konsantre şelit cevherinin okzalik asit içeren çözeltilerde çözünme kinetiği incelenmiştir. Kalsiyum tungstatın çözünme hızına tane boyutunun, karıştırma hızının, sıcaklığın ve okzalik asit konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır.

Kalsiyum tungstatın okzalik asit içeren çözeltilerde çözünme reaksiyonu seri – paralel tipinde reaksiyon şeklinde oluşmaktadır. Birinci reaksiyon adımı, çözeltide bulunan okzalik asitin kalsiyum tungstat yüzeyinde adsorpsiyonu, adsorplanan okzalik asitin kimyasal reaksiyona girerek kalsiyum aqua okzalato tungstat ara bileşiğini oluşturması ve oluşan kalsiyum aqua okzalato tungstat bileşiğinin katı reaktan yüzeyinden desorbe olarak çözeltiye geçmesi şeklinde Langmuir – Hinshelwood tipinde bir reaksiyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. İkinci reaksiyon adımı, çözeltide bulunan kalsiyum aqua okzalato tungstat bileşiğinin hidrolizlenmesi ve hidrolizlenme sonucu oluşan tungstik asitin ortamda bulunan okzalik asitle birleşerek nihai reaksiyon ürünü hidrojen aqua okzalato tungstatı oluşturması şeklindeki bir reaksiyon mekanizmasına göre oluşmaktadır.

Çözünürleştirmenin birinci adımına ait hız bağıntısının okzalik asit konsantrasyonuna bağımlılığının düşük okzalik asit konsantrasyonları için birinci; artan okzalik asit konsantrasyonları için sıfırıncı mertebeden olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjileri ise birinci ve sıfırıncı mertebeye reaksiyonlar için sırasıyla 45.75 ve 63.78 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Çözünürleştirmenin ikinci adımına ait hız bağıntısının okzalik asit konsantrasyonuna bağımlılığının olmadığı; oluşan ara ürün kalsiyum aqua okzalato tungstatın konsantrasyonuna ise birinci mertebeden bağımlı olduğu belirlenmiştir. Bu reaksiyon adımı için aktivasyon enerjisi 45.65 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Kantitatif kimyasal, simultane TGA-DTA-MS, FT-IR ve XRD analizleri yardımı ile oluşan ara ve nihai kompleks şelat bileşiklerinin sırasıyla Ca[WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O] ve H<sub>2</sub>[WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O] kimyasal formülüne uydukları belirlenmiştir. Çözünürleştirmenin ikinci adımında oluşan kalsiyum okzalato monohidrat bileşiğinin belirli bir fraksiyonel

dönüşümden sonra kalsiyum tungstat tanelerinin yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak çözünürleştirme reaksiyonunun durmasına neden olduğu saptanmıştır.

Çözünürleştirme çözeltileri oda sıcaklığında uzun süre bekletildiklerinde veya kısa süreli ısıtıldıklarında hidrolizlenerek tungstik asit ve okzalik asit oluşturmaktadır. Bu durum üretim prosesinde önemli bir avantaj sağlamaktadır. Süzülerek elde edilen tungstik asitin havada kızdırılmasıyla saf tungsten trioksit elde edilirken; çözeltide bulunan okzalik asit proseste resirküle edilerek reaktan tüketimini azalttığı için prosesi oldukça ekonomik yapmaktadır.

## SUMMARY

### THE INVESTIGATION OF DISSOLUTION KINETICS OF SCHEELITE IN OXALIC ACID SOLUTIONS

One of the important tungsten minerals is scheelite which contains calcium tungstate as the main compound. When acidic solutions are used to dissolve calcium tungstate the dissolution reaction can not be completed due to the formation of solid tungstic acid product which forms a dense protective layer on the surface of reactant solid particles. The use of chelating agents are proposed in order to eliminate the undesired effect of tungstic acid.

In this study, the dissolution kinetics of synthetically prepared calcium tungstate and concentrated scheelite ore in solutions containing oxalic acid were studied. The effects of particle size, stirring speed, temperature and oxalic acid concentration on the dissolution rate of calcium tungstate were investigated.

Calcium tungstate dissolves in solutions containing oxalic acid as series – parallel type reaction. The first reaction step which includes the adsorption of oxalic acid present in the solution on the surface of calcium tungstate, the formation of calcium aqua oxalato tungstate intermediate compound by chemical reaction of adsorbed oxalic acid and the desorption of formed calcium aqua oxalato tungstate from the reactant surface to the solution, takes place as Langmuir – Hinshelwood type reaction mechanism. The second reaction step occurs as a reaction mechanism that include the hydrolysis of calcium aqua oxalato tungstate compound present in the solution and the reaction of oxalic acid present in the solution with tungstic acid formed during hydrolysis giving hydrogen aqua oxalato tungstate as final product.

The reaction rate for the first dissolution step was found to be first and zero order at low and high oxalic acid concentrations, respectively. The activation energies were calculated for the first order reaction as 45.75 and for the zero order reaction as 63.78 kJ mol<sup>-1</sup>. The rate equation for the second dissolution step was found to be first order with respect to the concentration of calcium aqua oxalato tungstate whereas it was independent of oxalic acid concentration. The activation energy for this reaction step was calculated as 45.65 kJ mol<sup>-1</sup>.

By application of quantitative chemical, simultaneous TGA-DTA-MS, FT-IR and XRD analyses, chemical composition of intermediate and final complex chelate compounds were defined as Ca[WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O] and H<sub>2</sub>[WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O], respectively. It was determined that calcium oxalate monohydrate compound which formed in the second step of dissolution process, covers the surface of calcium tungstate particles as a protective layer and hinders the dissolution reaction after a definite conversion.

When the leaching solutions are held at room temperature for long periods or heated for short periods, they are hydrolysed to tungstic acid and oxalic acid. This is an important advantage in the production process such that as the filtered tungstic acid is heated in air, pure tungsten trioxide can be obtained. On the other hand, the oxalic acid in the solution is recirculated in the process to decrease the consumption of the reactants. Thus, it becomes more economical process.

## 1. GİRİŞ

Üretim metalurjisi, doğada mevcut hammaddelerden veya hurda, baca tozu gibi ikincil kaynaklardan fiziksel ve kimyasal yöntemlerle saf metallerin ve alaşımların üretimini kapsamaktadır. Üretim metalurjisi proseslerinde cevher hazırlama aşamasından başlayarak pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektrometalurjik yöntemlerle üretim gerçekleştirilmektedir.

Pirometalurjik proseslerde, hammadde olarak cevher, konsantre veya hurda kullanılarak fiziksel dönüşümlerin ve kimyasal reaksiyonların yardımıyla ham ve saf metaller, ara bileşikler ve alaşımlar üretilmektedir.

Elektrometalurjik proseslerde, elektrik akımının elektrokimyasal etkisinden yararlanılarak cevher ve ara ürünlerden metal ve alaşımlar üretilmektedir. Elektrometalurjik proseslerde ayrıca pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemle üretilen metallerin rafinasyonu da gerçekleştirilmektedir.

Hidrometalurjik proseslerde ise cevher, konsantre veya pirometalurjik yöntemle elde edilmiş ara ürün asidik veya bazik çözeltilerde çözündürülmekte ve sonrasında bir dizi işlem ile çözeltiden metal veya ara ürün kazanılmaktadır.

Hidrometalurjinin temelleri, 7. yüzyılda demirin bakıra dönüştürülmesinden hareketle simyacıların temel metalleri altına dönüştürme çabalarının başlangıcına dayanmaktadır. Arap simyacı Cabir İbn Hayyan'ın 8. yüzyılda soy metal olan altını HCl ve HNO<sub>3</sub> karışımı olan kral suyunda çözünürleştirmesi, hidrometalurji tarihinde dönüm noktası olarak kabul edilmektedir [1].

Modern hidrometalurji, 19. yüzyılda keşfedilen iki önemli prosesle başlamıştır. Bu proseslerden ilki, altın cevherlerinin sodyum siyanür çözeltisinde çözündürülmesi ve çinko tozları ile çöktürülerek kazanılması, diğeri ise boksit cevherlerinin yüksek

sıcaklık ve basınçta kostik çözeltilisinde çözündürülmesi ile saf alümina üretimini kapsayan Bayer Prosesi'dir. Hidrometalurjinin tarihsel gelişimi Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Hidrometalurjinin tarihsel gelişimi [1]

Tarih	Hidrometalurjide yaşanan gelişmeler
7. yüzyıl	Simyacıların demirin bakıra dönüşümünü keşfi
8. yüzyıl	Cabir İbn Hayyan'ın günümüzde de altın rafinasyonunda kullanılan kral suyunu ( $HCl + HNO_3$ ) keşfi
16. yüzyıl	Harz dağları (Almanya) ve Rio Tinto'da (İspanya) bulunan bakır içeren piritin yığın liçi ve demir ilavesiyle çözeltiliden bakırın çöktürülmesi
18. yüzyıl	Odunun yanmasıyla elde edilen küllerin sabun ve cam yapımında kullanılan inorganik potasyum bileşiklerine dönüştürülmesi amacıyla liçi
1887	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altın cevherlerinin seyreltik sodyum siyanür çözeltilisinde çözündürülmesi ve çinko tozu ilavesiyle altının kazanılması</li> <li>• Sodyum alüminat çözeltilisinden kristalin alüminyum hidroksitin çöktürülmesi prensibine dayanan Bayer Prosesi'nin keşfi</li> </ul>
1892	Bayer Prosesi'nde boksitin NaOH çözeltilisinde basınç liçinin kullanılmaya başlanması
1912	Şili'de liç çözeltilisinden elektroliz yoluyla bakırın kazanılması
1916	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Malahit ve azurit cevherlerinin amonyum hidroksit ile liçi</li> <li>• Çinkonun hidrometalurjik elektrokimyasal yöntemle kazanılması</li> <li>• Çinkonun hidrometalurjik üretim prosesinde yan ürün olarak kadmiyumun kazanılması</li> </ul>
1924	Lateritin amonyak liçi ile indirgenmesi sonucu metalik nikelin üretimini kapsayan Caron Prosesi'nin keşfi
1927	ZnS'nin yüksek sıcaklıkta ve oksijen varlığında basınç liçini kapsayan Henglein Prosesi'nin keşfi
1930	Bakır sülfürün demir klorür çözeltilisinde liçini kapsayan Sullivan Prosesi'nin keşfi
1940'lı yıllar	II. Dünya Savaşı sırasında A.B.D.'nin Manhattan Projesi kapsamında atom bombası üretmek amacıyla uranyum teknolojisinde yaşanan gelişmeler; uranyum liçinde sodyum karbonat çözeltilisinin kullanılması, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyon ile uranyumun kazanılması, lantanitlerin iyon değişimi metodu ile uzaklaştırılması
1950'li yıllar	Nikel sülfür cevherlerinin basınç liçi ve saf nikelin çözeltiliden basınç altında hidrojenle çöktürülmesi
1960'lı yıllar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük tenörlü bakır cevherlerinin yığın ve yerinde liçinde mikroorganizmaların yaygın olarak kullanılmaya başlanması</li> <li>• Tungsten ve uranyum cevherlerine basınç liçinin uygulanması</li> <li>• Bakırın solvent ekstraksiyon ile kazanılması</li> </ul>
1970'li yıllar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sülfürlü minerallerin liçinde galvanik reaksiyonun keşfi</li> <li>• Çinko sülfür konsantresinin seyreltik <math>H_2SO_4</math> çözeltilisinde basınç liçi</li> </ul>
1980'li yıllar	Altın hidrometalurjisinde önemli gelişmeler; aktif karbon teknolojisinin yaygın kullanımı ve altın cevherlerinin sulu ortamdaki oksidasyonu

Çevresel etkenlerin öne çıktığı ve kullanılmış metallerin geri dönüşüm proseslerinin çok önem kazandığı günümüzde hidrometalurjik prosesler, pirometalurjik prosesleri destekleyici ve tamamlayıcı konuma gelmiştir.

Liç işlemi, hidrometalurji proseslerinde önemli bir temel işlemdir. Son yıllarda liç reaksiyonlarının kinetik olarak incelenmesine büyük önem verilmiştir. Kinetik veriler, liç reaksiyonlarının gerçekleştirildiği reaktörlerin modellenmesinde önemli yer tutmaktadır.

Şelit cevheri tungsten üretiminde kullanılan başlıca hammaddedir. Şelit cevherinin yüksek kükürt içeriği nedeniyle pirometalurjik işlem sırasında kükürt-oksit gazları açığa çıkarak çevreyi kirletmektedir. Bu nedenle tungsten üretiminde hidrometalurjik yöntemler ağırlık kazanmıştır.

Şelit cevheri ülkemizde Bursa Uludağ'da bulunmuştur. Bu cevherler Etibank tarafından 1989 yılına kadar işletilmiştir. Düşük tenörlü şelit cevherlerinden % 40 – 50 WO<sub>3</sub> içeren konsantrite üretimi 400 – 600 ton/yıl kapasite ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada sentetik CaWO<sub>4</sub> ile konsantrite şelit cevherinin okzalik asitli (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) çözeltilerde çözünme kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çözünme reaksiyonunun hızı üzerine karıştırma hızının, sıcaklığın, okzalik asit konsantrasyonunun ve tane boyutunun etkileri belirlenmiştir. Pilot ve üretim aşamasındaki proses tasarımı için gerekli olan ve sıcaklık, konsantrasyon, aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametreleri içeren hız bağıntısı türetilmiştir. Ayrıca, konsantrite şelit cevherinde bulunan diğer bileşenlerin okzalik asitli çözeltilerde çözünme davranışları belirlenmiştir.

Sentetik CaWO<sub>4</sub>, farklı CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mol oranlarında okzalik asit çözeltilerinde çözümlenmiştir. Çözünürleştirme çözeltilerinin buharlaştırılmasıyla elde edilen katı maddelerin karakterizasyonu yapılarak liç reaksiyonunun stokiometrisi belirlenmiştir.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. TUNGSTENİN ÖZELLİKLERİ

Elementel tungsten 1783 yılında keşfedilmiştir. Tungsten İsveççe'de "ağır taş" anlamına gelen "tung" ve "sten" kelimelerinden gelmektedir. Gümüş beyazı renginde bir metal olan tungsten, ergime sıcaklığı (3410 °C) en yüksek olan metaldir. Yoğunluğu  $19.3 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür [2].

Tungsten yer kabuğunda  $1.25 \text{ g ton}^{-1}$  oranında bulunmaktadır [3]. Atom numarası 74 ve atom ağırlığı  $183.85 \text{ g mol}^{-1}$  olup periyodik tablonun 6. grubunda ve 3. periyodunda bulunan bir geçiş elementidir. Elektron konfigürasyonu  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^4$  veya  $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^5$  şeklinde gösterilmektedir. Tungstenin bilinen 7 önemli izotopu bulunmaktadır [2].

Tungstenin bağ enerjisi oldukça yüksektir. Buhar basıncı ve sıkıştırılabilirliği en düşük olan metaldir. Aşınma direnci, ısı ve elektrik iletkenliği yüksek, genleşme katsayısı düşüktür. Yüksek elastisite modülüne sahiptir ve 1650 °C'den yüksek sıcaklıklarda çekme mukavemeti en yüksek olan metaldir [2,4].

Saf metalik tungsten hacim merkezli kübik (HMK) yapıdadır. Allotropik dönüşüm göstermemektedir. Oda sıcaklığında kırılımandır. Bu nedenle soğuk şekil vermeye uygun değildir. 100 – 500 °C arasındaki sıcaklıklarda sünek duruma geçmektedir [2].

Tungsten 350 °C sıcaklığa kadar kimyasal olarak kararlıdır. 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenmeye başlamaktadır. Yüzeyde ince bir mavi tungsten oksit oluşumundan sonra reaksiyon durmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda oksit filmde meydana gelen çatlaklar nedeniyle oksitlenme devam etmektedir.



Tungsten soğukta mineral asitlerde çözünmemektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise yavaş çözünmektedir. Soğuk ve sıcak hidroflorik asitte kararlıdır. Alkali çözeltilerde çözünmemektedir [2].

## 2.2. TUNGSTEN MİNERALLERİ

Tungsten doğada nadir bulunan bir elementtir. Doğada bileşikleri halinde bulunmaktadır. En önemli tungsten mineralleri ve özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Doğada bulunan en önemli tungsten minerallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [2,5]

Mineral ismi	Kimyasal formül	Kristal yapı	Yoğunluk (g cm <sup>-3</sup> )	Renk	Sertlik (mohs)
Şelit	CaWO <sub>4</sub>	tetragonal	5.4-6.1	kahverengi, sarımsı beyaz	4.5-5
Volframit	(Fe,Mn)WO <sub>4</sub>	monoklinik	7.1-7.5	koyu gri, siyah	5-5.5
Ferberit	FeWO <sub>4</sub>	monoklinik	7.5	siyah	5
Hübnerit	MnWO <sub>4</sub>	monoklinik	7.2-7.3	kırmızı, kahverengi, siyah	5
Antonit	Al(WO <sub>4</sub> )(OH)H <sub>2</sub> O	triklinik	4.84	beyaz	1
Bakırtungstit	Cu <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	tetragonal	7.06	yeşil, kahverengi, sarı	
Demirtungstit	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> (WO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> 9H <sub>2</sub> O	tetragonal	5.2	Kahverengi, mat sarı	
Raspit	PbWO <sub>4</sub>	monoklinik	8.46	sarımsı kahverengi, gri	2.5-3
Russelit	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	tetragonal	7.35	sarı-yeşil	3.5
Sanmartinit	(Zn,Fe,Ca,Mn)WO <sub>4</sub>	monoklinik	6.7	koyu kahverengi, siyah	
Stolzit	PbWO <sub>4</sub>	tetragonal	8.12	Sarı, yeşil, kırmızı	2.75
Tungstenit	WS <sub>2</sub>	hegzagonal	7.75	koyu gri	2.5
Tungstit	WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	ortorombik	5.5	parlak sarı	2.5

Tungstenit hariç bütün tungsten mineralleri tungstat bileşikleri halinde bulunmaktadır. Sadece şelit ve volframit grubu mineraller (volframit, ferberit, hübnerit) endüstriyel önem arz etmektedir.

Şelit doğada çoğunlukla izomorf povellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) ile birlikte bulunmaktadır. Saf şelit UV ışıkta mavi, % 1'e kadar molibden içeren şelit minerali beyaz, daha yüksek konsantrasyonda molibden içeren şelit minerali ise sarı renk vermektedir [2].

### **2.3. TUNGSTEN REZERVLERİ**

Tungsten yer kabuğunda ortalama 1 – 1.3 ppm oranında bulunmaktadır. Magmatik kayalar arasında granitler 1.5 ppm ile en yüksek ortalama konsantrasyona sahiptir. Temel tungsten kaynağı metamorfik kayalardır. Ancak bu kayalardaki muhtemel konsantrasyonu belirlemek için yeterli veri yoktur. Birçok yatakta tungsten az veya çok bakır, kalay, bizmut, antimon ya da molibden mineralleri ile birlikte bulunmaktadır [4].

Tungsten yataklarının oluşumunda hidrotermal çözeltiler önemli rol oynamaktadır. Tungsten, kristalleşen magmanın geride kalan akışları içinde tungstat iyonu, tungstik asit veya sodyum tungstat halinde konsantre olmakta ve yan kayaçla temas bölgelerinde volframit ve şelit olarak çökelmektedir. Mineral oluşumu demir, mangan ve kalsiyumun aktiviteleri ile kontrol edilmektedir [4].

Şelit, dünya rezervlerinin yaklaşık % 50'sini oluşturmaktadır. Tungstenin çoğunlukla üretildiği yataklar, temas halindeki metamorfik yataklar, hidrotermal damarlar ve ağ tipi oluşumlardır [4].

Dünya tungsten rezervlerinin büyük çoğunluğu Çin, Rusya, A.B.D. ve Kanada'da bulunmaktadır. Toplam dünya tungsten rezervleri yaklaşık 2.8 milyon tondur. 2009 yılına ait dünya tungsten rezerv verileri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Dünya tungsten rezervleri [6]

Ülke	Rezerv (bin ton)	Toplamdaki oranı (%)
Çin	1.800	65
Rusya	250	9
A.B.D.	140	5.1
Kanada	110	4
Türkiye	65	2.3
Bolivya	53	1.9
Avusturya	10	0.4
Portekiz	4.2	0.2
Diğer ülkeler	335	12.1
<b>Toplam</b>	<b>2767.2</b>	<b>100</b>

#### 2.4. ÜLKEMİZDEKİ REZERVLER

Ülkemizde tungsten minerali ilk kez 1945 yılında Söğüt-Dudaş antimon yatağında bulunmuştur. Ancak, bazı dış kaynaklı belgelerde (İngiltere'deki Imperial Institute isimli kurumun 1920 yılına ait bülteni) Türkiye'den Almanya'ya 1911 yılında 13 ton, 1912 yılında ise 54 ton tungsten konsantresi ihraç edildiği bilgisi yer almaktadır. Tungsten madenciliği ise 1964 yılında başlamış olup ilk tungsten konsantresi üretimi Rasih ve İhsan Ltd. Şti. tarafından Niğde'deki Sb-W-Hg kompleks cevherlerinden bir yan ürün olarak 1967 yılında gerçekleştirilmiştir.

Türkiye'de tungsten cevherleşmelerinin çoğu intruzif (granit-granodiyorit) – mermer (kireçtaşı) kontaklarında oluşan skarn zonlarda yer almaktadır. Yataklarda görülen başlıca mineral şelittir. Niğde-Gümüşler ve Söğüt-Dudaş'taki cevherleşmeler ise damar şeklinde olup Hg ve Sb ile birlikte bulunmaktadır.

Ülkemizdeki tungsten rezervi 65000 ton olup dünya toplam rezervinin yaklaşık % 2'sini oluşturmaktadır. Ülkemizdeki tungsten rezervinin % 98'i Bursa-Uludağ'da bulunmaktadır [4].

## 2.5. TUNGSTEN ÜRETİMİ

### 2.5.1. Cevherin Zenginleştirilmesi

Birçok tungsten cevheri içerisindeki  $WO_3$  içeriği % 1.5 civarındadır. Cevher zenginleştirme tesisleri, transfer maliyetinden kaçınmak amacıyla cevher yataklarına yakın yerlere kurulmaktadır. Cevherler kırma ve öğütme işlemleriyle gang minerallerinden ayrılmaktadır. Sonrasında eleme işlemi ile boyuta göre sınıflandırılmaktadır. Elde edilen cevher ağır ortam, manyetik veya elektrostatik ayırma ve flotasyon yöntemleriyle zenginleştirilmektedir [2,7]. Şelit cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan değişik flotasyon yöntemleri bulunmaktadır [8,9].

Özgül ağırlık, kırılgenlik, sertlik ve manyetik özellikler ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde önemli parametrelerdir. Farklı tungsten minerallerine uygulanan ayırma işlemleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Tungsten minerallerinin ayrılmasında kullanılan prosesler [7]

Cevher	Uygulanan proses
Şelit (basit cevher)	Gravitasyon, flotasyon, manyetik ayırma
Şelit-sülfürler	Gravitasyon, sülfür flotasyonu, kavurma, manyetik ayırma
Şelit-kassiterit konsantresi	Elektrostatik ayırma
Şelit-kalsit-apatit	Flotasyon, gravitasyon, liç
Şelit-povellit konsantresi	Kimyasal proses
Volframit (basit cevher)	Gravitasyon, flotasyon, manyetik ayırma
Volframit-kassiterit cevheri	Gravitasyon, flotasyon, manyetik ayırma
Volframit-şelit konsantresi	Manyetik ayırma
Volframit-sülfürler	Sülfür flotasyonu, gravitasyon, manyetik ayırma

### 2.5.2. Cevher Konsantrelerinin ve Hurdanın Ön İşlemi

Şelit konsantrelerinin fosfor, arsenik ve kükürt içeriğini azaltmak için oda sıcaklığında hidroklorik asit liçi uygulanmaktadır.

Organik flotasyon ürünlerini oksitlemek için 500-600 °C sıcaklıkta havada kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Öğütme işlemi, gravitasyon yöntemleri uygulanan şelit konsantreleri ile bütün volframit konsantreleri için gereklidir. Toz haldeki hurdaların 700-800 °C sıcaklıkta havada ısıtılarak oksitlenmesi, basınç liçi proseslerinde tungstenin çözünmesini sağlamaktadır [2].

### 2.5.3. Tungsten Cevherlerinin Hidrometalurjisi

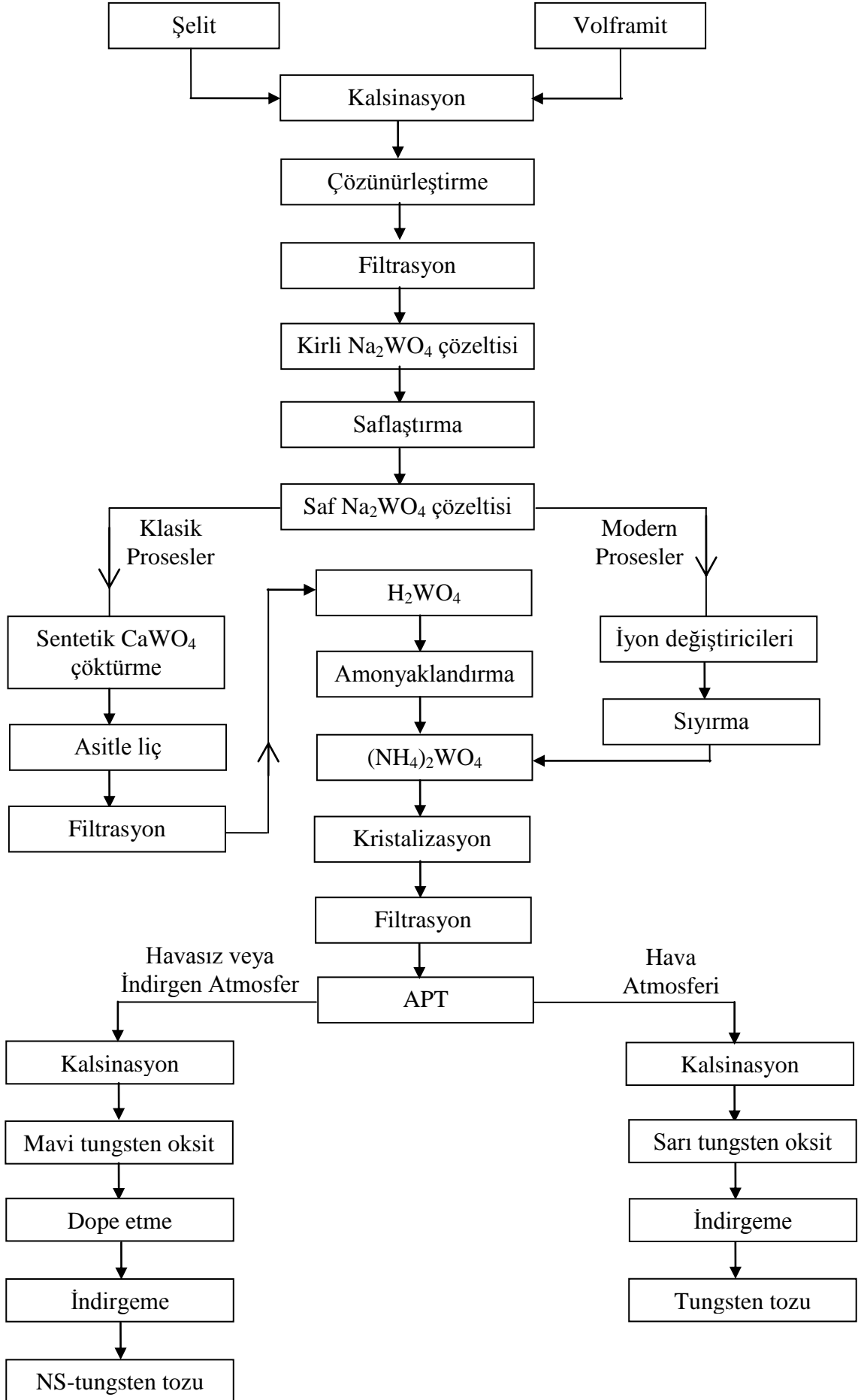
Amonyum paratungstat (APT), günümüzde uygulanan tungsten üretim yöntemlerinde çok önemli bir ara ürün olarak ön plana çıkmaktadır. APT'nin kimyasal formülü  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Tungsten üretiminde şelit ve volframit cevherleri bir dizi hidrometalurjik işlem ile APT'a dönüştürülmektedir. APT'nin hava atmosferinde kalsinasyonu ile sarı tungsten oksit, inert gaz ortamında kalsinasyonu ile mavi tungsten oksit elde edilmektedir. Elde edilen tungsten oksitlerin  $\text{H}_2$  gazı ile indirgenmesi sonucu da tungsten metal tozu üretilmektedir [2]. Şekil 2.1'de tungsten cevherlerinden başlayarak tungsten metal tozu üretim akım şeması gösterilmiştir.

APT üretiminde kullanılan modern proseslerle klasik prosesler arasındaki önemli farklar şunlardır [2]:

- $\text{H}_2\text{WO}_4$ 'in bozunmasını takiben, sodyum tungstat çözeltilisinin amonyum tungstat çözeltilisine dönüştürülmesi amacıyla  $\text{CaWO}_4$ 'ın çöktürülmesi yerine solvent ekstraksiyonunun kullanılması
- Sulu çözeltilerdeki tungstenin çöktürme yerine kristalizasyonla katı bir bileşiğe dönüştürülmesi sonucu daha saf ürünlerin elde edilmesi

Modern proseslerin avantajları ise şu şekilde sıralanmaktadır:

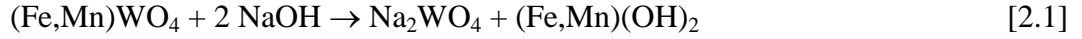
- Şelit, volframit ve hurda gibi farklı hammaddeleri kullanma olanağı
- Enerjinin verimli ve etkin olarak kullanılabilmesi
- Otomasyon kolaylığı ve daha düşük oranda işçilik kullanımı
- Yüksek verim
- Homojen ve daha yüksek saflıkta ürün elde edilebilmesi



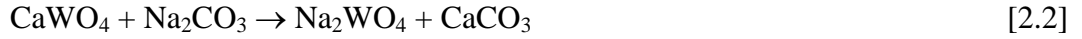
Şekil 2.1. Tungsten metal tozu üretim akım şeması [10]

#### 2.5.4. Çözünürleştirme

Volframit konsantreleri 100 – 145 °C sıcaklıkta atmosferik basınçta konsantre NaOH çözeltisinde (% 40 – 50, 15 mol L<sup>-1</sup>) çözündürülmektedir. Ayrıca seyreltik NaOH çözeltisiyle yüksek basınç liçi ile de çözeltiye alınmaktadır. Volframitin NaOH çözeltilerinde çözünme reaksiyonu şu şekildedir:



Şelit konsantreleri Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde basınç liçi ile çözümlendirilmektedir. Çözümlendirme prosesi, reaktif Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün aşırı miktarlarını gerektirmektedir. Şelitin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde çözünme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Volframit ve şelit konsantrelerinin karışımı olan hammaddeler ise Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde NaOH ilavesiyle basınç altında liç işlemine tabi tutulmaktadır [2].

#### 2.5.5. Saflaştırma

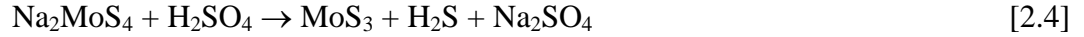
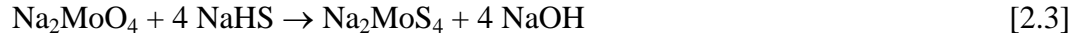
Cevherin liç edilmesi ile elde edilen sodyum tungstat çözeltisi cevherin bileşimine bağlı olarak çözülmüş safsızlık elementlerini içermektedir. Sodyum tungstat çözeltilerinin saflaştırılması çöktürme ve filtrasyon işlemleri ile gerçekleştirilmektedir [2].

##### 2.5.5.1. Silikatların Çöktürülmesi

Tungsten içeren cevherlerin basınç liçinde kısmi olarak çözeltiye geçen silikatlar, alüminyum sülfat veya magnezyum sülfat çözeltilerinin ayrı ayrı veya birlikte çözeltiye ilavesiyle çöktürülmektedir. Çöktürme işleminde pH 8-11 arasındadır. Uygulanan çöktürme işlemi ile silikatların yanısıra fosfat ve florürler de çöktürülmektedir [2].

##### 2.5.5.2. Molibdenin Çöktürülmesi

Molibden tungsten cevherlerinin çözünürleştirilmesi sırasında kısmen ya da tamamen sodyum tungstat çözeltisine geçmektedir. Tungstenin özelliklerini bozan en önemli safsızlıktır. Çözeltiye geçen molibden, NaHS'in fazlası ilave edilerek nötral veya hafif bazik çözeltilerden tiyomolibdat oluşturulması ve sonrasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesiyle pH'ın 2.5-3'e getirilmesi ile MoS<sub>3</sub> şeklinde çöktürülmektedir [2]. Molibdenin çöktürülmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [11].



Bu saflaştırma kademesinde molibden ile birlikte arsenik, antimon, bizmut, kurşun ve kobalt da uzaklaştırılmaktadır [2].

Son zamanlarda molibdenin çözültiden solvent ekstraksiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasına ilişkin önerilen prosesler de bulunmaktadır [12,13].

#### 2.5.5.3. Sodyumun Ayrılması ve Amonyum Tungstat Çözeltisinin Eldesi

Molibdenin çöktürülmesinden sonra sodyum tungstat çözeltisi, solvent ekstraksiyon veya iyon değiştirici reçinelerle işleme tabi tutularak sodyum iyonu konsantrasyonu  $70 \text{ g L}^{-1}$  den  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 'in altına düşürülmekte ve izopolitungstat çözeltisi oluşmaktadır. Sodyum iyonu konsantrasyonunun  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 'in üzerinde olması, tungsten metal tozu üretimi aşamasında problem yaratmaktadır [2,14].

#### 2.5.6. APT'nin Kristalizasyonu

İzopolitungstat çözeltisinin ısıtılması sırasında su ve amonyak buharlaşmakta ve çözeltinin pH'ı azalmaktadır. APT kristalize olarak çökelmektedir. Amonyak-su karışımı kondanse edilerek solvent ekstraksiyon kademesine geri döndürülmektedir [2].

APT'nin kristalizasyonu ile kalan safsızlıklar da uzaklaştırılmaktadır. APT kristallerinin boyutu ve morfolojisi, başlangıç çözeltisinin saflığına ve kristalizasyon parametrelerine bağlıdır [14].

#### 2.5.7. APT'nin Kalsinasyonu

APT  $400 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığa ısıtıldığında su ve amonyak çıkışı gerçekleşmektedir. Katı fazın yapısı bozunma sıcaklığı, reaktörde kalma süresi ve bozunma atmosferinin indirgen potansiyeline bağlı olarak değişmektedir. APT hava ortamında ısıtıldığında sarı tungsten oksit, havasız atmosferde ısıtıldığında ise mavi tungsten oksit oluşmaktadır [2,15]. Mavi tungsten oksitte,  $\text{NH}_3$ 'ün parçalanması ile oluşan  $\text{H}_2$ 'nin indirgen etkisi nedeniyle bazı tungsten atomları 5 değerliklidir. Mavi tungsten oksitte  $\text{WO}_3$  ile birlikte  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  ve  $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$  oksitleri bulunmaktadır. Bozunma şartlarına bağlı



olarak, artık amonyak ve su buharından dolayı amonyum ve hidrojen tungsten bronzları da içermektedir [2,16].

Endüstride kalsinasyon işlemi genellikle döner fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Döner fırınlarda elde edilen ürünler, itmeli fırınlarda elde edilenlere oranla daha homojendir. Oksit partiküllerinin kimyasal bileşimi ve mikromorfolojisi ısıtmanın süresi ve sıcaklık ile belirlenmektedir [2].

### **2.5.8. Hidrojen İle İndirgeme İşlemi ve Tungsten Metal Tozunun Eldesi**

Günümüzde tungsten metal tozunun eldesi, yüksek saflıktaki tungsten oksit tozlarının hidrojenle indirgenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Sarı tungsten oksit veya mavi tungsten oksitin indirgenme prosesi, sıcaklık ve reaksiyon sonucu oluşan suyun kısmi buhar basıncıyla kontrol edilmektedir.

600 °C sıcaklıkta ve düşük nem içeriğinde indirgenme, oksijenin oksitin dışına doğru katı hal difüzyonu ile yürümektedir. Tungsten oksitin hidrojenle indirgenme reaksiyonu şu şekildedir:



Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek nem içeriğinde reaksiyon sırasıyla  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$  ve  $\text{WO}_2$  oluşumuyla ve en son olarak da metal tozunun elde edilmesiyle gerçekleşmektedir [2].

İndirgenme parametrelerindeki değişimler, tungsten tozlarının farklı karakteristiklerde oluşumuna neden olmaktadır. Bu karakteristikler tane boyutu, tane boyut dağılımı ve tozun yoğunluğudur [14]. Uygulamada tungsten tozunun tane boyutu sıcaklık, oksit miktarı, ısıtma süresi ve  $\text{H}_2$  gazının akış hızı ile kontrol edilmektedir. Küçük tane boyutlu tozlar düşük sıcaklıkta, uzun bekletme süresinde ve yüksek  $\text{H}_2$  gaz akış hızında elde edilmektedir. Büyük tane boyutlu tozlar ise yüksek sıcaklıkta, düşük ısıtma hızında ve düşük  $\text{H}_2$  gaz akış hızında elde edilmektedir [2].

## 2.6. TUNGSTENİN KULLANIM ALANLARI

Tungsten metalinin, alaşımlarının ve bileşiklerinin kullanım alanları oldukça çeşitlilik göstermektedir. Tüketime göre kullanım alanları aşağıdaki gruplara bölünmektedir:

Sert metaller	% 50-60
Çelik endüstrisi	% 20-30
Tungsten metal ve alaşımları	% 6-20
Tungsten kimyasalları	% 4-8

Sert metaller, metal kesme takımları, matkap uçları, sondaj teknolojisi ve makinelerin yüksek aşınma direnci gerektiren kısımlarında kullanım alanı bulmaktadır. Tungstenin sert metaller arasında en önemli bileşiği tungsten karbürdür (WC).

Tungsten çeliklere % 1 – 18 gibi geniş bir marjda ilave edilmektedir. Yüksek hız çelikleri, yüksek sıcaklık çelikleri ve takım çeliklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Tungsten, sertliği ve yüksek sıcaklıklardaki aşınma direncini arttırmaktadır.

Tungsten ve alaşımları, yüksek ergime sıcaklığı, düşük buhar basıncı, iyi elektriksel ve termal iletkenlik, yüksek yoğunluk ve elastik modül ve iyi X-ışını veriminden dolayı yüksek sıcaklık teknolojisi, vakum ve plazma metalizasyonu, ışıklandırma teknolojisi, X-ışını ve radyasyon teknolojisi, savunma sanayii, havacılık ve uzay sanayii, lazer teknolojisi gibi geniş endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır [2].

## 2.7. TUNGSTEN BİLEŞİKLERİ

### 2.7.1. Tungsten Kimyası

Tungsten -2'den +6'ya kadar tüm oksidasyon durumlarında bulunabilir. Ancak en önemlisi +6 değerlikli olanıdır. -2 ile +1 arasında olan değerlikler sadece organometalik bileşikler ve ligandlarda görülür.

Tungsten birçok elementle ve çok sayıda anorganik ve organik ligandlarla birleşmektedir. En yüksek koordinasyon sayısı 8'dir ve en önemli donör atomları

O, N, S ve halojenlerdir. Tungsten polimerik bileşikler oluşturmaya eğilim gösteren bir elementtir [2].

### 2.7.2. Sulu Çözeltileri

Tungstenin sulu çözeltilerdeki kimyası oldukça karmaşıktır. Tungstat anyonu monomerik formda yalnızca kuvvetli alkali çözeltilerde bulunabilmektedir. Tungstat anyonu hafif alkali çözeltilerde polimerize olmaya başlamakta ve pH düştükçe polimerizasyon gelişmektedir. pH'ın 1'den küçük olduğu durumlarda tungstik asit çökmektedir. pH'ın değişimi polimerizasyonun değişik derecelerinin (izopolitungstat, metatungstat, paratungstat vb.) oluşmasına yol açmaktadır. Polimerizasyonu etkileyen diğer parametreler konsantrasyon, sıcaklık ve süredir. Süre, yavaş gelişen reaksiyonlarda önemli bir rol oynamaktadır. Hafif asidik veya nötrale yakın tungsten çözeltilerinin özellikleri, uzun süreli bekletilme durumlarında oldukça değişmektedir. Yabancı iyonlar değişik polimerizasyon reaksiyonlarını etkilemektedirler. Amonyum iyonları, yüksek pH değerlerinde dahi polimerizasyonun oluşmasını sağlamaktadır. Bu durum, sulu çözeltilerinden  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 'in kristallenmeyip sadece tungstik asit ve sıvı amonyaktan kristallendiğinin bir kanıtıdır. Fosfat, silikat, arsenat gibi anyonlar, heteropolitungstatlar oluşturmak üzere tungstatlarla kopolimerize olurlar. Heteropolitungstatlar, aynı pH değerinde stabil olan izopolitungstatlardan daha yüksek polimerizasyon derecesine sahiptir.

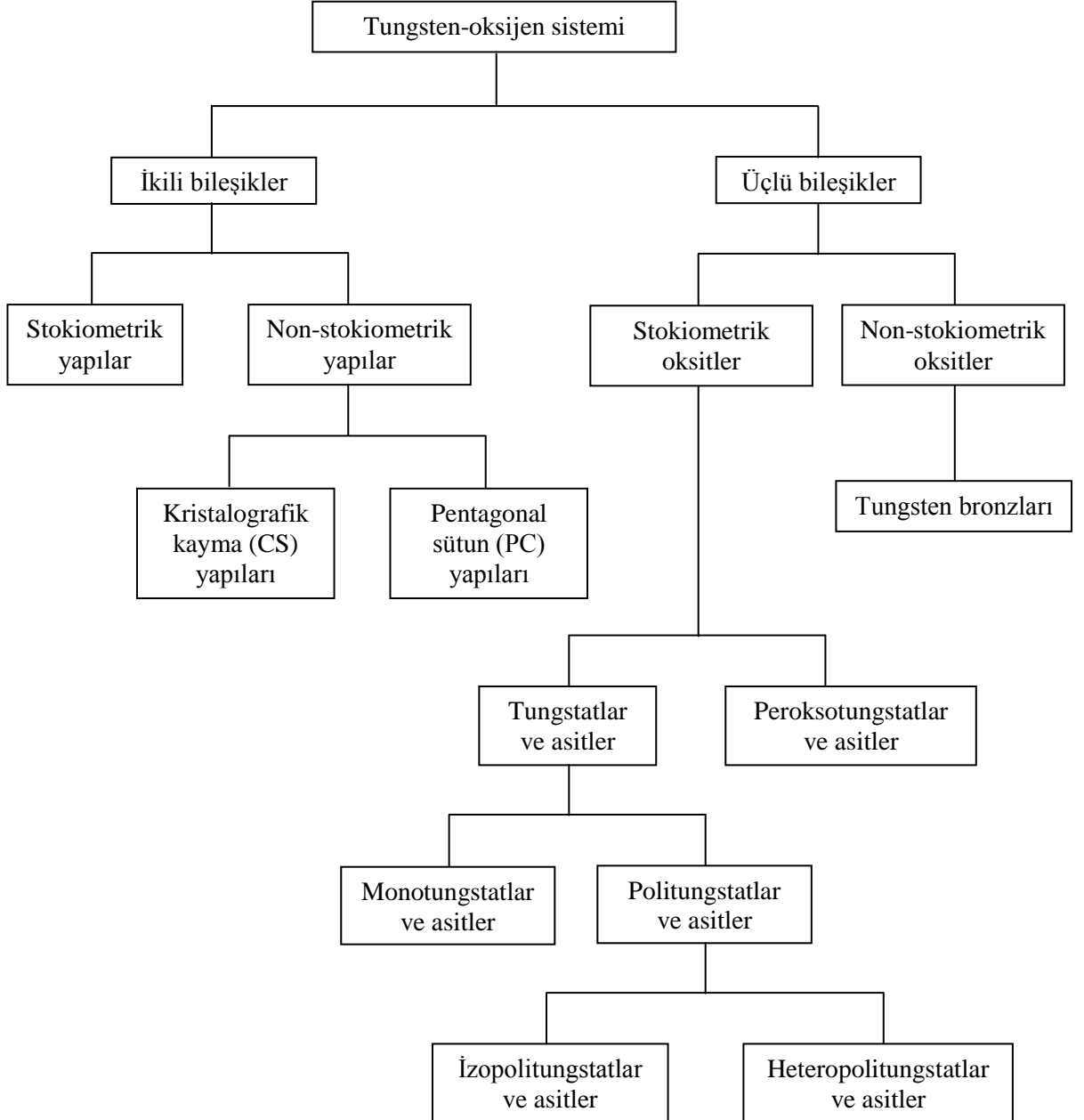
Florür, sülfür ve perokso anyonlar, W üzerinde oksijen atomlarının yerini alarak depolimerize edici etki yapmaktadır. Birkaç oksijen atomunun iki veya daha fazla donör atomlu organik bileşiklerle yer değiştirmesi, sayısız şelat komplekslerinin oluşmasına neden olmaktadır [2].

### 2.7.3. İntermetalik Bileşikleri

Tungsten Al, Be, Co, Ni, Fe, Zr, Hf, Ir, Os, Re, Ru ve Tc elementleri ile bileşikler oluşturmaktadır. Bu bileşikler tungsten metal ve alaşımlarının metalurjisinde pozitif veya negatif rol oynamaktadırlar [2].

## 2.8. TUNGSTEN – OKSİJEN BİLEŞİKLERİ

Tungsten – oksijen sistemi Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Tungsten – oksijen sistemi [5]

### 2.8.1. Oksitler

Tungsten-oksijen sisteminde sadece  $WO_2$ ,  $WO_3$  gibi stokiyometrik yapıdaki oksitler değil, aynı zamanda merkezi W atomunun oktahedral bir şekilde 6 oksijen atomu ile

çevrelendiği oksijence zengin oksitlerin düzenli veya kısmen düzenli hatalı yapıları gösteren non-stokiyometrik yapılar da ( $WO_{2.9}$ ,  $WO_{2.72}$ ) mevcuttur.

$WO_3$ 'te komşu oktahedralar sadece köşelerde temas halindedir. İndirgeme ve daha düşük oksitlere dönüşüm ile artan oksijen eksikliği köşe ve yüzeylerin sürekli olarak oluşumuna yol açmaktadır.

$WO_3$ , tungstik asit veya APT'nin havada ısıtılmasıyla oluşmaktadır.  $WO_3$  sarı renklidir. Ancak küçük bir oksijen eksikliği bile yeşilimsi renge neden olmaktadır. Birbirinden farklı birçok kristalografik modifikasyonu vardır. Ticari  $WO_3$ 'in yoğunluğu  $7.29 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür ve oda sıcaklığında monoklinik yapıdadır.  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin biraz altındaki sıcaklığa ısıtıldığında ortorombik yapıya, bu sıcaklığın üzerinde de tetragonal yapıya dönüşmektedir.  $WO_3$ ,  $1473 \text{ }^\circ\text{C}$  olan ergime noktasının biraz altındaki sıcaklıklarda buharlaşmaya başlamaktadır. Alkali çözeltiler ve eriyiklerde çözünmektedir.

$WO_{2.9}$  ( $W_{20}O_{58}$ ), mavi-mor renktedir.  $WO_3$ 'in hidrojen ile indirgenmesi sırasında bir ara bileşik olarak meydana gelmektedir. Ticari mavi oksitin bir bileşenidir.

$WO_{2.72}$  ( $W_{18}O_{49}$ ), kırmızımsı-mor renktedir.  $WO_3$ 'in indirgenmesi sırasında iğnemi yapıda bir ara ürün olarak  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta oluşmaktadır. Ticari mavi oksit içerisinde düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

$WO_2$ , kahve rengindedir. Tungsten bileşiklerinin indirgenmesi sırasında oluşan bir ara üründür. Distorsiyona uğramış rutil yapısında monoklinik kristaller oluşturmaktadır.

$\beta$  – tungsten, gri veya siyah renktedir. Dope edilmiş tungsten oksitlerin düşük sıcaklıklarda indirgenmesi ile oluşmaktadır. Oksijenle stabilize edilmiş metastabil metalik faz olarak düşünülmektedir [2].

### 2.8.2. Oksit Hidratlar

$WO_3H_2O$  ( $\{WO_2(OH)_2\}$ )  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tungsten oksitlerin hidrojenle indirgenmesi sırasında oluşan monomerik gaz bileşiğidir. İndirgenme sırasında oluşan su buharı ile oksitlerin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [2].

### 2.8.3. Tungstik Asitler

Tungstik asit ( $H_2WO_4$ ), sıcak alkali metal tungstat çözeltisi kuvvetli bir asit ile asitlendirildiğinde meydana gelmektedir. Sarı renkli bir toz olan  $H_2WO_4$ , suda ve asitlerde çok az çözünür. Alkali ortamda ise çözünürlüğü çok yüksektir.

Beyaz tungstik asit soğukta kuvvetli bir asit çözeltisine alkali metal tungstat çözeltisi ilave edildiğinde oluşmaktadır. Kimyasal formülü  $WO_3 \cdot xH_2O$ 'dur ( $x \approx 2$ ).

Tungstik asitler  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda kurutulduğunda portakal sarısı renge hemihidrat ( $2 WO_3 \cdot H_2O$ ) oluşmaktadır.

Tungstik asit önceleri tungsten üretiminde kullanılan yüksek saflıktaki en önemli ara ürün iken günümüzde yerini APT'ye bırakmıştır. Yüksek saflıktaki tungstik asit APT'nin kuvvetli asitlerle reaksiyonu sonucu üretilmekte ve çok küçük tane boyutlu tungsten tozları ile tungsten bazlı değişik kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır [2].

### 2.8.4. Tungstatlar

Tungstatların yapısı genel olarak metal katyonun boyutu ile belirlenmektedir. İki değerlikli büyük ( $\geq 0.1\text{ nm}$ ) katyonlu tungstatlar şelit, küçük ( $< 0.1\text{ nm}$ ) katyonlu tungstatlar volframit yapısındadır. Alkali metal ve magnezyum tungstatların dışındaki tüm tungstatların sudaki çözünürlüğü çok azdır. Önemli tungsten cevherlerinin tamamı tungstatlardan oluşmaktadır.

Sodyum tungstatın sulu çözeltileri yakıt hücrelerinde, ateşe dayanıklı giysilerde ve çeliklerde korozyon direncini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Kalsiyum tungstat, UV ışıktaki floresans özellik gösterir. Bu özelliğinden şelit yataklarının saptanmasında yararlanılmaktadır [2].

Özel tekniklerle elde edilen kristalin ince film veya nanopartikül  $CaWO_4$  lazer ve X-ışınları teknolojisinde, floresans lambalarda ve sintilasyon sayaçlarında kullanılmaktadır [2,17-20].

### 2.8.5. Politungstatlar

Tungstat iyonlarının sulu çözeltilerde polimerizasyon eğilimi Bölüm 2.7.2’de ayrıntılı şekilde anlatılmıştır. İzopolitungstatlar değişik polimerizasyon derecelerine sahiptir. Endüstriyel öneme sahip en önemli izopolitungstat, tungsten üretiminde yüksek saflıkta hammadde olarak kullanılan APT’dir.

Amonyum metatungstat, iyon değiştiricilerle veya elektrodializ ile üretilmektedir. Suda yüksek çözünürlüğe sahiptir ve katalizörlerin üretiminde kullanılmaktadır [2].

### 2.8.6. Heteropolitungstatlar

Heteropolitungstatlarda merkez anyon olarak bilinen 30’un üzerinde element vardır. Endüstriyel öneme sahip en önemli heteropolitungstat  $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ’dur. Organik pigmentlerin üretiminde, çeliklerin pasivasyonunda ve organik kimya endüstrisinde katalizör olarak kullanım alanı bulmaktadır [2].

### 2.8.7. Tungsten Bronzları

$\text{M}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) genel formülüne sahip non-stokiyometrik bileşiklere tungsten bronzu adı verilmektedir.  $\text{M}_x\text{WO}_3$  formülünde M, metal katyonu,  $\text{H}^+$  veya  $(\text{NH}_4)^+$  olmaktadır.

Bronzun niteliği yapıdaki metal miktarına bağlıdır. x’in yüksek değerlerinde metal iyonları arasındaki etkileşim, metalik bağların oluşumuna neden olmaktadır. Bronzların kararlılığı metal iyonlarının boyutu ile belirlenmektedir. İyonik yarıçap küçükse kararlılık da düşük olmaktadır. Si ve Ge gibi küçük iyonik yarıçapa sahip metal iyonları bronz oluşturmamaktadır.

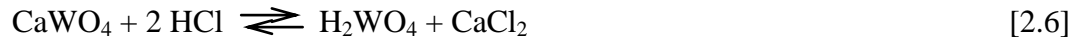
Oksijen eksikliği nedeniyle tungsten bronzları yarı iletken veya iletken özelliğe sahiptir. Tungsten bronzları, tungstatların kısmi indirgenmesi sonucu, elektrolitik indirgeme ile veya  $\text{WO}_2 - \text{WO}_3$  karışımının (katı veya eriyik karışım) metal bileşikleriyle reaksiyonu ile üretilmektedir [2,21-23].

Metal tungsten bronzları, yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Lantanyum bronzundan imal edilen elektrotlar, çözünmüş oksijenin potansiyometrik

olarak belirlenmesinde sensör olarak kullanılmaktadır. Hidrojen ve alkali metal tungsten bronzları elektrokromik güneş gözlüklerinde kullanılmaktadır [2].

## 2.9. CaWO<sub>4</sub>'İN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Şekil 2.1'de verilen tungsten tozu üretim akım şemasından da görüleceği üzere klasik proseslerde sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın çöktürülmesi önemli bir ara adımı oluşturmaktadır. Bu adımın amacı tungsten konsantrelerinin liçinden gelen alkali çözeltilerin saflaştırılmasıdır. Sentetik CaWO<sub>4</sub>, bir sonraki adımda HCl çözeltileri ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. Liç reaksiyonu



şeklinindedir ve bu denge reaksiyonu H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> oluşturacak şekilde sağ tarafın lehine gerçekleşmektedir. Meerson ve Khavskii [2.6] reaksiyonunun denge sabiti değerini 293 ve 373 K sıcaklıkları için sırasıyla 10<sup>4</sup> ve 1.5 10<sup>4</sup> olarak vermişlerdir [24].

[2.6] reaksiyonuna göre oluşan katı H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> şelit tanelerini çevrelemekte ve HCl ile teması engelleyerek reaksiyon hızını olumsuz yönde etkilemektedir. Katı H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, CaWO<sub>4</sub> tanelerini gözenekler oluşturmadan tam olarak örtüyorsa reaksiyon tamamen durmakta, gözenekler bırakacak biçimde çevreliyorsa reaksiyon difüzyon kontrolünde yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Oluşan katı haldeki H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> tabakasının olumsuz etkilerini bertaraf etmek ve reaksiyon süresini kısaltmak için değişik yöntemler denenmiştir. Bu yöntemler aşağıdaki şekilde gruplandırılmıştır:

- Küçük tane boyutlu (< 44 µm) CaWO<sub>4</sub> ile çalışılması [25,26]
- Konsantre HCl'in stokiometrik miktarının % 200 – 350 fazlasının kullanılması [27,28]
- Reaktanların temasını engelleyen ürün tabakasının dağıtılması için "ısıtılmalı küreli değirmen" içeren reaktörde çalışılması [24,29-31]
- Liç sırasında suda çözünebilen tungsten bileşiklerinin oluşturulması amacıyla tartarik asit ve fosforik asit gibi reaktiflerin kullanılması [32-36]
- Liç sırasında oluşan tungstik asitin çözümlendirilmesi amacıyla alkollü çözeltilerin kullanılması [37,38]



Bu yöntemler  $H_2WO_4$  tabakasının olumsuz etkilerini bertaraf etmekte, ancak bir takım dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Çok küçük tane boyutlu  $CaWO_4$  kullanılması, öğütme maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır. Konsantre HCl'in fazlasının kullanılması, aside dayanıklı pahalı ekipman gerektirmektedir. Isıtmalı kürelî değirmenlerin kullanılması, HCl'in aşındırıcı ve korozif etkisinin oluşmasına neden olmaktadır.

Martins ve arkadaşları, 301-373 K sıcaklık ve 1.5-3 pH aralığında çalışarak, sentetik  $CaWO_4$ 'ın HCl çözeltisinde liç reaksiyonunun kinetiğini incelemiştir. Reaksiyon sırasında metatungstatların baskın olacağı bölgede pH'ın sabit tutulması ve sıcaklığın kontrol edilmesi ile tungstik asit oluşmaksızın sentetik şelit çözünürleştirilmesinin mümkün olduğunu gösteren veriler elde etmişlerdir. Elde edilen dönüşüm verilerinin “daralan çekirdek modeline” uyduğunu ve liç reaksiyonunun kimyasal reaksiyon ve kütle transferi kontrolünde yürüdüğünü tespit etmişlerdir. Liç reaksiyonunun aktivasyon enerjisini yaklaşık  $22000 \text{ J mol}^{-1}$  olarak bulmuşlardır [10].

Xuin ve arkadaşları, karıştırmalı reaktörde şelit HCl çözeltisinde fosfat iyonu varlığında liç kinetiğini incelemiştir. Sıcaklık, tane boyutu, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve fosfat ilavesi gibi proses parametrelerinin etkilerini belirlemiştir.  $(PO_4)^{3-}$  iyonu varlığının katı  $H_2WO_4$  oluşumu yerine suda çözünebilir  $H_3PW_{12}O_{40}$  asidinin oluşumunu sağladığını saptamışlardır. Liç reaksiyonunun katı – sıvı arayüzeyinde meydana geldiğini, “daralan çekirdek modelinin” geçerli olduğunu belirtmişler ve aktivasyon enerjisini  $79000 \text{ J mol}^{-1}$  olarak hesaplamışlardır [36].

Timur, Prof. Dr. İsmail Duman'ın danışmanlığında hazırladığı yüksek lisans tez çalışmasında, Bursa – Uludağ kaynaklı şelit konsantrasyonlarının şelat yapıcı katkı HCl çözeltilerinde çözünürleştirilmesini incelemiştir. Öğütme koşulları, tane boyutu, sıcaklık, asit konsantrasyonu,  $W : (PO_4)^{3-}$  oranı ve liç süresinin çözünürlük üzerine etkisini araştırmıştır. Maksimum çözünürleştirme verimini,  $50 \mu\text{m}$ 'den daha küçük partikül boyutunda, 343 – 353 K sıcaklıkta, stokiometrik miktarın % 400 HCl fazlasında ve 12'den büyük  $W : (PO_4)^{3-}$  oranında elde etmiştir. Liç reaksiyonu sırasında katı tungstik asit yerine suda çözünebilir  $H_3PO_4 \cdot 12WO_3$  kompleks bileşiğinin oluştuğunu belirtmiştir [39].

Gürmen, Prof. Dr. İsmail Duman'ın danışmanlığında hazırladığı doktora tez çalışmasında, Bursa – Uludağ'dan temin edilen şelit konsantrelerinden şelat yapıcı katkılı HCl liçi yoluyla tungstenin çözeltiliye alınmasını, tungsten tuzunun çöktürülmesini, çöktürme parametrelerinin optimizasyonu ile saf  $WO_3$  eldesini ve  $WO_3$ 'ün  $H_2$  ile indirgenmesi sonucu mikronaltı boyutta tungsten tozunun eldesini incelemiştir [40].

Gürmen ve arkadaşları, şelit cevherinin şelat yapıcı fosfat iyonu içeren HCl çözeltilerinde çözüldürülmesini incelemiştir. Liç çözeltilisine amonyum tuzlarının ilavesi ile amonyum fosfotungstat hidratin (AFTH) çöktüğünü saptamışlar ve APT'nin yerine AFTH'ın hammadde olarak kullanıldığı yeni bir tungsten üretim yöntemi önermişlerdir [32].

Kahruman ve Yusufoglu, şelitin şelat yapıcı olarak  $H_3PO_4$  katkılı HCl çözeltilerinde çözünme kinetiğini incelemiştir. Sentetik  $CaWO_4$  ve konsantre şelitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızı, asit konsantrasyonları, sıcaklık gibi proses parametrelerini araştırmışlardır. Çalışmada çözünme reaksiyonuna ait hız bağıntısı “çekirdeklenme ve büyüme kinetiği” modelinden yararlanılarak türetilmiş ve aktivasyon enerjisi yaklaşık  $60000 \text{ J mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Çözünürleştirme çözeltilerine amonyum tuzu ilavesi ile çöktürülen AFTH'ın termal davranışı incelenmiş ve bozunma ürünlerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [33].

Martins, sentetik  $CaWO_4$ 'ın  $HNO_3$  çözeltilisinde liç reaksiyonunun kinetiğini incelemiştir. Çalışmada 303 – 363 K sıcaklık ve 1.5 – 3 pH aralığında çalışmış, sıcaklığın ve pH'ın kontrolü ile katı  $H_2WO_4$  yerine suda çözünen metatungstatlar elde etmiştir. Elde edilen veriler için “daralan çekirdek modelinin” geçerli olduğu saptanmış, liç reaksiyonunu kimyasal reaksiyon ve kütle transferinin birlikte kontrol ettiği belirlenmiştir [41].

Davey, şelit ve volframit cevherlerinden tungstenin çözeltiliye alınmasını ve tungsten içeren katı maddelerin çöktürülmesini kapsayan bir yöntem geliştirmiştir. Yöntemde şelit ve volframit cevherleri önce düşük konsantrasyondaki mineral asitlerle ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$  vb.) işleme tabi tutularak safsızlıklar uzaklaştırılmakta, sonraki adımda

organik asitler (okzalik, tartarik, asetik vb.) ilave edilerek tungsten çözeltileri alınmaktadır. Okzalik asit diğer organik asitlere nazaran daha yüksek verim sağlamaktadır. Elde edilen liç çözeltilerinin 80 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılmasıyla hidroliz sonucu tungsten içeren katı maddeler çöktürülmektedir [42].

CaWO<sub>4</sub>'ın okzalik asit ile çözünürleştirilmesine yönelik literatürde rastlanan tek kinetik çalışma Potashnikov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada karıştırma hızının, sıcaklığın ve asit konsantrasyonunun çözünme hızına etkileri araştırılmıştır. 293 – 333 K sıcaklık aralığında ve 0.064 – 0.512 mol L<sup>-1</sup> okzalik asit konsantrasyonlarında disk şeklinde hazırlanan şelit dökürülmesi suretiyle çalışılmıştır. Karıştırma hızının CaWO<sub>4</sub>'ın çözünme hızına etkisinin olmadığı, çözünme hızının okzalik asit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı bulunmuştur [43].

Hem sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın hem de konsantre şelit cevherinin okzalik asitli çözeltilerde çözüdürülmesini kapsayan bu tez çalışması, sıcaklık, asit konsantrasyonu, aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametreleri içeren hız bağıntısının türetildiği, konsantre şelit cevherinde bulunan bileşenlerin çözünme davranışlarının belirlendiği ve çözünürleştirme çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin karakterizasyonunun gerçekleştirildiği ilk çalışma olmaktadır.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

Çözünürleştirme deneylerinde hem sentetik olarak hazırlanmış saf CaWO<sub>4</sub> hem de zenginleştirilmiş konsantrasyonlu şelit cevheri kullanılmıştır.

#### 3.1. SENTETİK CaWO<sub>4</sub>'İN HAZIRLANMASI

Tungstat iyonlarını içeren sulu çözeltiye kalsiyum iyonlarını içeren sulu çözelti eklendiğinde CaWO<sub>4</sub> çökmektedir.



Sentetik CaWO<sub>4</sub> elde etmek amacıyla yüksek saflıkta Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O (Riedel de Haën) ve CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O (Merck) maddeleri kullanılmıştır. [3.1] reaksiyonuna göre stokiometrik miktarlarda Ca<sup>2+</sup> ve (WO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> iyonlarını içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır. Sürekli karıştırılan Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> çözeltisine CaCl<sub>2</sub> çözeltisi ilave edilerek CaWO<sub>4</sub> çöktürülmüştür. CaWO<sub>4</sub>'ın yüksek yoğunlukta olmasından dolayı çözelti dinlenmeye bırakılarak çökmesi sağlanmış ve daha sonra üzerindeki sıvı kısım dekante edilmiştir. Üzerine saf su eklenen çökelti iyice karıştırıldıktan sonra belirli bir süre beklenmiş ve çökeltinin beherin dibinde toplanması sağlanmıştır. Üstte kalan çözelti kısmı tekrar dekante edilmiştir. Bu şekilde çözeltilerde bulunan NaCl'ün büyük bölümünün ve reaksiyona girmemiş çok az miktardaki çözünmüş haldeki reaktanın giderilmesi sağlanmıştır.

Saf su ile karıştırma, bekletme ve dekantasyon işlemi 10 kez tekrarlanmıştır. Saf su ile karıştırılan çökelti nuçe hunisinden vakum uygulayarak süzümüştür. Hunide biriken çökelti saf su ile yıkanmıştır. Hunide toplanan CaWO<sub>4</sub> çökeltisi etüvde 105 °C sıcaklıkta 3 saat süre ile kurutulmuştur.

Sentetik olarak hazırlanan CaWO<sub>4</sub>, tanelerin irileştirilmesi amacıyla 1620 °C olan erime sıcaklığının 30 °C üzerine çıkılarak 1650 °C sıcaklıkta büyük Pt – kroze içinde eritilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Yoğun kütle haline gelen sentetik CaWO<sub>4</sub> öğütme

cihazında (Retsch RM 200) öğütülmüş ve titreşimli eleme cihazında (Endecotts Octagon 200) saf su kullanılarak yaş eleme işlemine tabi tutulmuş ve çözünürleştirme deneyleri için -250+212, -212+180, -180+150 ve -150+125  $\mu\text{m}$  boyut aralığındaki fraksiyonlar toplanmıştır. Toplanan fraksiyonlar 105 °C sıcaklıkta 10 saat süre ile etüvde kurutulmuştur.

### **3.2. KONSANTRE ŞELİT CEVHERİ**

Bursa – Uludağ yöresine ait flotasyonla zenginleştirilmiş konsantre şelit cevheri, içerdiği manyetik özelliğe sahip fazların uzaklaştırılması amacıyla manyetik ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülmüş halde temin edilen konsantre şelit cevheri yaş eleme işlemi ile sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın toplandığı fraksiyon aralıklarında biriktirilmiştir. Elde edilen fraksiyonlar 105 °C sıcaklıkta 10 saat süre ile etüvde kurutulmuştur.

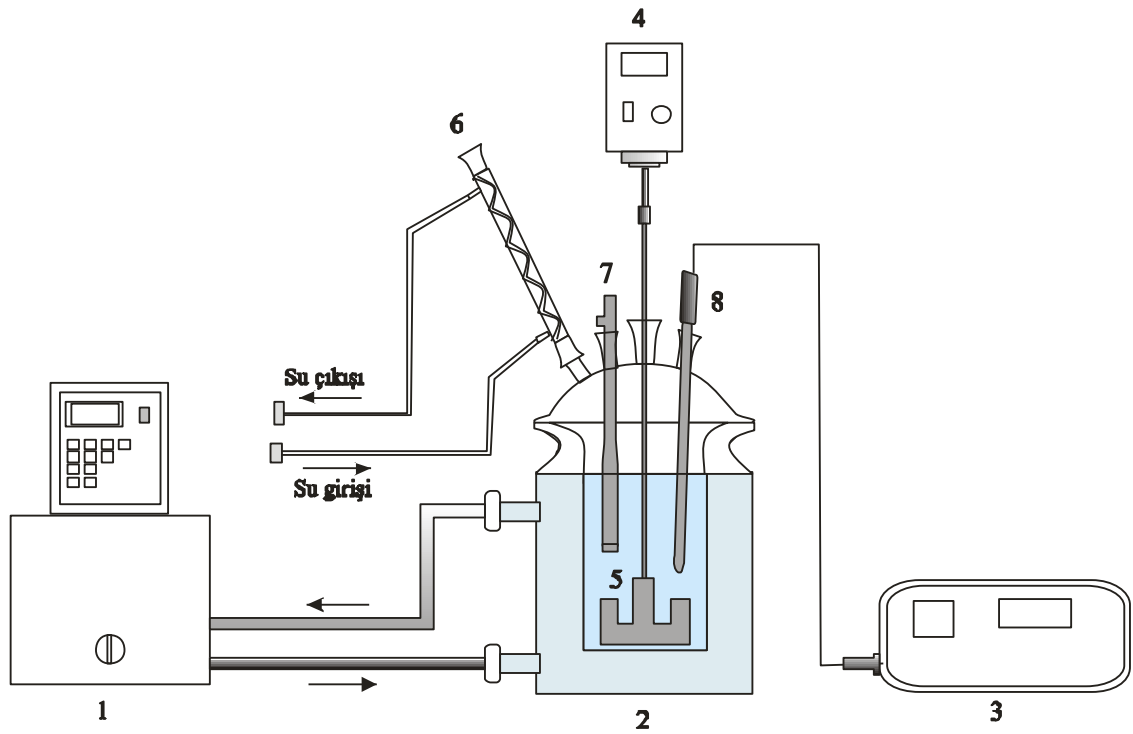
### **3.3. OKZALİK ASİT ÇÖZELTİLERİ**

Çözünürleştirme deneylerinde ticari olarak temin edilen kimyasal analiz saflığında katı haldeki susuz okzalik asitin (Fluka,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \geq \% 97$ ) saf su içerisinde çözüldürülmesiyle hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanılmıştır.

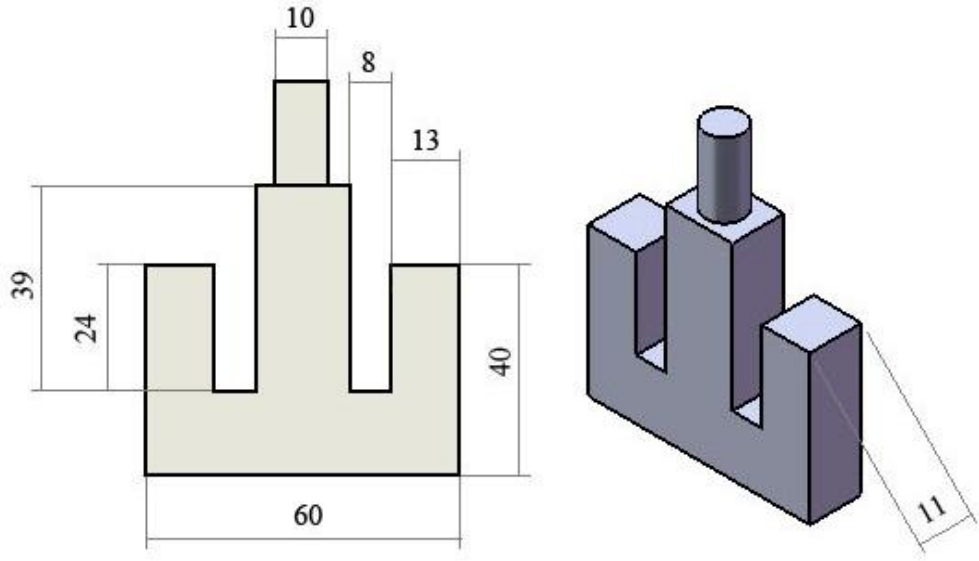
### **3.4. DENEY DÜZENEGİ**

Çözünürleştirme deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Deneylerde çift cidarlı, su ısıtmalı, 1 litre reaksiyon çözeltisi hacmine sahip borosilikat camdan imal edilmiş reaktör (HWS DN 100) kullanılmıştır. Reaktör kapak ile kapatılmış ve reaktör ile kapak arasında conta yer almıştır. Kapak 4 adet şilifli norm bağlantı boynu içermektedir. Ortadaki boyuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlara ise bullu soğutucu, sıcaklık sensörü ve numune alma aparatı yerleştirilmiştir. Soğuk su ile soğutulan bullu soğutucu yoğunlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Devir sayısını dijital olarak gösteren iki kademeli mekanik karıştırıcıya (IKA, RW 20 DZM) şekli ve boyutları Şekil 3.2'de gösterilen politetrafloroetilen (PTFE) kaplı karıştırıcı kol tutturulmuştur. Mekanik karıştırıcı ile kol arasına dinamik salmastra (HWS) monte edilmiştir. Araya bağlanan çelik spiral mekanizma mekanik karıştırıcı ile karıştırıcı kolu arasındaki gerilimleri gidermek için kullanılmıştır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı

çözeltiye daldırılan sensör (PT 100) yardımı ile sıcaklık ölçerde (HWS KS 30) sürekli olarak okunmuştur. Reaktörün ısıtılmasında kapalı devre sıcak su sirkülasyonu sağlayan termostat (Julabo MV4) kullanılmıştır. Termostat içinde bulunan sensör yardımı ile reaktör sürekli sabit sıcaklıkta tutularak izoterm çalışma koşulları sağlanmıştır. Paslanmaz çelikten imal edilmiş mekanik karıştırıcı kolunun PTFE kaplaması Polikim firmasına, özel olarak dizayn edilmiş berrak (çökelti içermeyen) çözelti alma aparatı ise Bilcam firmasına yaptırılmıştır. Çözelti alma aparatı sayesinde numune alma sırasında katı kaybı önlenmiştir.



Şekil 3.1. Çözünürleştirme deney düzeneği (1-termostat, 2-reaktör, 3-sıcaklık ölçer, 4-mekanik karıştırıcı, 5-PTFE kaplı karıştırıcı kolu, 6-bullu soğutucu, 7-numune alma aparatı, 8-sıcaklık sensörü)



Şekil 3.2. Karıştırıcı kolunun şekli ve boyutları (mm)

### 3.5. OKZALİK ASİT ÇÖZELTİLERİNİN KANTİTATİF ANALİZİ

Çözünürleştirme deneylerinde reaktif olarak kullanılan asit çözeltilerindeki okzalik asitin molar konsantrasyonu volumetrik analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Çözünürleştirme deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan ve okzalik asiti değişik konsantrasyonlarda içeren asit çözeltileri metil oranj indikatörlüğünde ayarlı 0.1 N NaOH çözeltisi (Merck, titrisol) ile titre edilmiştir. 0.1 N NaOH çözeltisinin sarfiyat miktarından çözeltide bulunan okzalik asit miktarı saptanmıştır. Çözeltiler ayrıca % 5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi (Merck) kullanılarak 55 – 60 °C sıcaklıkta ayarlı 0.1 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi (Merck) ile titre edilmiş ve KMnO<sub>4</sub> çözeltisinin sarfiyat miktarından çözeltide bulunan okzalik asit miktarı saptanmıştır.

### 3.6. CaWO<sub>4</sub>'İN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİSİNİN VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ

Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ün H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içeren çözeltilerdeki çözünürleştirme reaksiyonunun stokiometrisinin belirlenmesi amacıyla CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 0.5, 1, 1.5 ve 2 (molce) oranları, 313 K sıcaklık, 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızı, 10 saat süre ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde çözünürleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde çok küçük tane boyutlu ( $< 38 \mu\text{m}$ ) 20 g sentetik  $\text{CaWO}_4$  ve 1 L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi kullanılmıştır. Deney sonunda katı ve sıvı fazların karışımından oluşan reaksiyon ürünleri süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Bu deneyler sonucu elde edilen çözünürleştirme çözeltilerinin ICP-OES cihazında yapılan kantitatif elementel analizi ile çözeltide kalsiyum elementinin bulunduğu belirlenmiştir. Bunun üzerine değişik mol oranı ile yapılan deneylerde elde edilen çözeltiler eşit hacimli iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısım çözeltiler  $4.7 \text{ meq g}^{-1}$  kapasiteli Amberlyst – 15 (Sigma Aldrich) iyon değiştiriciden geçirilmiştir. İkinci kısım çözeltiler ise iyon değiştiriciden geçirilmemiştir. Bu şekilde iyon değiştiriciden geçirilen ve geçirilmeyen çözeltiler ayrı beherlere alınmış ve  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki su banyosunda mevcut su buharlaştırılmıştır. Elde edilen ürünler etüvde  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 3 gün süre ile tutularak tamamen kurumaları sağlanmıştır.

### **3.7. SENTETİK $\text{CaWO}_4$ 'IN VE KONSANTRE ŞELİT CEVHERİNİN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ**

Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın ve konsantre şelit cevherinin  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözeltilerdeki çözünme reaksiyonunun kinetiğinin belirlenmesi amacıyla 1 L 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltileri kullanılarak 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda ve  $500 \text{ dakika}^{-1}$  karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyleerde 3 g sentetik  $\text{CaWO}_4$  ve 4.5 g konsantre şelit cevheri kullanılmıştır.

Sırlı seramik kayıkçık içine tartılan numune, reaktif çözelti arzu edilen sabit deney sıcaklığına geldiğinde, çözelti içine cam reaktörün şilifli kapağı açılarak bir defada boşaltılmıştır. Belirli sürelerde reaksiyon hacminden çekilen çözelti hacmi kadar reaktif asit çözeltisi ilave edilerek deneylerde sıvı hacminin ve asit konsantrasyonunun yaklaşık olarak sabit kalması sağlanmıştır.

Belirli sürelerde reaksiyon ortamından çekilen çözeltilerde çözünmüş halde bulunan elementler ICP-OES cihazında kantitatif olarak belirlenmiştir.



Sentetik olarak hazırlanan  $\text{CaWO}_4$  ve konsantre şelit cevheri ile gerçekleştirilen çözünürleştirme deneyleri tamamlandıktan sonra katı liç artıkları, çözünürleştirme çözeltilerinin Gooch krozesinden süzülmesi ile ayrılmıştır. Elde edilen katı liç artıkları etüvde  $105^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 3 saat süre ile kurutulmuştur.

### **3.8. $\text{CaWO}_4$ 'İN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİK ORANDA REAKTAN KULLANILDIĞINDAKİ DAVRANIŞI**

$\text{CaWO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ile verdiği kimyasal reaksiyonun stokiometrisinin ve prosesin sanayide uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla büyük miktarda ve çok küçük tane boyutlu ( $< 38 \mu\text{m}$ ) sentetik  $\text{CaWO}_4$  kullanılarak Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde  $\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:2$  (molce) olacak şekilde, 0.5 M konsantrasyonunda 1 L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi ile 328 K sıcaklıkta  $500 \text{ dakika}^{-1}$  karıştırma hızında 10 saat süreyle çözünürleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde reaksiyon hacminden 250  $\mu\text{L}$  çözelti çekilerek 1000 mL'ye seyreltilmiş ve çözeltiliye geçen elementlerin kantitatif analizi ICP – OES cihazında gerçekleştirilmiştir.

$\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:2$  (molce) olarak gerçekleştirilen çözünürleştirme deneyi tamamlandıktan sonra çözünürleştirme çözeltisi – katı liç artığı karışımı nuçe hunisinden süzölmüş ve liç artığı çözeltiliden ayrılmıştır. Elde edilen liç artığı etüvde  $105^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulmuştur.

### **3.9. LİÇ ARTIKLARINDAKİ TUNGSTİK ASİTLERİN KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZİ**

Liç artıkları % 10'luk  $\text{NH}_3$  (Merck) çözeltilisinde sıcakta çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuştur.  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile çözünürleştirmenin amacı liç artığında bulunabilecek tungstik asitlerin ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) çözünürleştirilmesidir. Bu işlem sonrası elde edilen çözelti – çökelti karışımı süzölmüştür. Çözeltide çözünmüş halde bulunan elementler ICP-OES cihazında kantitatif olarak belirlenmiştir.

### **3.10. LIÇ ÇÖZELTİLERİNDEKİ ELEMENTLERİN KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZİ**

Liç çözeltilerinde çözünmüş halde bulunan elementlerin kantitatif analizi ICP – OES (Spectro Ciros Vision) cihazında gerçekleştirilmiştir. ICP – OES cihazı, çözeltide bulunan element konsantrasyonlarını ppm ve ppb mertebesinde ölçebilmiş ve aynı anda birçok elementin analizine olanak sağlamıştır. Analizlerin gerçekleştirildiği ICP – OES cihazında dikey plazma kullanılmış, taşıyıcı, soğutucu ve plazma gazı olarak kullanılan Ar gazının debisi çalışma sırasında 25 L dakika<sup>-1</sup> olacak şekilde ayarlanmıştır. Analizi yapılacak numune çözeltisi bir peristaltik pompa yardımı ile sisteme beslenmiş ve emisyonun gerçekleştiği dalga boylarında kantitatif elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Çözeltide bulunan elementleri belirli miktarlarda içeren standart çözeltiler analiz edilmiş ve elde edilen değerlerle kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.

### **3.11. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) – ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ**

Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın, konsantre şelit cevherinin ve bu numunelerle gerçekleştirilen çözümlendirme deneyleri sonrası elde edilen liç artıklarının görüntü analizi SEM cihazı (Jeol JSM 5600) ile gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerin yarı-kantitatif elementel analizi ise EDS cihazında (iXRF 500) yapılmıştır.

### **3.12. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ**

Manyetik ayırma işlemi ile zenginleştirilen konsantre şelit cevherinin kantitatif elementel analizi XRF (Panalytical Axios-Minerals) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.13. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ**

Sentetik olarak hazırlanan CaWO<sub>4</sub>'ın, konsantre şelit cevherinin, çözümlendirme deneyleri sonucu elde edilen liç artıklarının ve liç reaksiyonu stokiometrisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde oluşan çözümlendirme çözeltilerinin suyunun buharlaştırılması ile elde edilen katı haldeki maddelerin XRD analizleri

Rigaku D/Max-2200 marka X-ışını difraksiyon cihazında Cu - K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056$  °A) monokromatik ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.14. TERMOGRAVİMETRİK - DİFERANSİYEL TERMAL – KÜTLE SPEKTROMETRESİ (TGA-DTA-MS) ANALİZLERİ**

Çözünürleştirme reaksiyonu stokiometrisini açıklığa kavuşturmak ve madde karakterizasyonu amacıyla yapılan deneylerden elde edilen çözünürleştirme çözeltilerinin suyunun buharlaştırılması ile elde edilen katı haldeki maddeler ile liç artıklarının sıcaklığın etkisiyle bozunma davranışlarının belirlenmesi amacıyla termal analizler yapılmıştır. Eş zamanlı TGA ve DTA analizleri TA SDT Q600 marka cihazda kuru hava ve Ar gazı atmosferlerinde 5 °C dakika<sup>-1</sup> ısıtma hızında ve 100 mL dakika<sup>-1</sup> gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir. DTA analizlerinde referans olarak boş alümina kroze kullanılmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte numunelerde meydana gelen bozunmalara ait ısı etkilerini DTA diyagramları yardımı ile yorumlamak mümkün olmuştur. TGA analizleri sonucu elde edilen termogramlar, numunelerde sıcaklık artışı ile meydana gelen bozunmalara tekabül eden ağırlık azalmalarını göstermiş ve oluşan reaksiyonların yorumlanmasına önemli katkılar sağlamıştır. TGA – DTA analizleri sırasında numunelerde meydana gelen bozunmalar sonucu açığa çıkan gazların analizi ise MS cihazında (Pfeiffer Thermostar GSD 301 T3) gerçekleştirilmiştir. Eş zamanlı TGA-DTA-MS analizleri ile numunelerde sıcaklığın artışıyla meydana gelen dönüşümler ile bu dönüşümlerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ve bozunma sırasında açığa çıkan gazlar kantitatif olarak saptanmıştır.

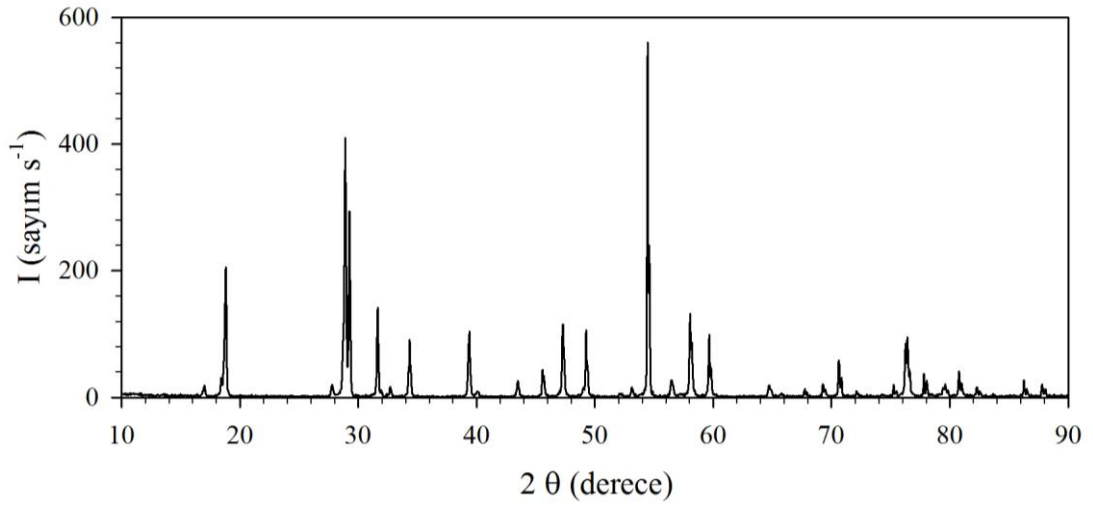
### **3.15. FOURIER-TRANSFORM INFRARED (FT-IR) ANALİZLERİ**

Liç reaksiyonu stokiometrisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen liç deneylerinde oluşan çözünürleştirme çözeltilerinin suyunun buharlaştırılması ile elde edilen katı haldeki maddeler ile bu deneylerde elde edilen liç artıklarının FT-IR analizleri ATI Unicam Mattson 1000 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Numuneler KBr ile karıştırılarak tabletler hazırlanmıştır. FT-IR analizleri numunelerde mevcut bağ yapılarının aydınlatılmasında önemli bulgular sağlamıştır.

## 4. BULGULAR

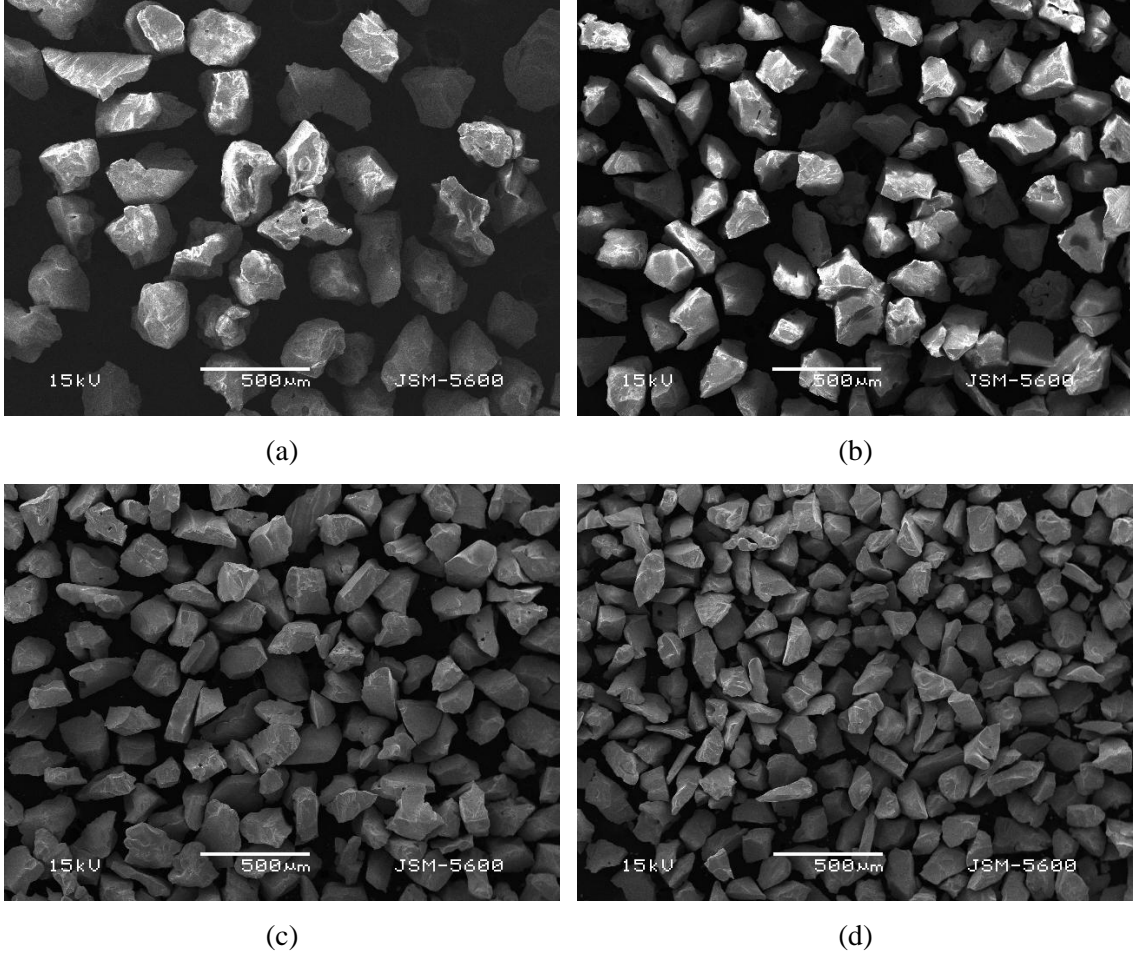
### 4.1. SENTETİK CaWO<sub>4</sub>

Bölüm 3.1’de belirtilen biçimde sentetik olarak hazırlanan CaWO<sub>4</sub> numunesinin XRD diyagramı sadece CaWO<sub>4</sub> maddesine ait pikleri (PDF 72-0257) içermektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın XRD diyagramı  
(Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-Kα, λ=1.54056 °Å)

Gerçekleştirilen ön deneylerle -250+212, -212+180, -180+150, -150+125 µm tane boyutlarında numune kullanılmasıyla çözünürleştirme reaksiyonunun kinetik açıdan kontrol edilebilir olduğu saptanmıştır. Yaş eleme işlemi ile 4 farklı tane boyut aralığında toplanan numunelerin arzu edilen tane boyutlarında olduğu SEM fotoğraflarından saptanmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın SEM fotoğrafları  
(Tane boyut aralığı: a: -250+212, b: -212+180, c:-180+150, d: -150+125 µm)

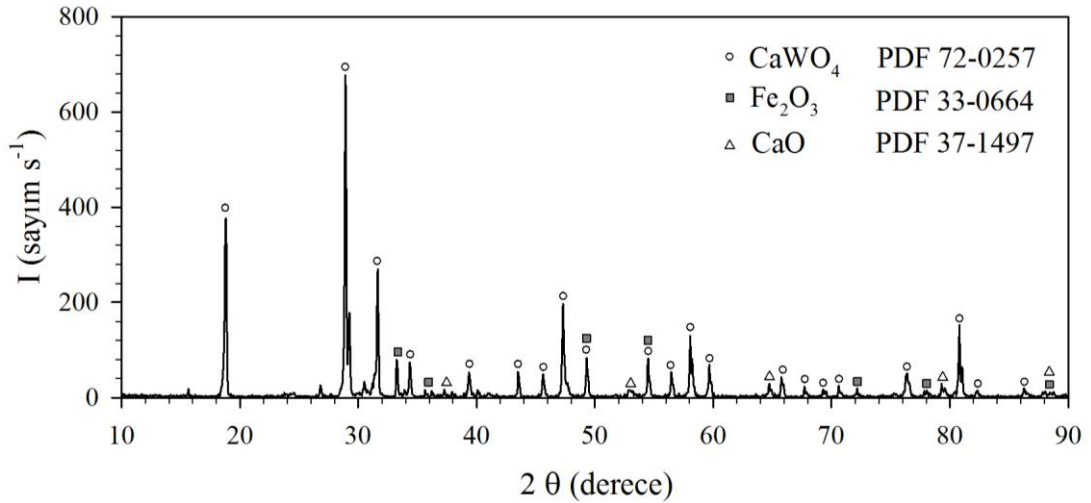
#### 4.2. KONSANTRE ŞELİT CEVHERİ

Konsantre şelit cevherinin XRF cihazında (Panalytical Axios-Minerals) gerçekleştirilen kantitatif analiz sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir. XRF analiz sonuçlarından konsantre şelit cevherinin  $\text{CaWO}_4$  içeriğinin ağırlıkça % 69.66 olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.1. Konsantre şelit cevherinin ağırlıkça bileşimi

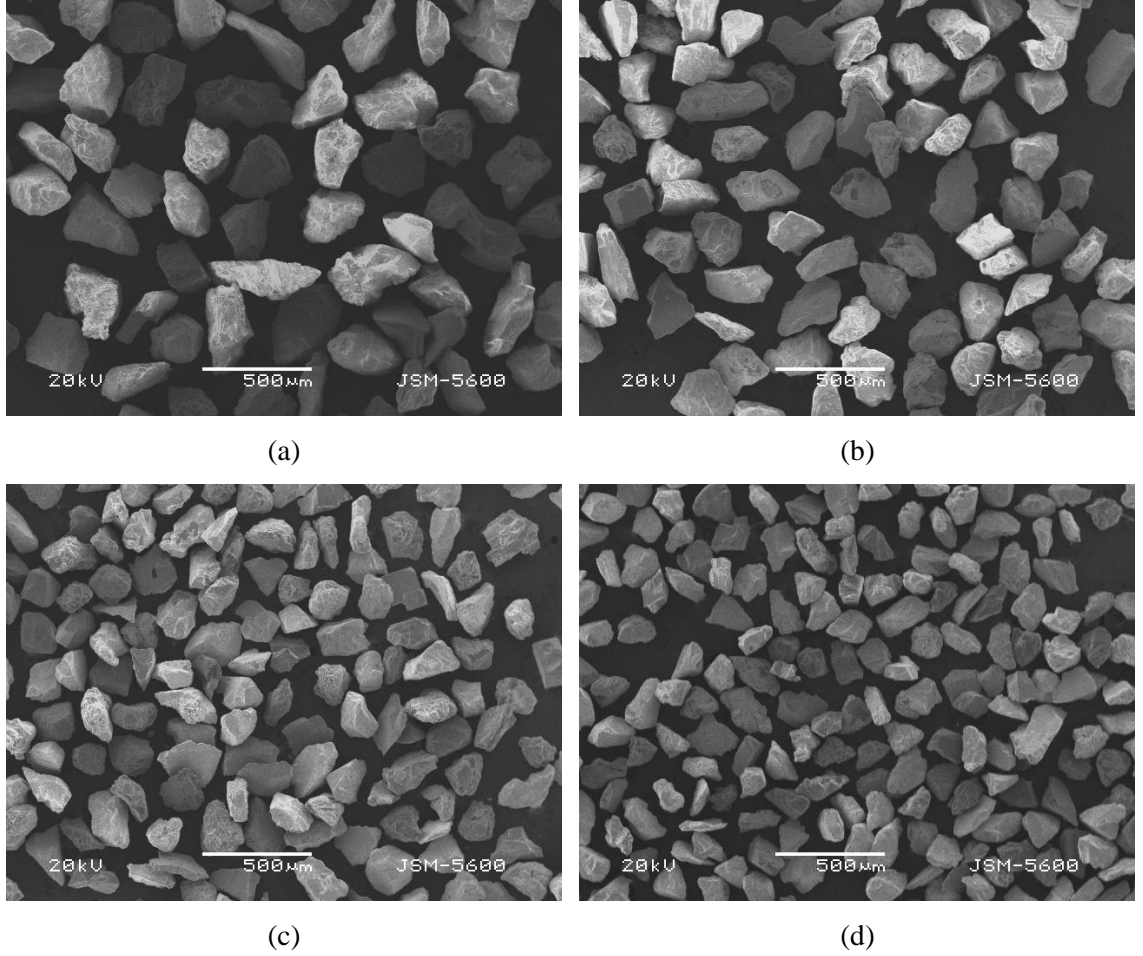
Bileşik	Bileşim (Ağırlıkça %)
WO <sub>3</sub>	56.09
CaO	16.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.75
SiO <sub>2</sub>	5.51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.67
MnO	1.33
SO <sub>3</sub>	0.54
ZnO	0.52
MgO	0.5
MoO <sub>3</sub>	0.18
BaO	0.16
K <sub>2</sub> O	0.096
TiO <sub>2</sub>	0.084
SrO	0.02

Konsantre şelit cevherinin XRD diyagramı Şekil 4.3’de verilmiştir. XRD diyagramında mevcut piklerin CaWO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO’ye ait olduğu saptanmıştır. XRD ve XRF analiz sonuçlarının birbiri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Konsantre şelit cevherinin XRD diyagramı  
(Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-Kα, λ=1.54056 Å)

Yaş eleme işlemi ile sentetik CaWO<sub>4</sub>’ın toplandığı fraksiyon aralıklarında biriktirilen konsantre şelit cevherinin arzu edilen tane boyutlarında olduğu SEM fotoğraflarından saptanmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Konsantre şelit cevherinin SEM fotoğrafları  
(Tane boyut aralığı: a: -250+212, b: -212+180, c: -180+150, d: -150+125 µm)

### 4.3. $\text{CaWO}_4$ 'IN $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİSİNİN VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ

Bölüm 3.6'da anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen liç artıklarının, iyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltileri ile iyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.2 – 4.4'de; XRD diyagramları Şekil 4.5 – 4.7'de; FT-IR diyagramları Şekil 4.8 – 4.10'da ve kuru hava ile Ar ortamında elde edilen TGA-DTA-MS diyagramları Şekil 4.11 – 4.16'da gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Liç artıklarının bileşimleri  
(Liç deney koşulları:  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

$\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol : mol)	$\text{CaWO}_4$ (mmol)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{WO}_4$ (mmol)
1 : 0.5	53.46	16.02	0.66
1 : 1	37.31	30.47	1.56
1 : 1.5	22.54	44.29	2.09
1 : 2	12.15	55.13	2.7

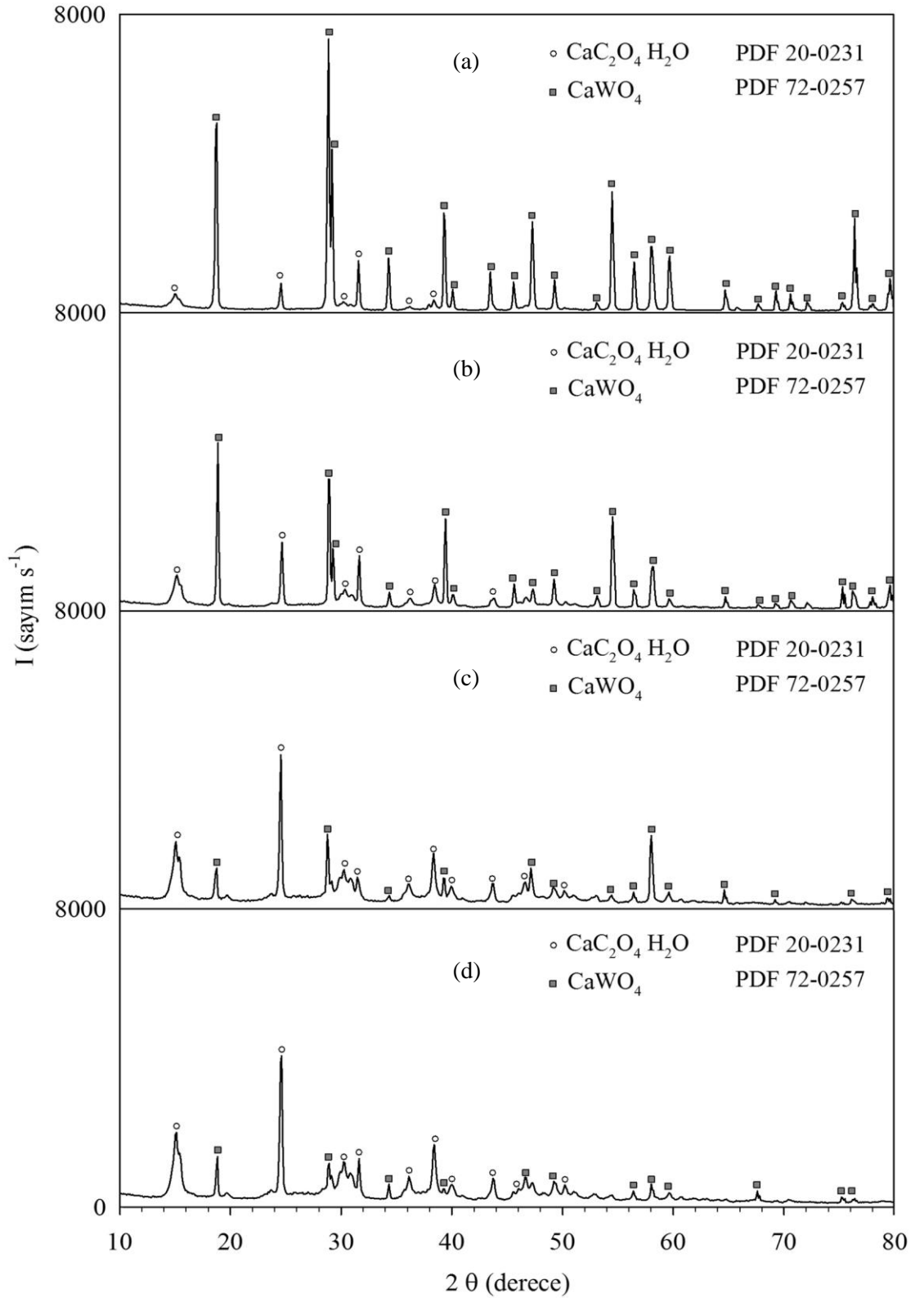
Tablo 4.3. İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı ürünlerin bileşimleri  
(Liç deney koşulları:  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

$\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol : mol)	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{WO}_4$ (mmol)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mmol)
1 : 0.5	15.36	-	18.72
1 : 1	30.61	1.7	37.31
1 : 1.5	44.85	2.65	57.28
1 : 2	54.63	2.2	81.63

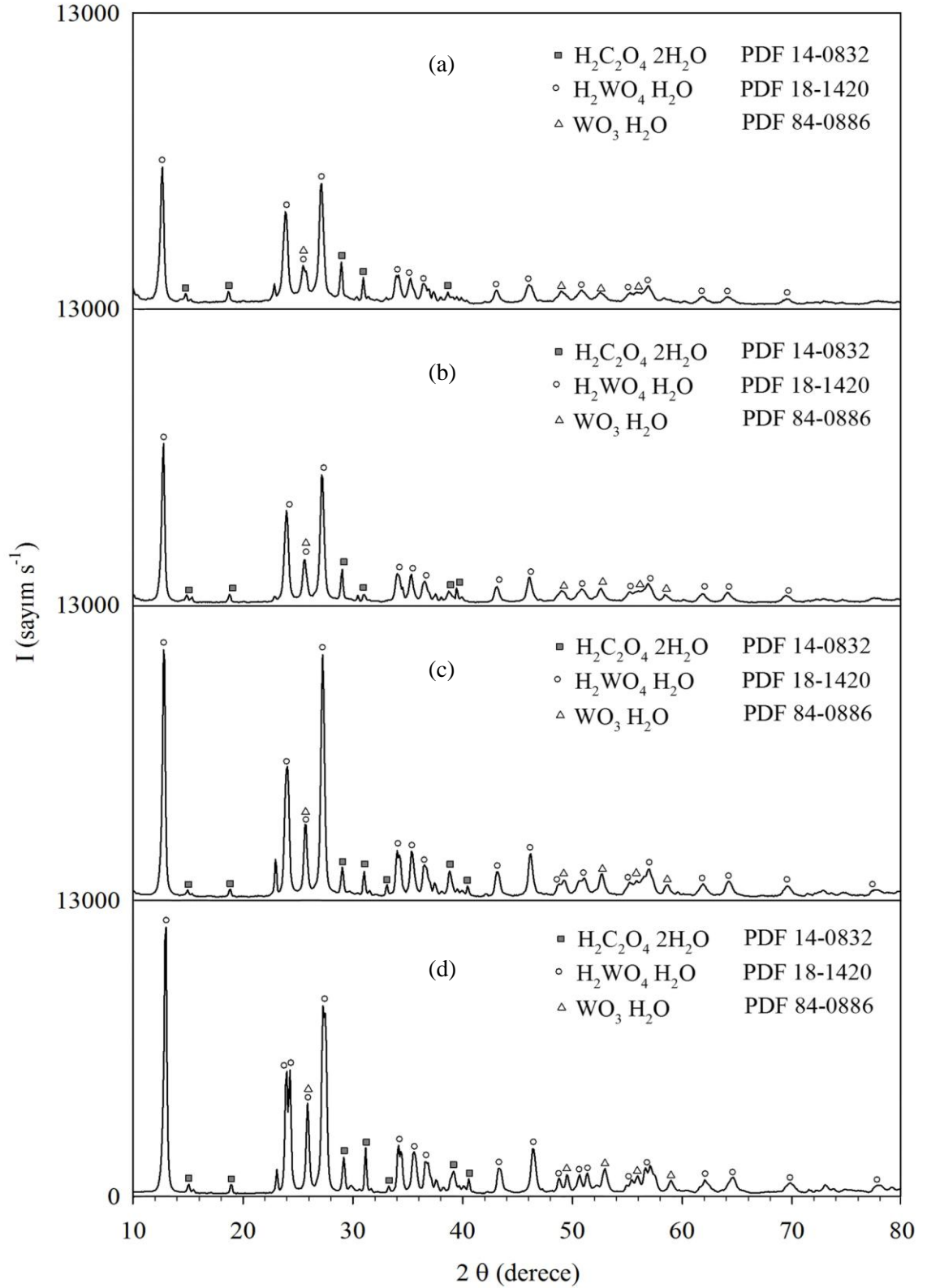
Tablo 4.4. İyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı ürünlerin bileşimleri  
(Liç deney koşulları:  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu:  $< 38 \mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

$\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol : mol)	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{WO}_4$ (mmol)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mmol)
1 : 0.5	15.36	-	18.72
1 : 1	30.61	-	39.01
1 : 1.5	44.85	-	59.93
1 : 2	54.63	-	83.83

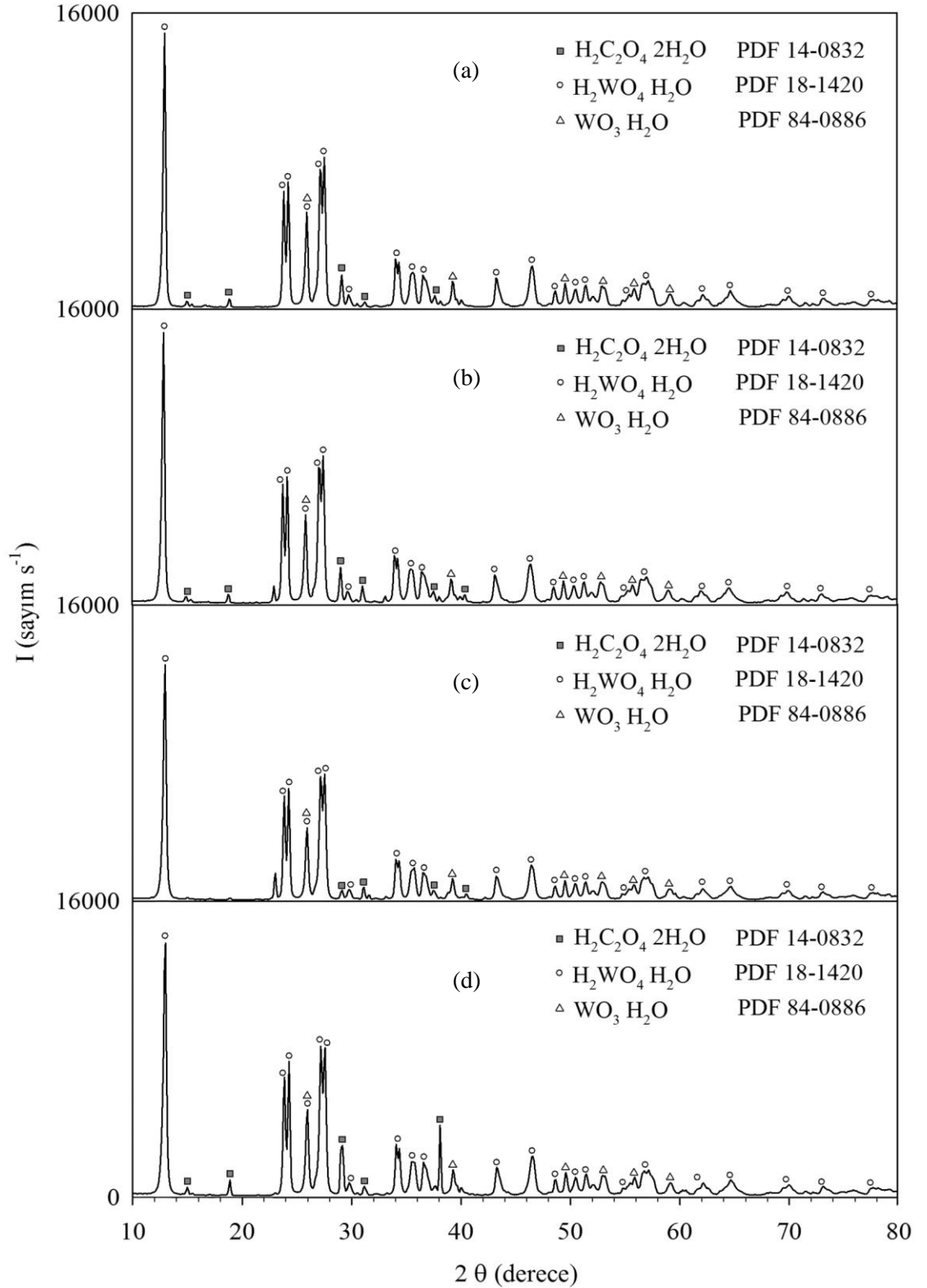




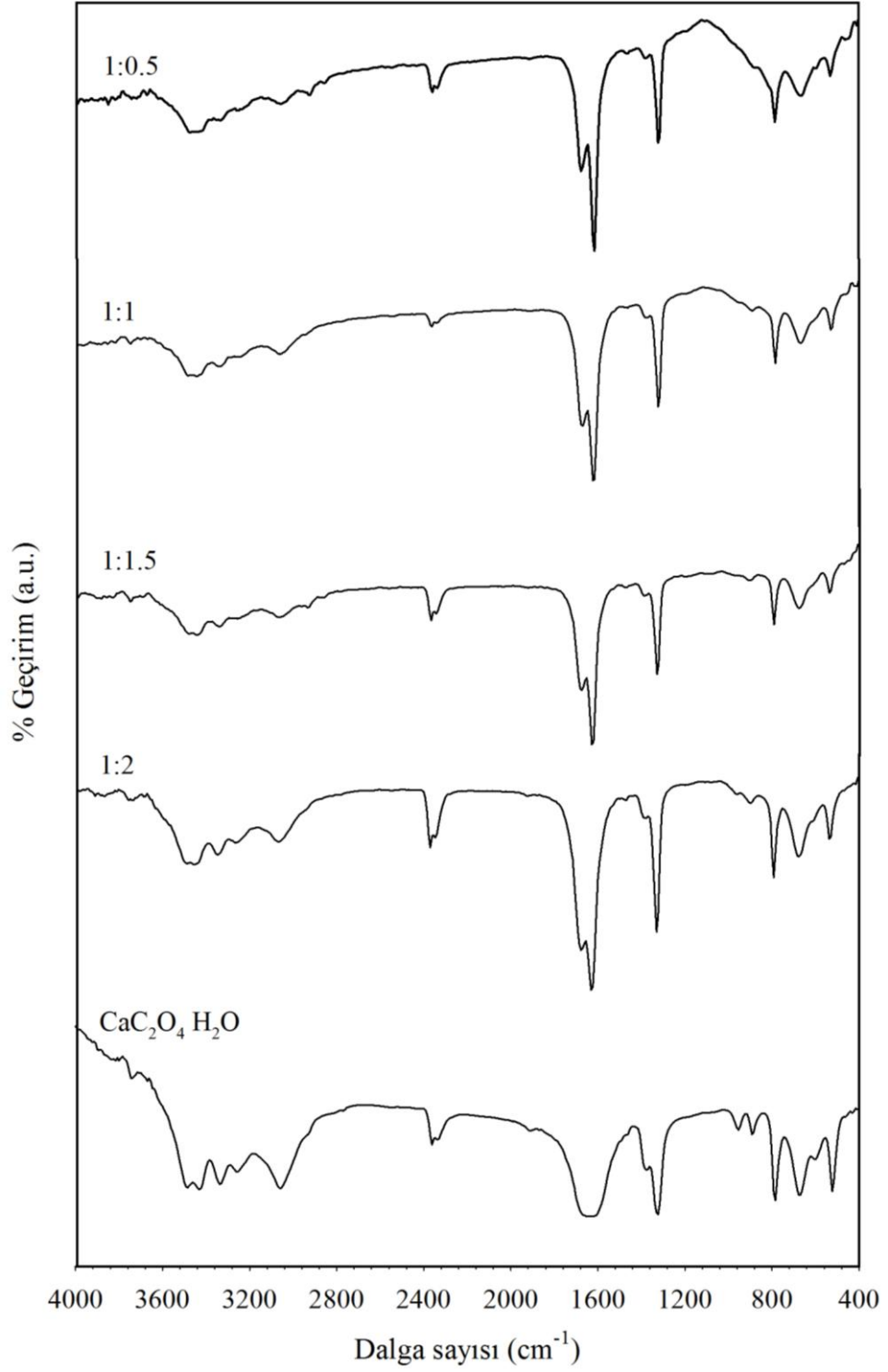
Şekil 4.5. Katı liç artıklarının XRD diyagramları  
 (Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056$  Å)  
 (Liç deney koşulları:  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38  $\mu\text{m}$ ,  
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat,  
 $\text{CaWO}_4$  :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (molce): a- 1:0.5, b- 1:1, c- 1:1.5, d- 1:2)



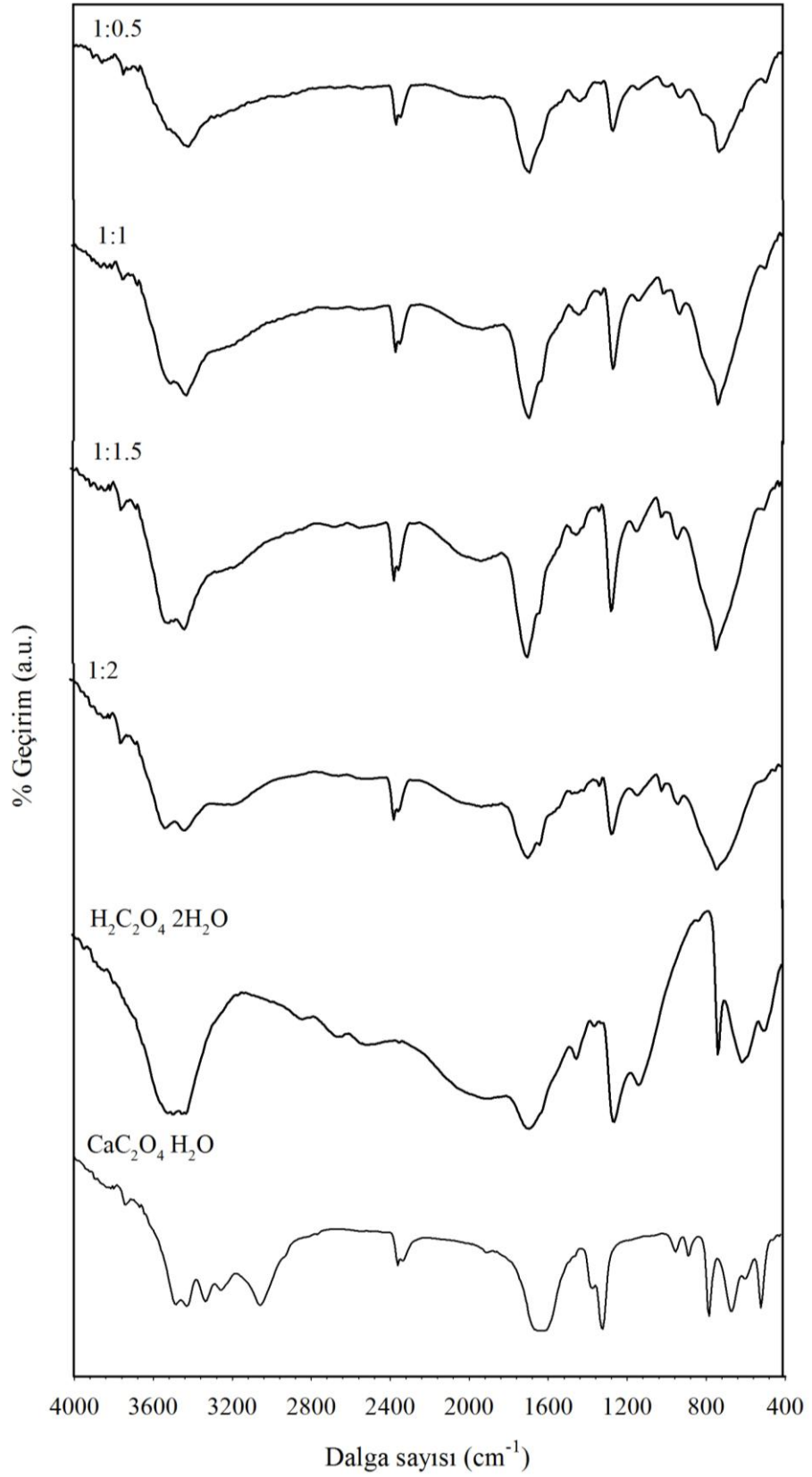
Şekil 4.6. İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin XRD diyagramları  
(Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056$  Å)  
(Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38  $\mu\text{m}$ ,  
H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> özeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat,  
CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (molce): a- 1:0.5, b- 1:1, c- 1:1.5, d- 1:2)



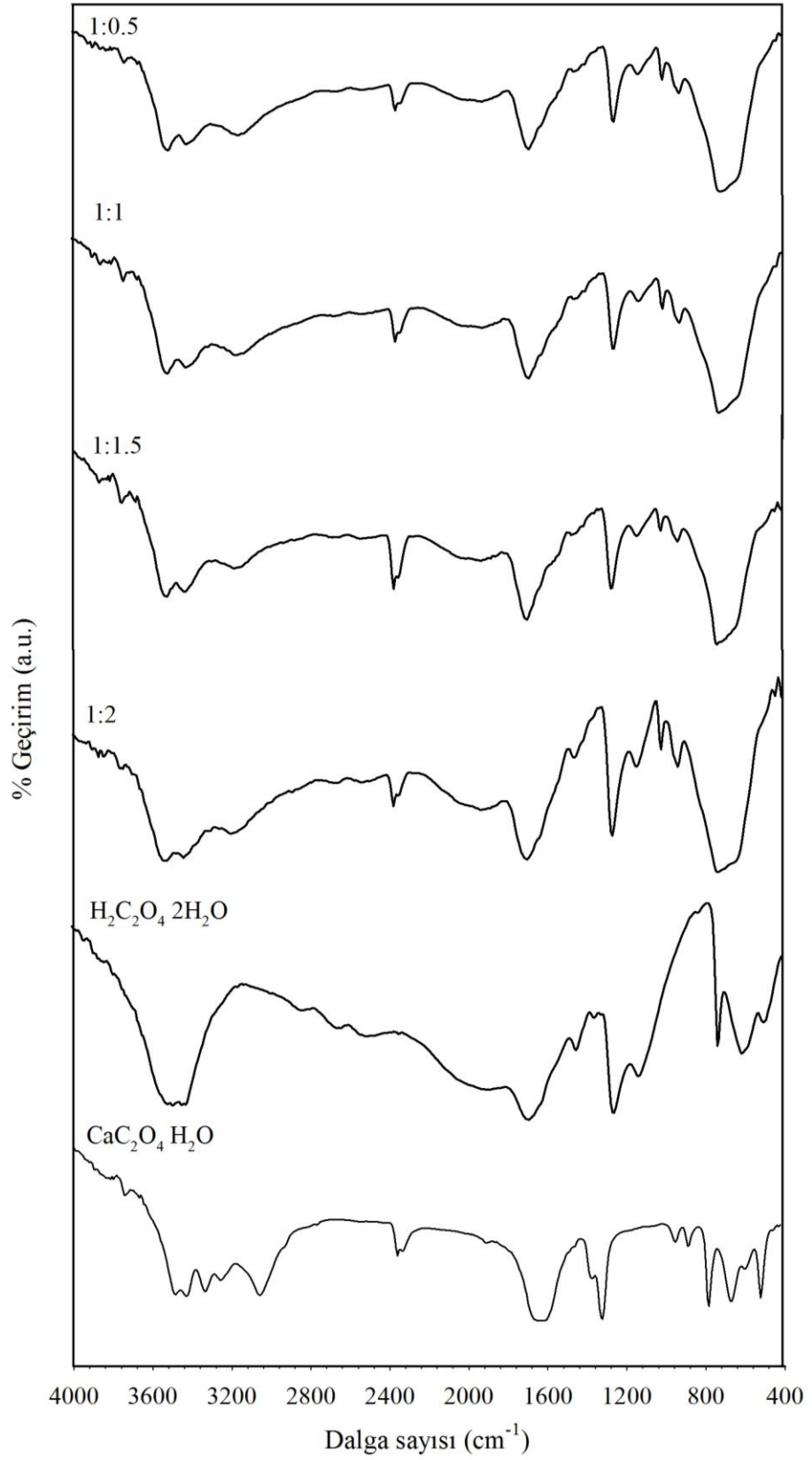
Şekil 4.7. İyon değıştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin XRD diyagramları  
(Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056$  Å)  
(Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38  $\mu\text{m}$ ,  
H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat,  
CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (molce): a- 1:0.5, b- 1:1, c- 1:1.5, d- 1:2)



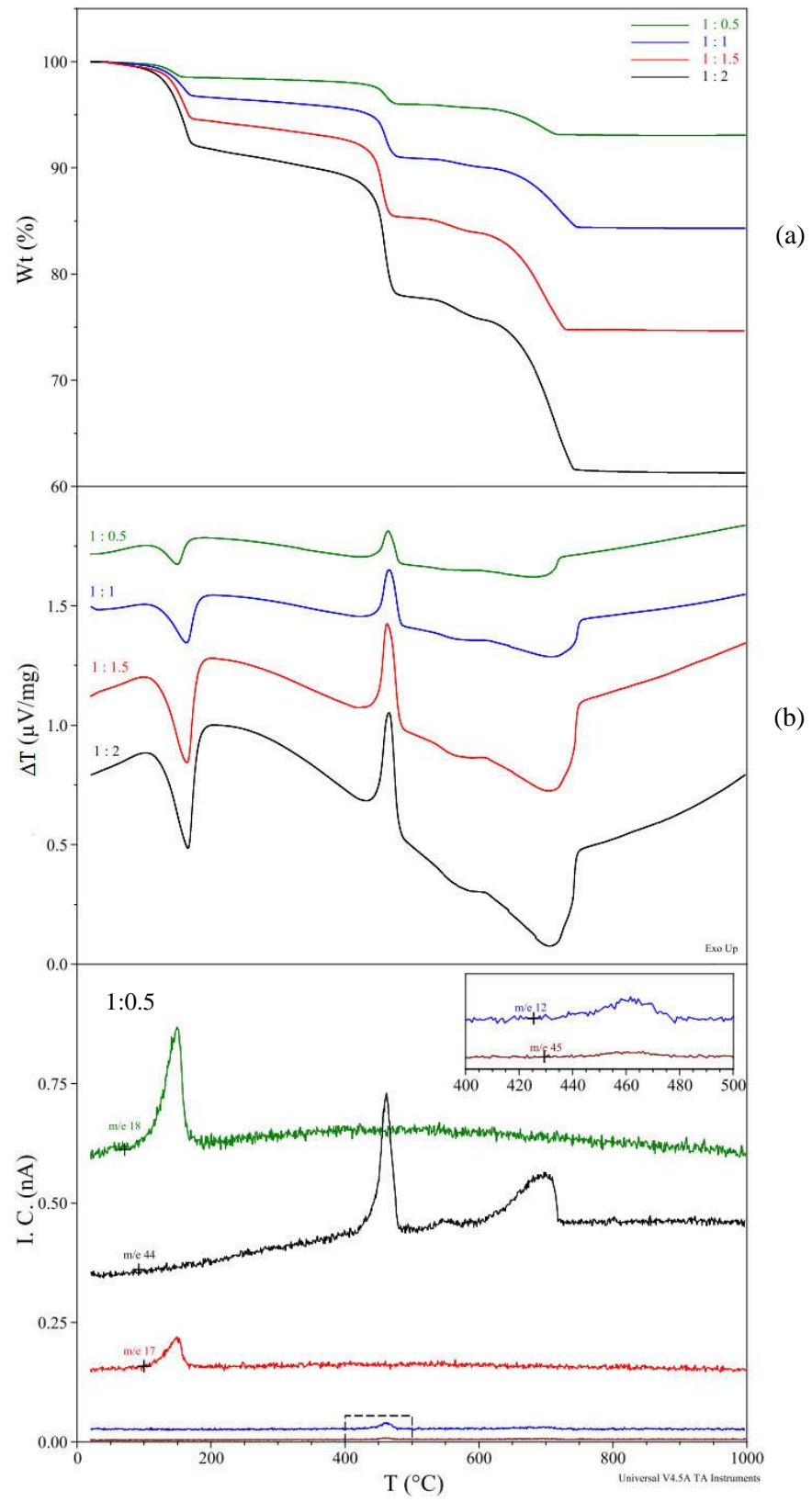
Şekil 4.8. Katı liç artıklarının ve CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O maddesinin FT-IR diyagramları  
(Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L,  
sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

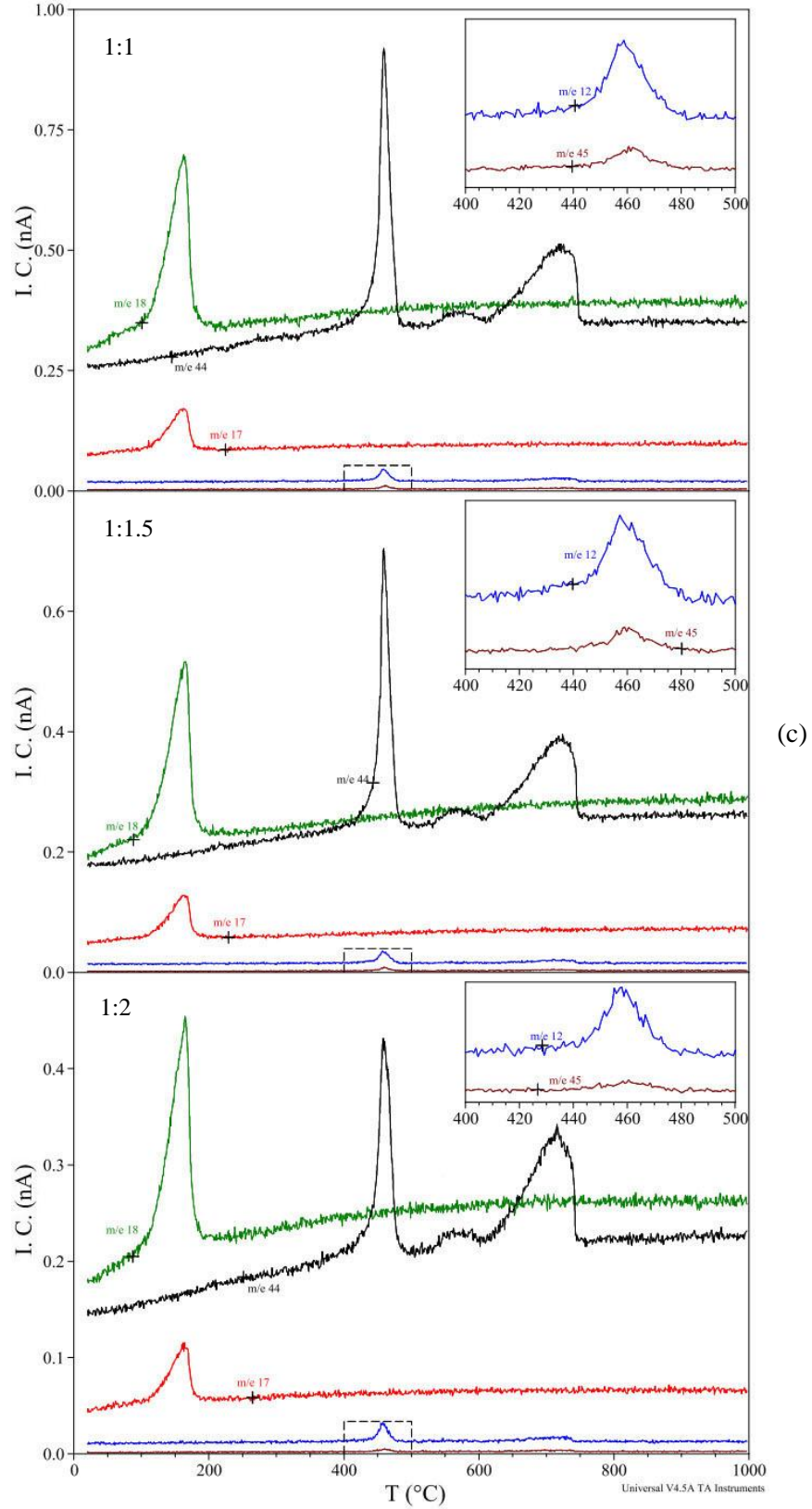


Şekil 4.9. İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç ozeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O ve CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O maddelerinin FT-IR diyagramları (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ozeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)



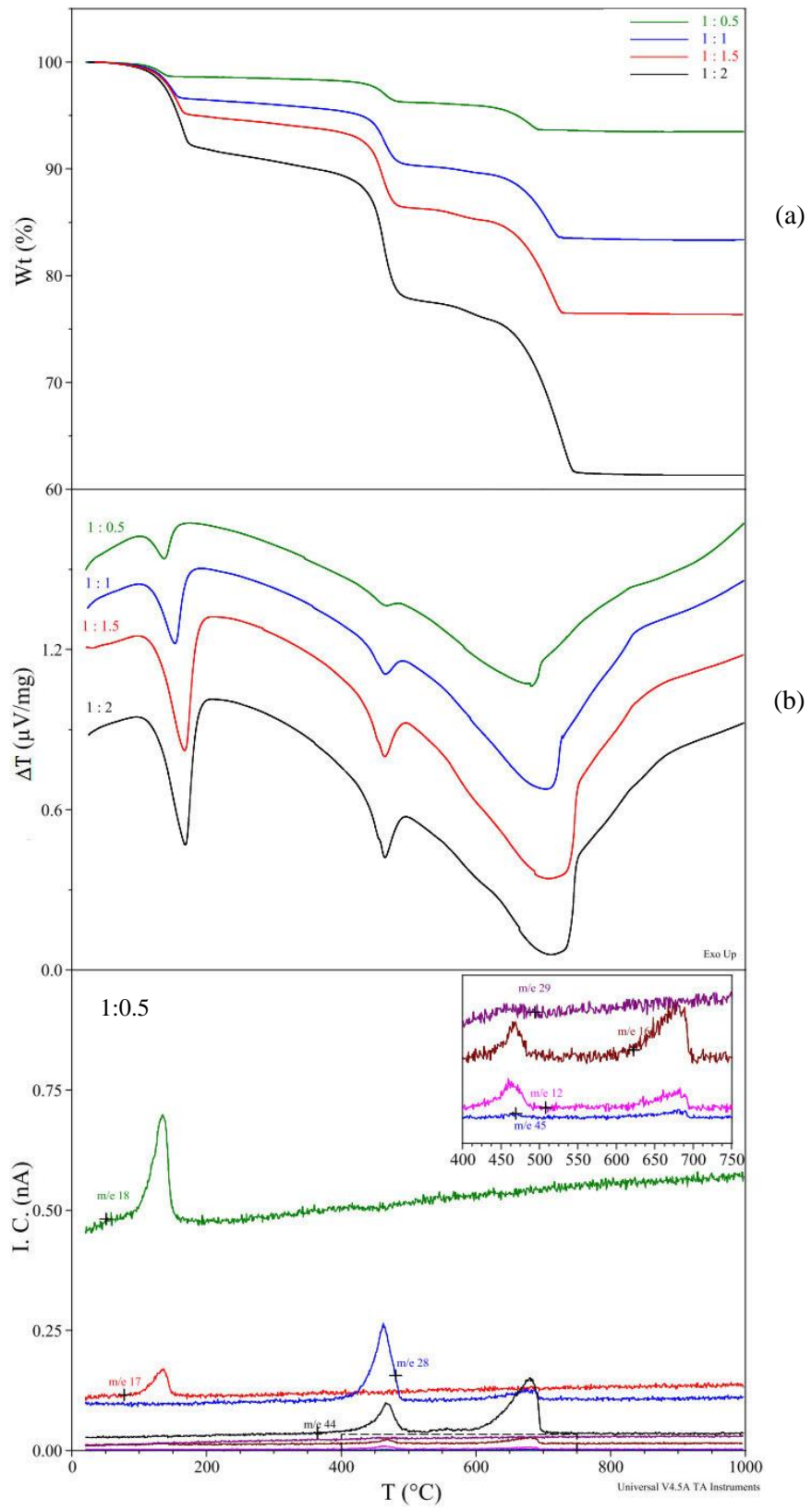
Şekil 4.10. İyon değiştiriciden geçirilmiş liç zeltelerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O ve CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O maddelerinin FT-IR diyagramları (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

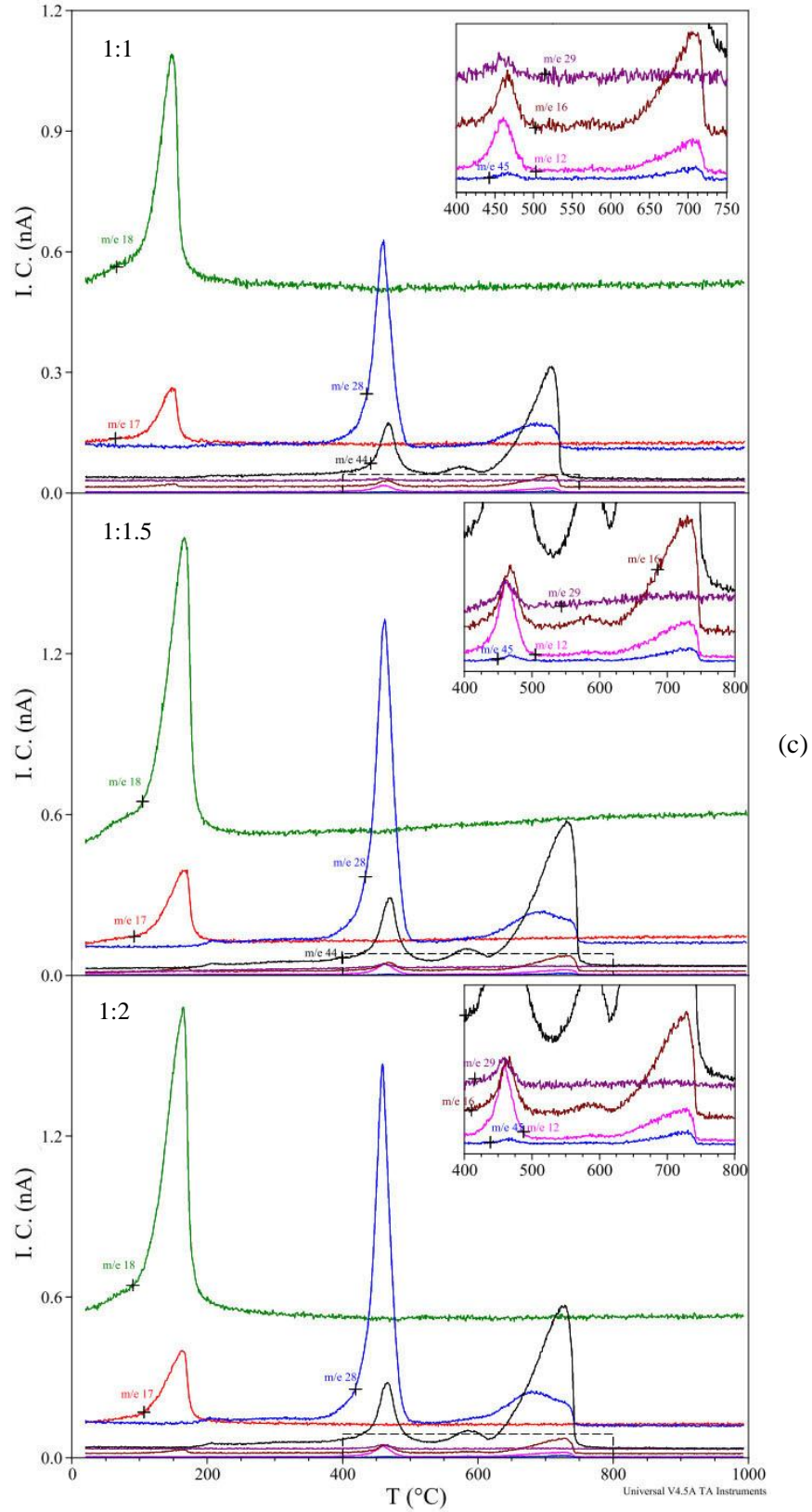




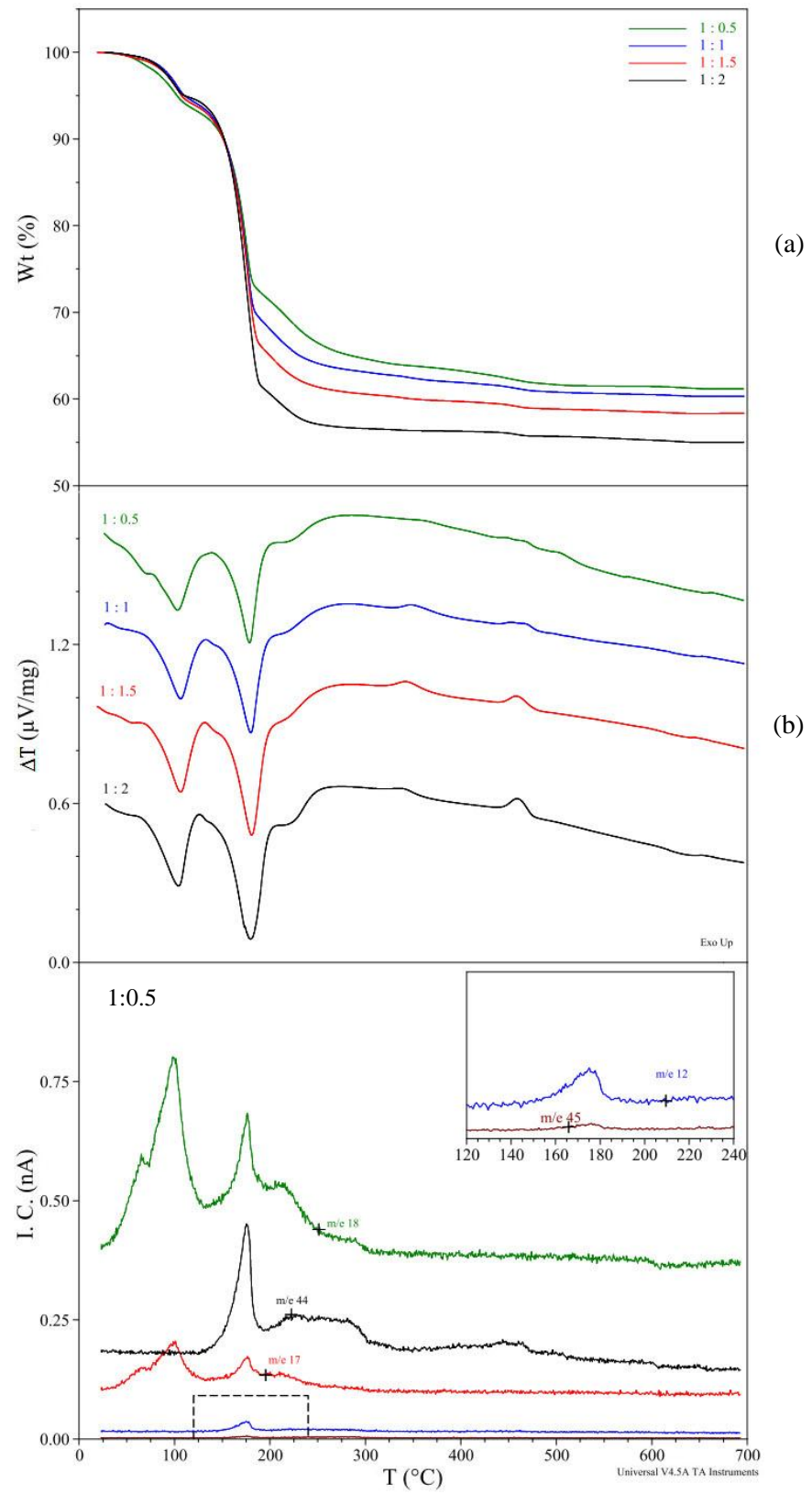
Şekil 4.11. Katı liç artıklarının kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları  
 (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı: 5 °C dakika<sup>-1</sup>, gaz akış hızı: 100 mL dakika<sup>-1</sup>)  
 (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

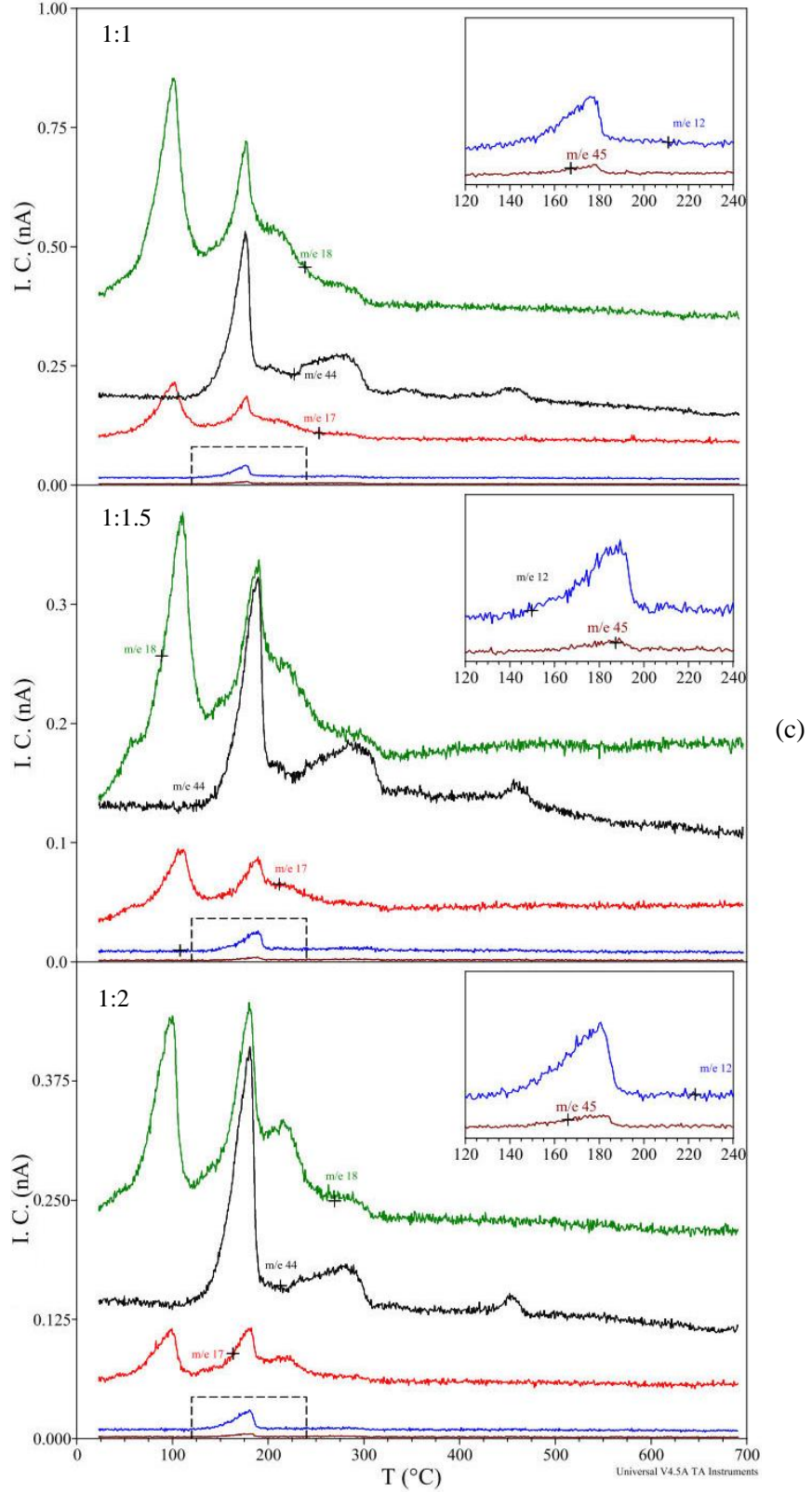




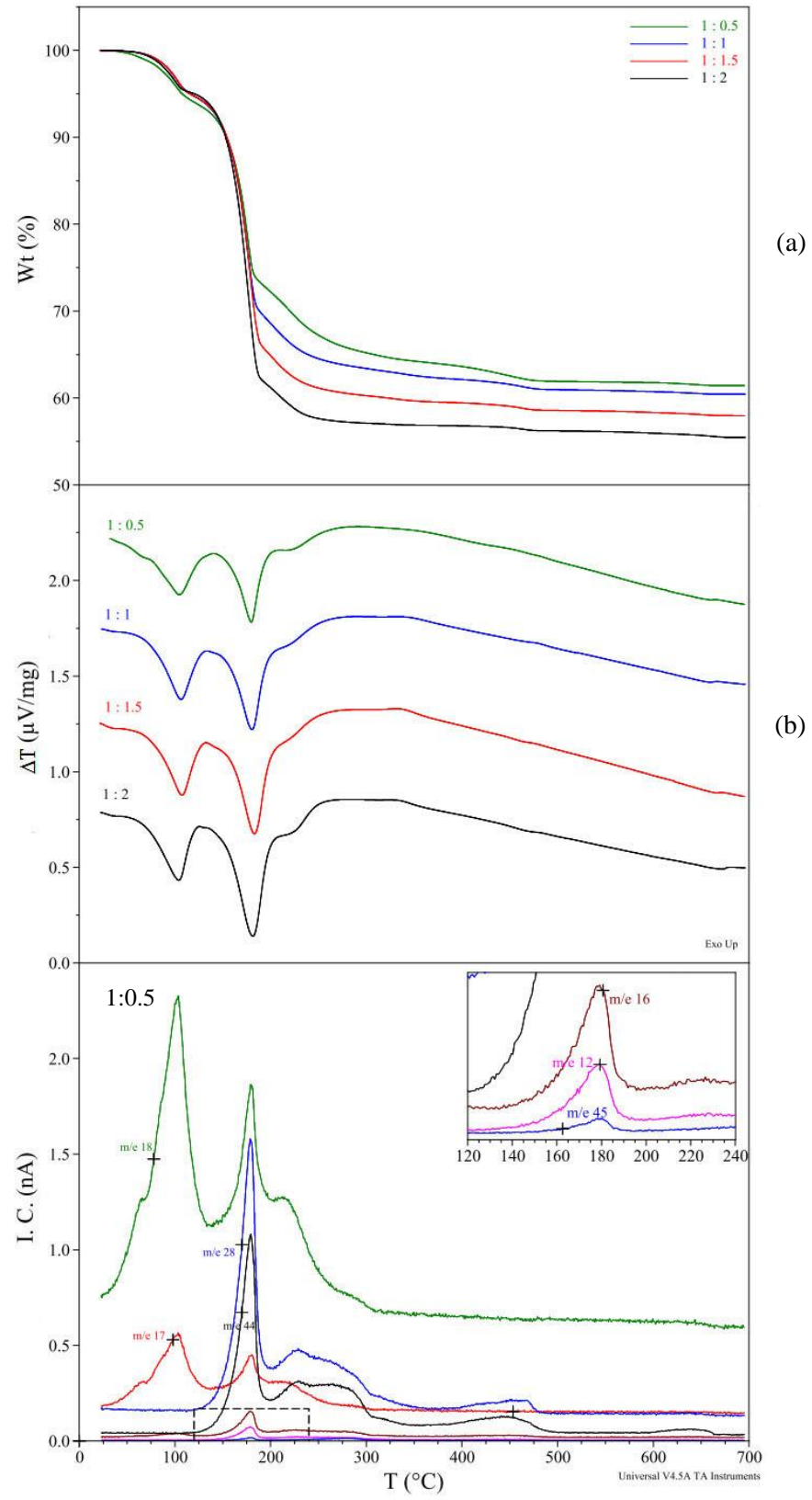


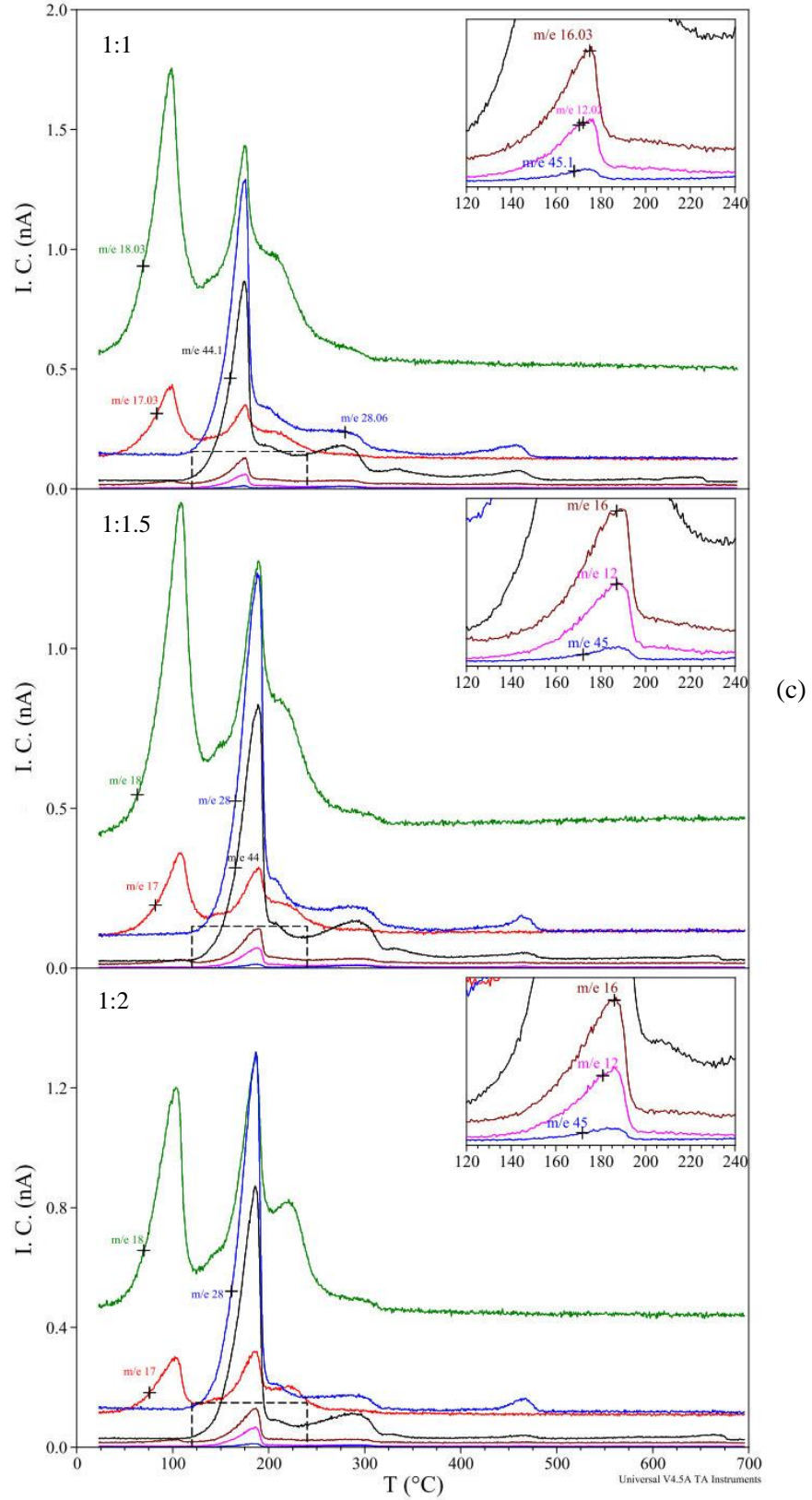
Şekil 4.12. Katı liç artıklarının Ar atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları  
 (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı: 5 °C dakika<sup>-1</sup>, gaz akış hızı: 100 mL dakika<sup>-1</sup>)  
 (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)



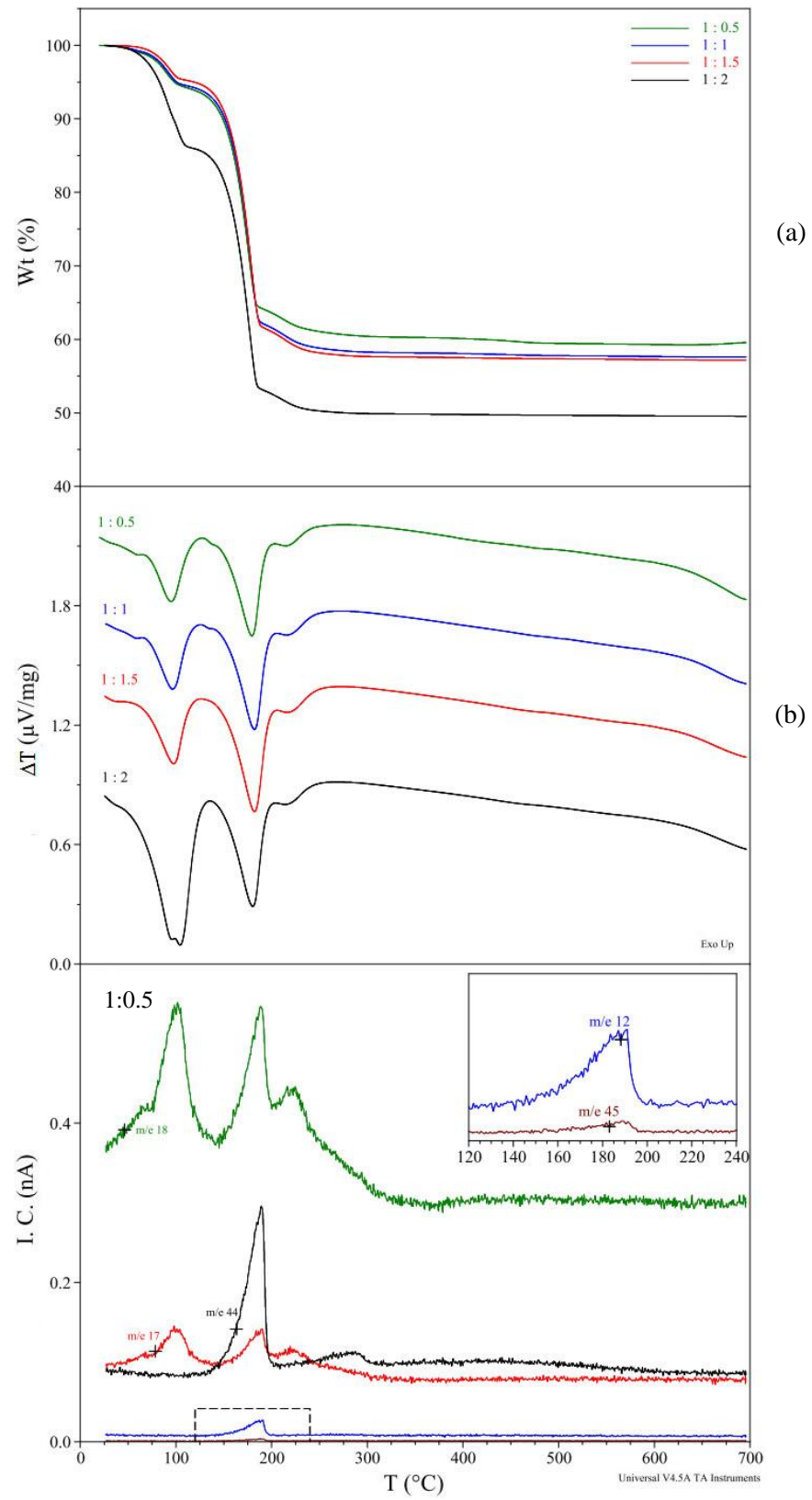


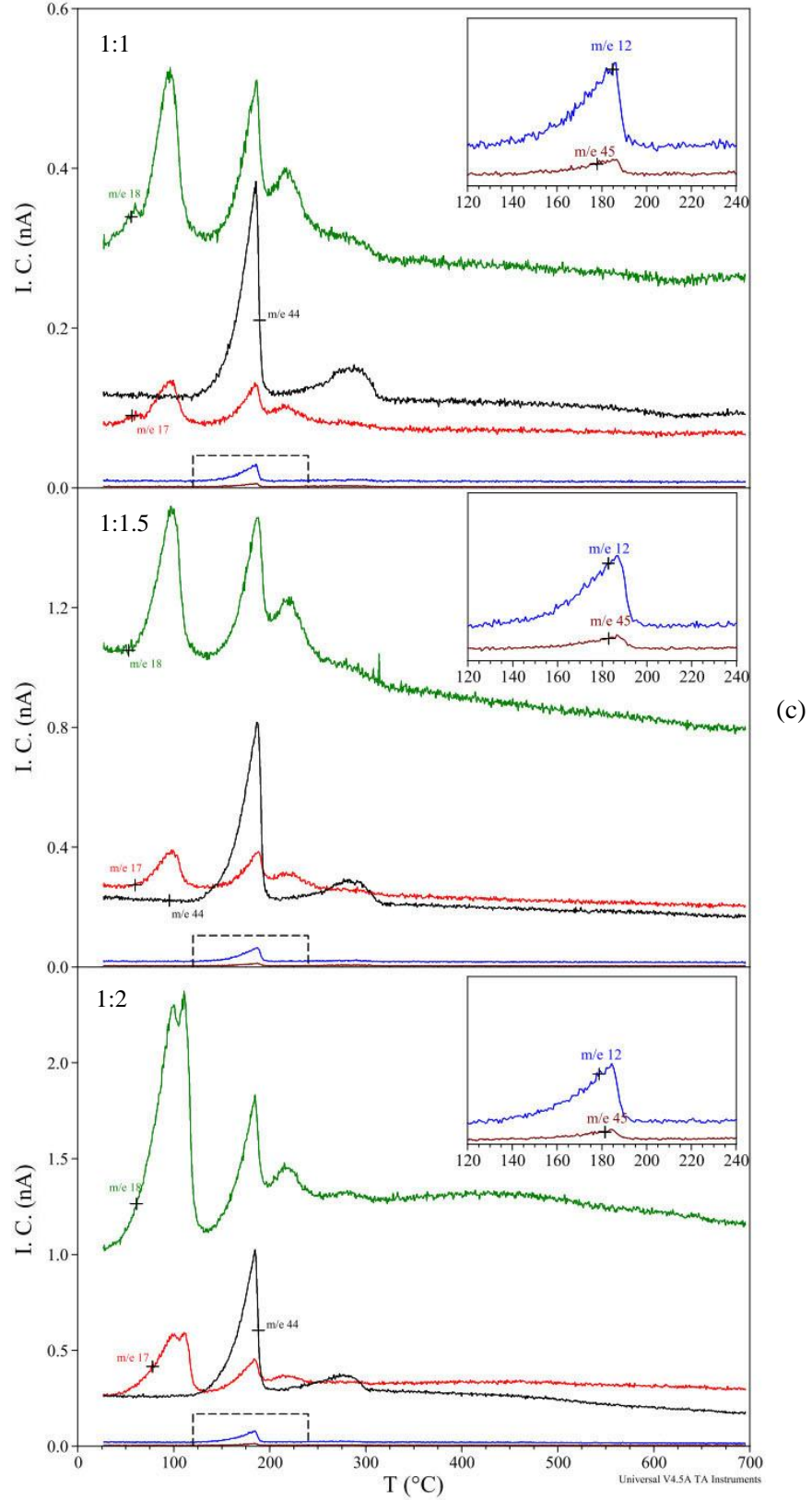
Şekil 4.13. İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç ozeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları  
 (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı: 5 °C dakika<sup>-1</sup>, gaz akış hızı: 100 mL dakika<sup>-1</sup>)  
 (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ozeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)





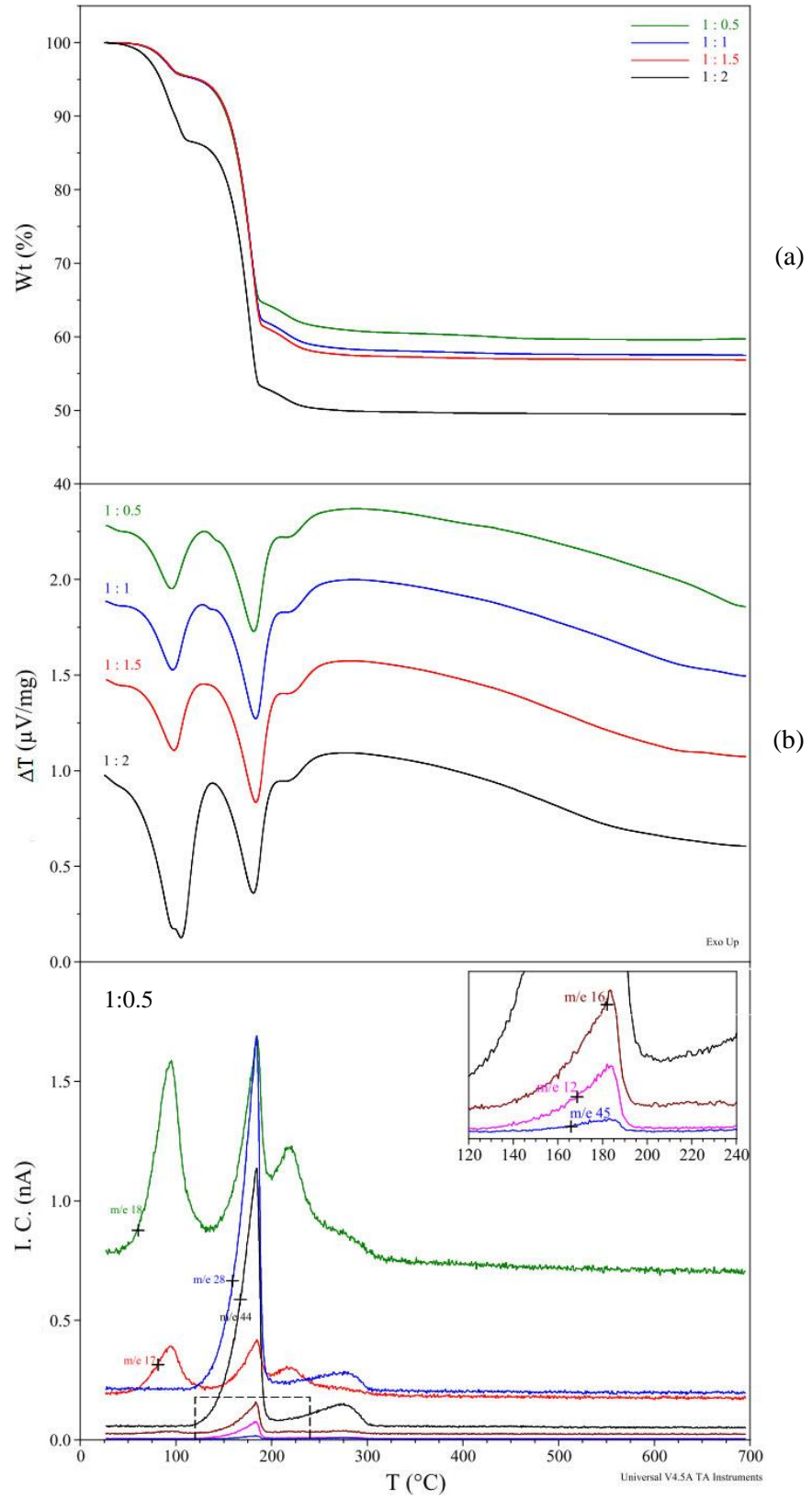
Şekil 4.14. İyon değiştiriciden geçirilmemiş liç ozeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin Ar atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı: 5 °C dakika<sup>-1</sup>, gaz akış hızı: 100 mL dakika<sup>-1</sup>) (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ozeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

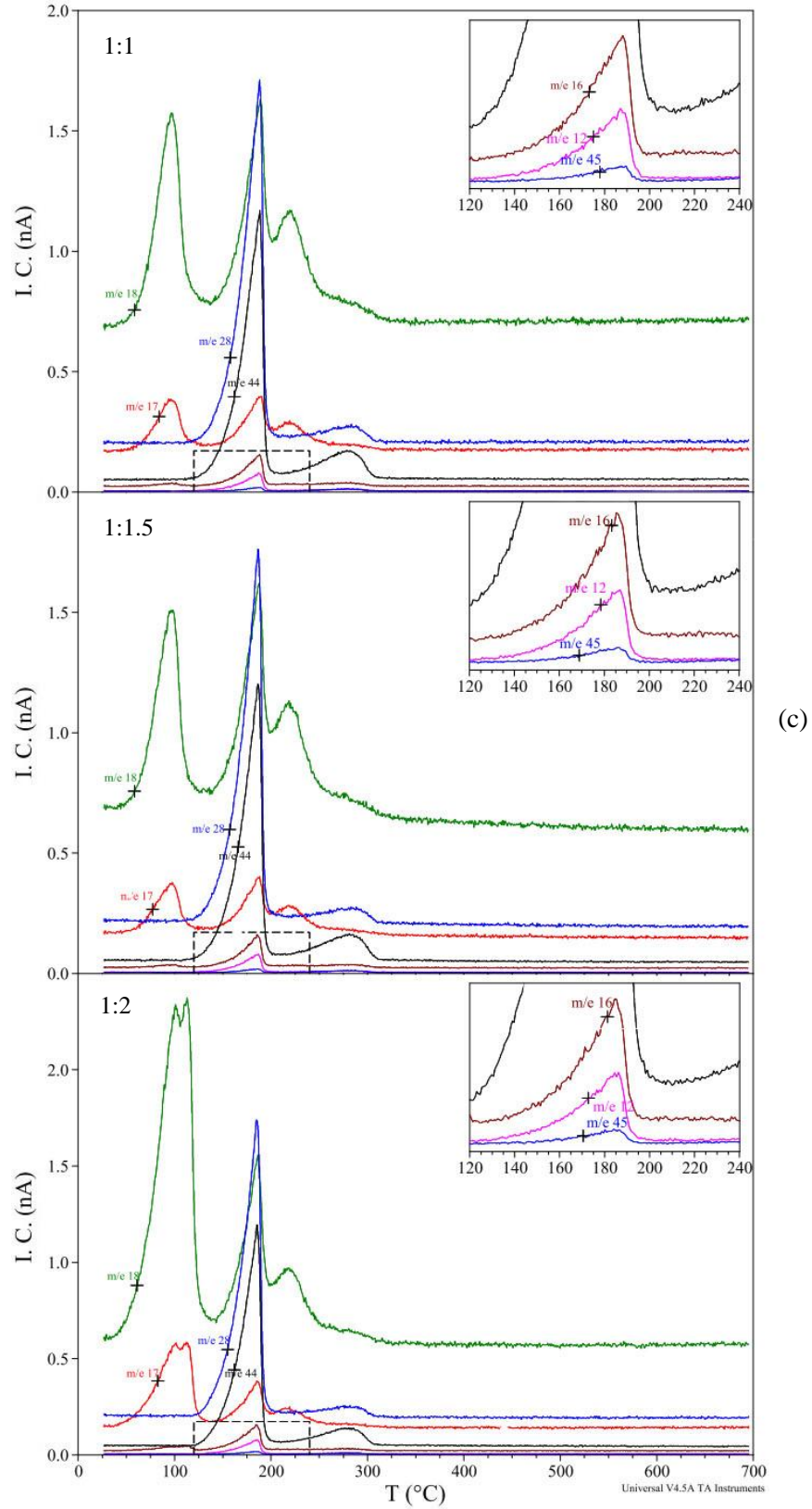




Şekil 4.15. İyon değiştiriciden geerilmiş liç ozeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı: 5 °C dakika<sup>-1</sup>, gaz akış hızı: 100 mL dakika<sup>-1</sup>) (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ozeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)







Şekil 4.16. İyon değıştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin Ar atmosferinde gerçekleştirilen TGA (a) – DTA (b) – MS (c) diyagramları (Numune miktarı: 50 mg, ısıtma hızı: 5 °C dakika<sup>-1</sup>, gaz akış hızı: 100 mL dakika<sup>-1</sup>) (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 20 g, tane boyutu: < 38 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>, süre: 10 saat)

#### 4.4. SENTETİK $\text{CaWO}_4$ 'IN VE KONSANTRE ŞELİT CEVHERİNİN $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSIYONUNUN KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

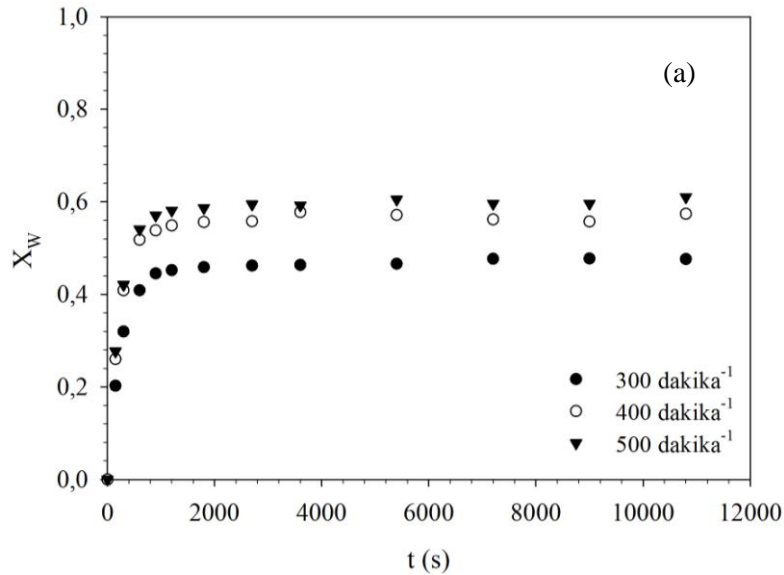
##### 4.4.1. Sentetik $\text{CaWO}_4$ 'ın Çözünürleştirilmesi

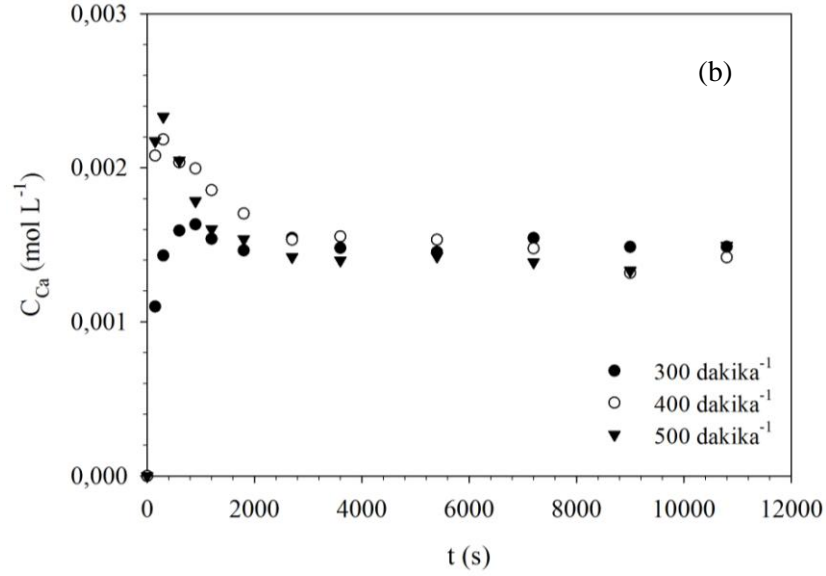
Bölüm 3.1'de belirtilen şekilde hazırlanan sentetik  $\text{CaWO}_4$  kullanılarak gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde belirli reaksiyon sürelerinde reaksiyon ortamından çekilen çözeltilerdeki elementlerin kantitatif analizi Bölüm 3.10'da anlatıldığı biçimde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz bulgularından fraksiyonel dönüşüm – süre diyagramları çizilmiştir. Fraksiyonel dönüşümler (4.1) bağıntısına göre hesaplanmıştır.

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (4.1)$$

##### 4.4.1.1. Karıştırma Hızının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

150 – 180  $\mu\text{m}$  tane boyut aralığındaki 3 g sentetik  $\text{CaWO}_4$  Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak 1.25 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonunda ve 1 L hacmindeki çözeltilerde 358 K sıcaklıkta 300, 400 ve 500  $\text{dakika}^{-1}$  karıştırma hızlarında çözünürleştirme deneylerine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sırasında çözeltilere geçen tungsten miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümün ve çözeltilere geçen kalsiyumun konsantrasyonunun süre ile değişimi Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

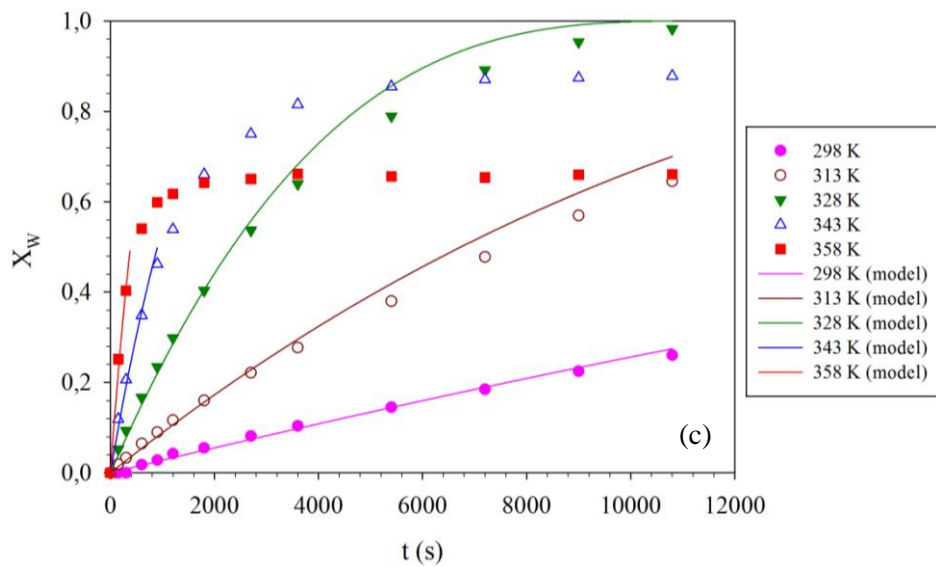
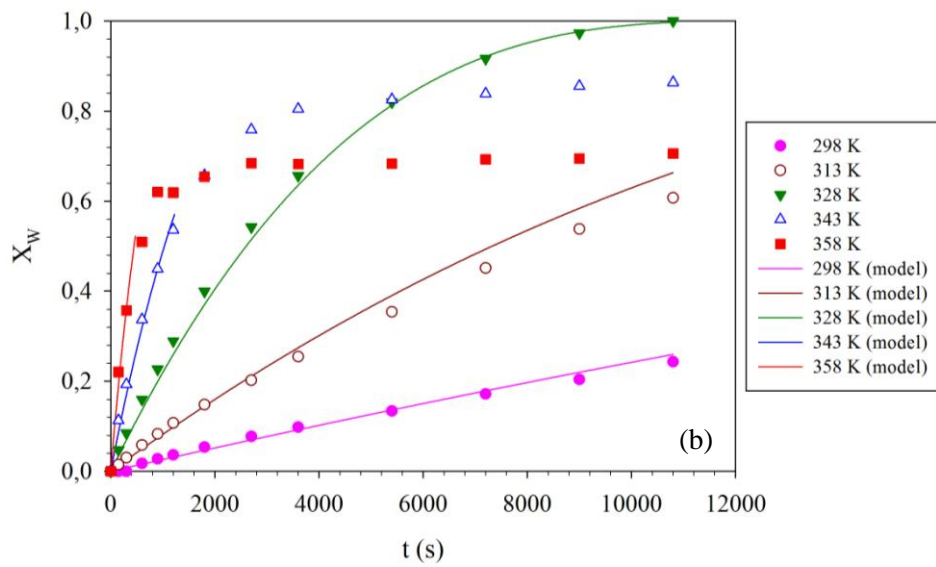
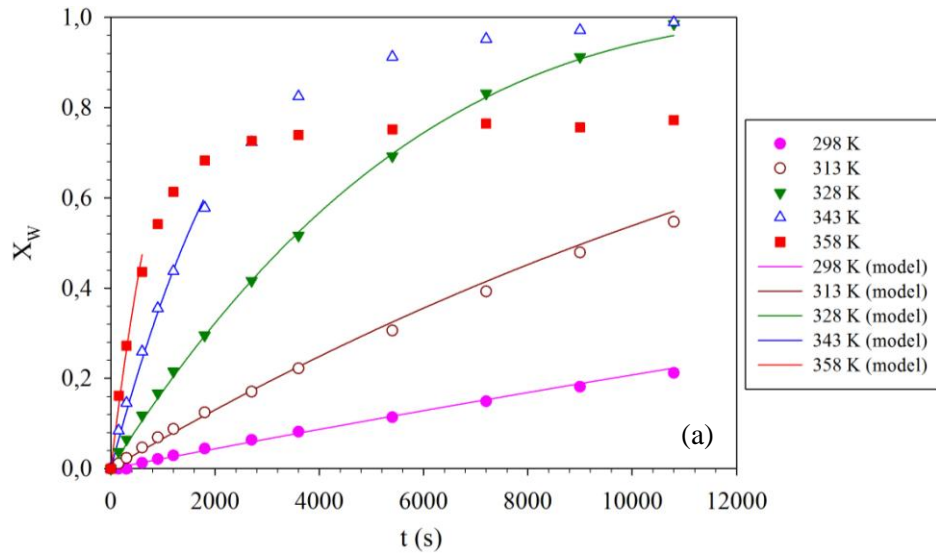


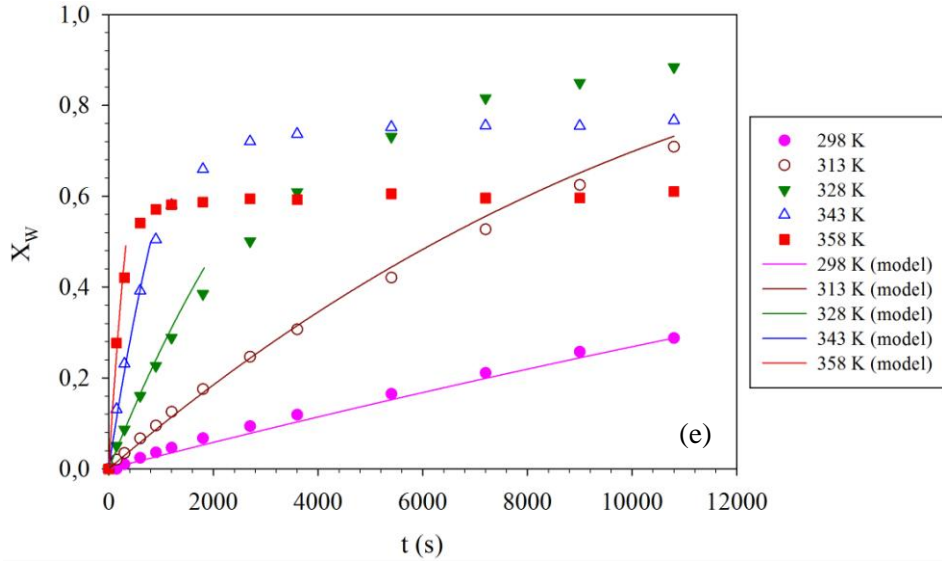
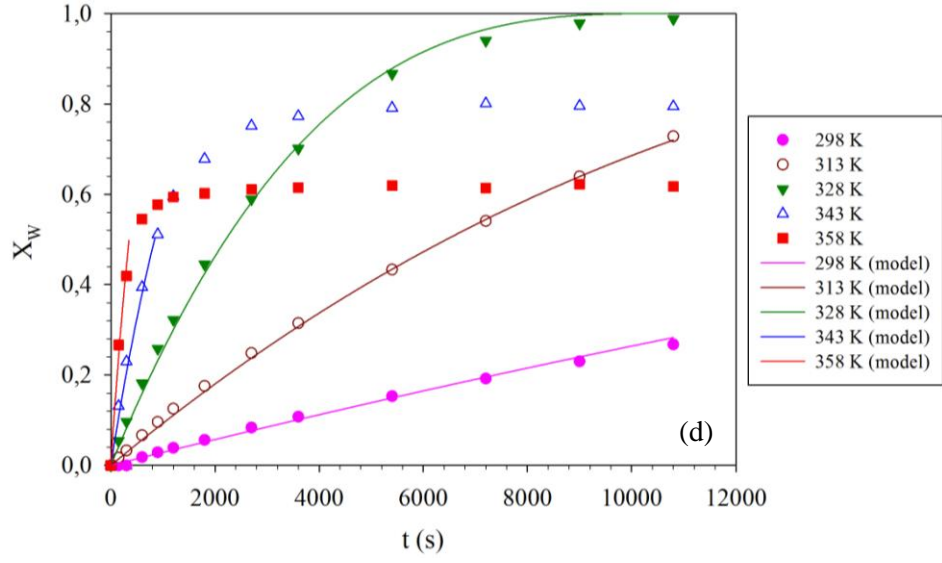


Şekil 4.17. Farklı karıştırma hızlarında sentetik CaWO<sub>4</sub>'tan çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün (a) ve Ca'un konsantrasyonunun (b) süre ile değişimi (CaWO<sub>4</sub> miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 1.25 M, sıcaklık: 358 K)

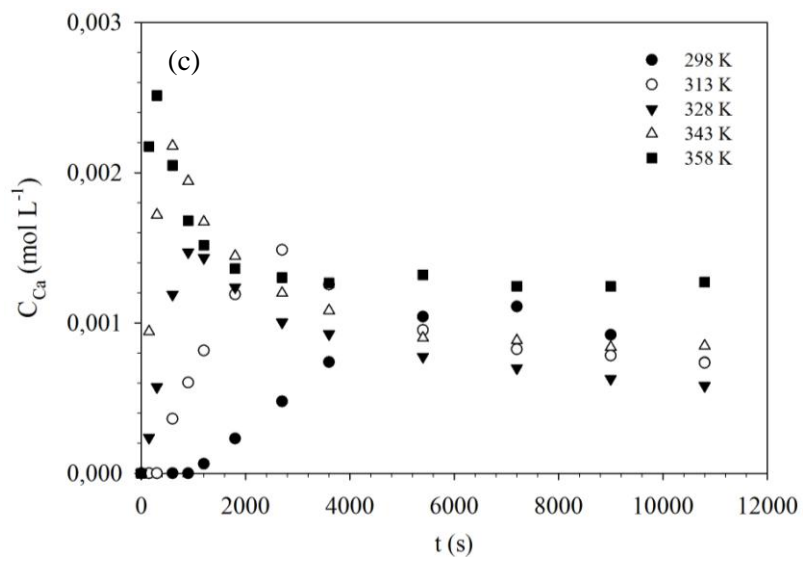
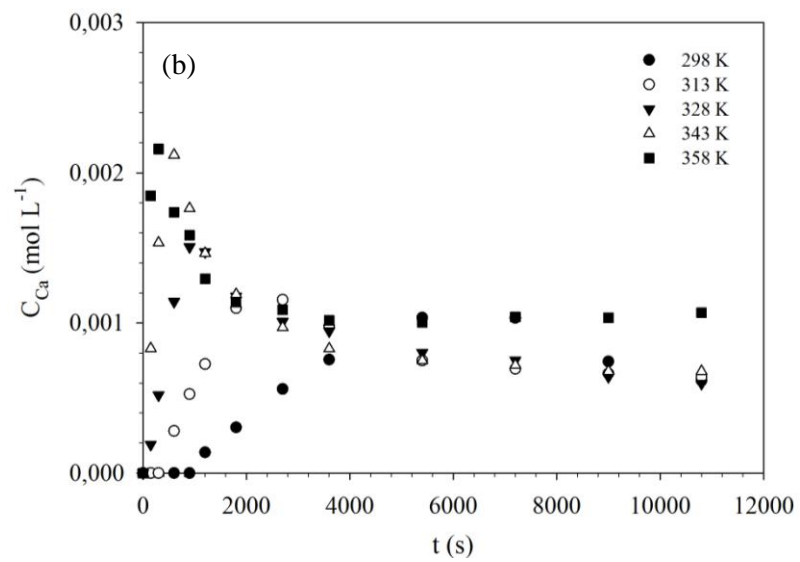
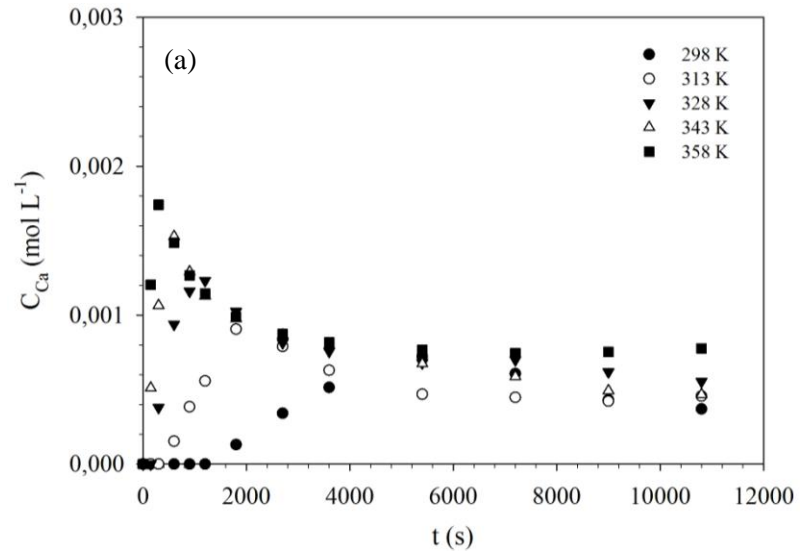
#### 4.4.1.2. Sıcaklığın Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

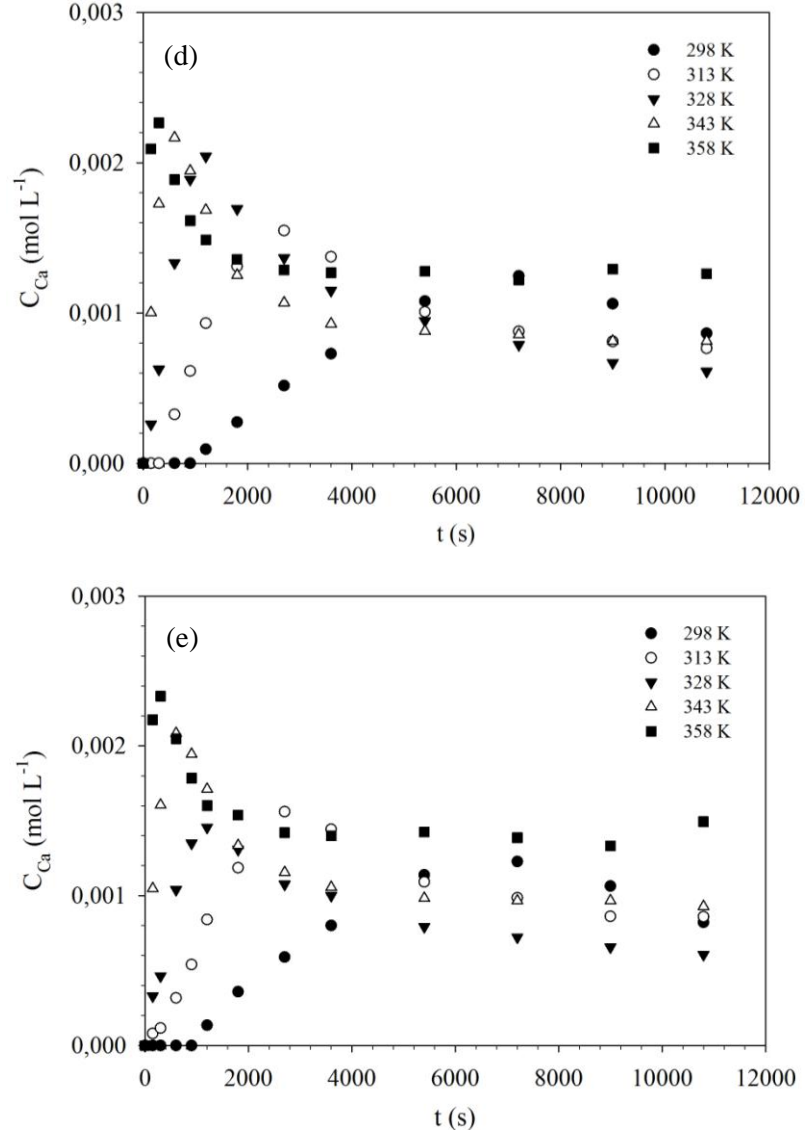
Sentetik olarak hazırlanan CaWO<sub>4</sub>'ın çözünme hızına sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla, Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonlarında ve 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sırasında çözeltiliye geçen tungsten miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin ve çözeltilide çözünmüş halde bulunan kalsiyumun konsantrasyonunun süre ile değişimleri her bir H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonu için sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.19'da gösterilmiştir. Gerçekleştirilen tüm deneylerde 150 – 180 µm tane boyutu aralığındaki 3 g sentetik CaWO<sub>4</sub> kullanılmıştır.





Şekil 4.18. Değişik deney sıcaklıklarında sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi  
( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)





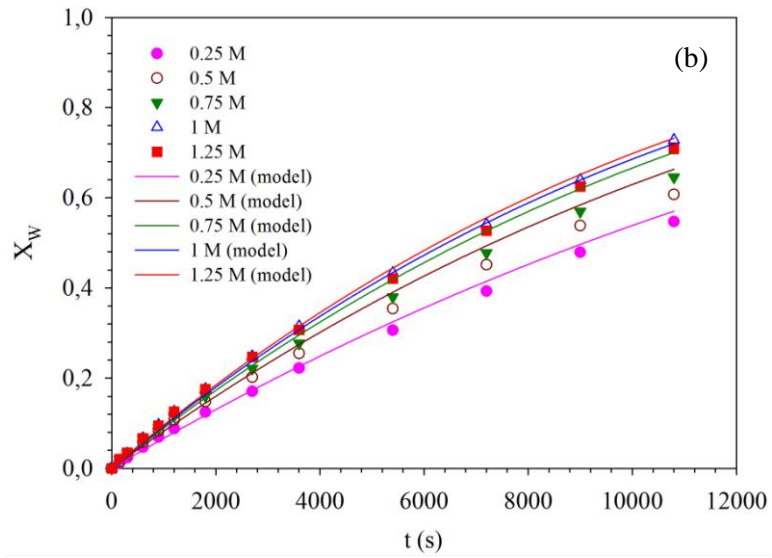
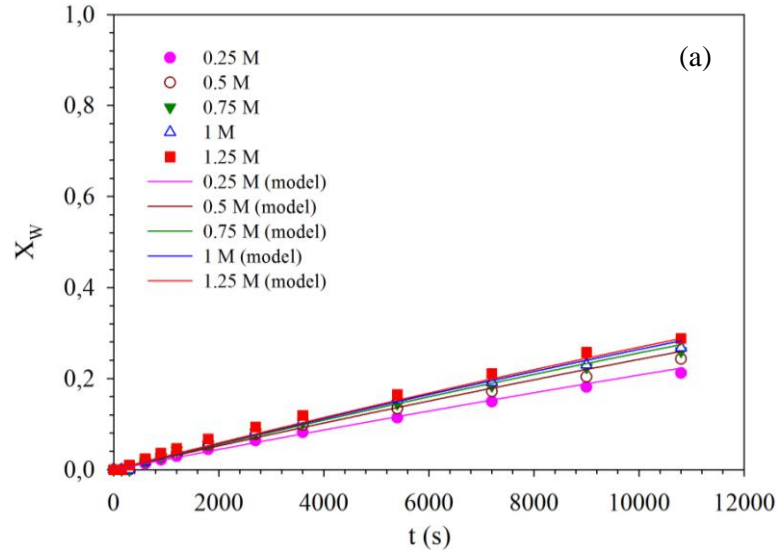
Şekil 4.19. Değişik deney sıcaklıklarında sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen Ca'nun konsantrasyonunun süre ile değişimi  
( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

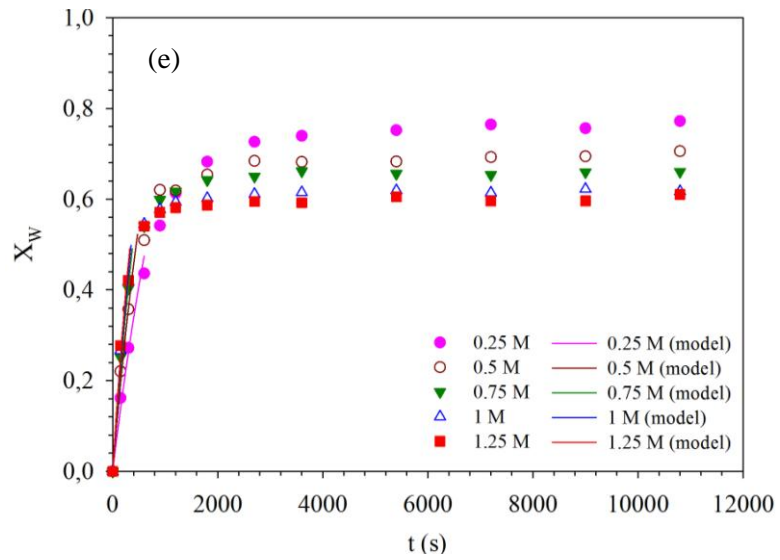
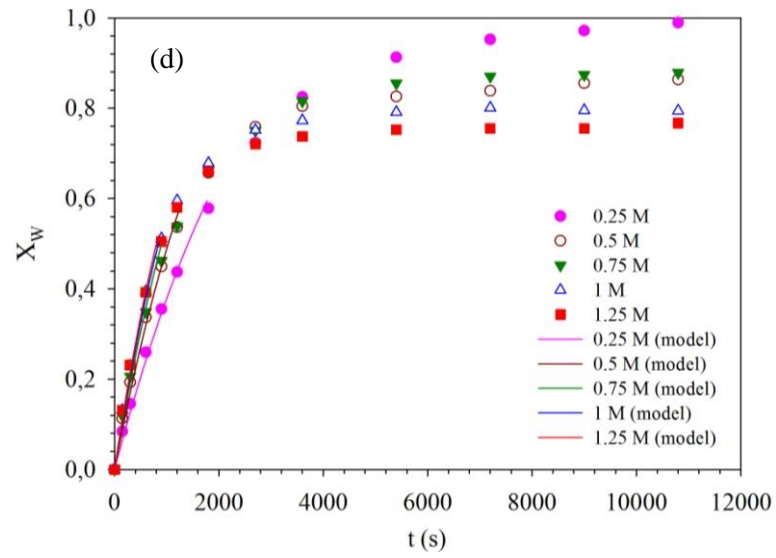
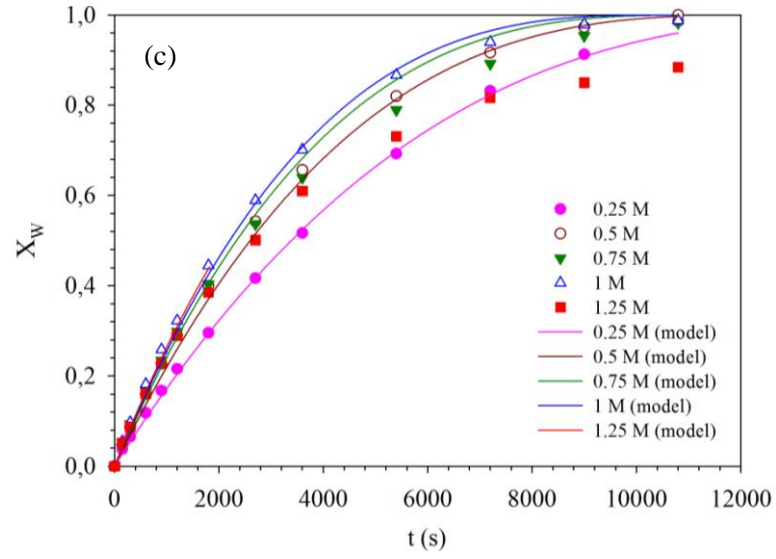
#### 4.4.1.3. Okzalik Asit Konsantrasyonunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

150 – 180  $\mu\text{m}$  tane boyutu aralığındaki 3 g sentetik  $\text{CaWO}_4$  kullanılarak Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında ve 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sırasında çözeltiliye geçen tungsten miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin ve çözeltiliye geçen kalsiyumun konsantrasyonunun süre ile değişimleri her bir  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonu için Bölüm 4.4.1.2'de sunulmuştu. Okzalik asit konsantrasyonunun çözünürleştirme üzerine etkisini belirlemek amacıyla çizilen grafiklerde de aynı

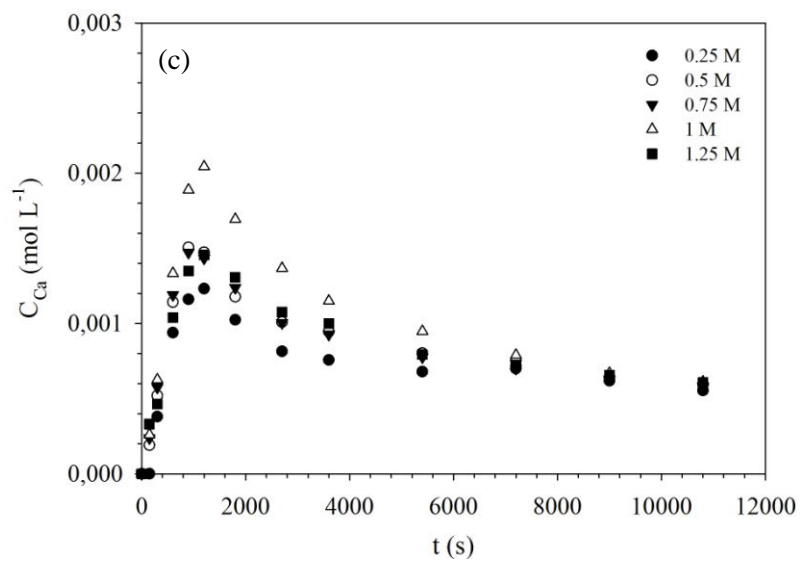
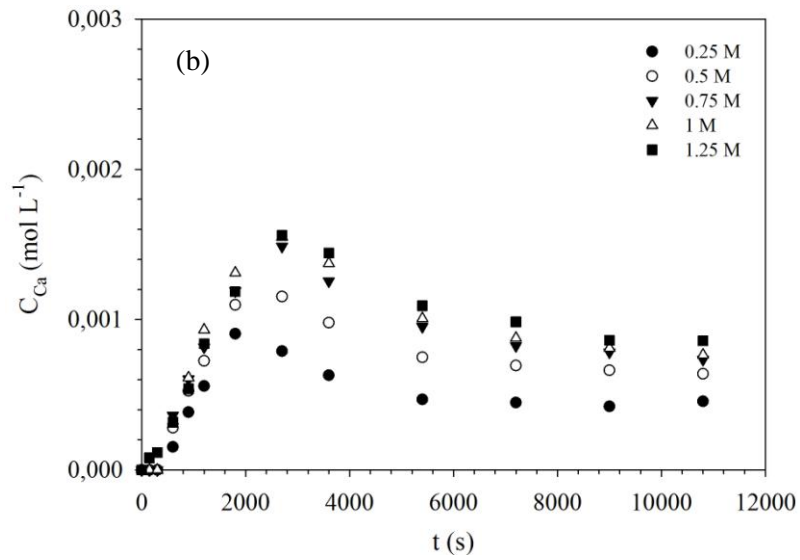
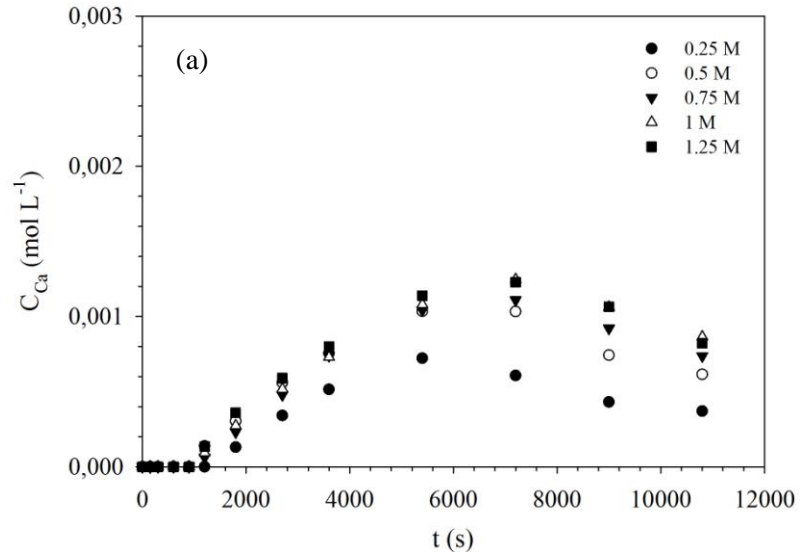


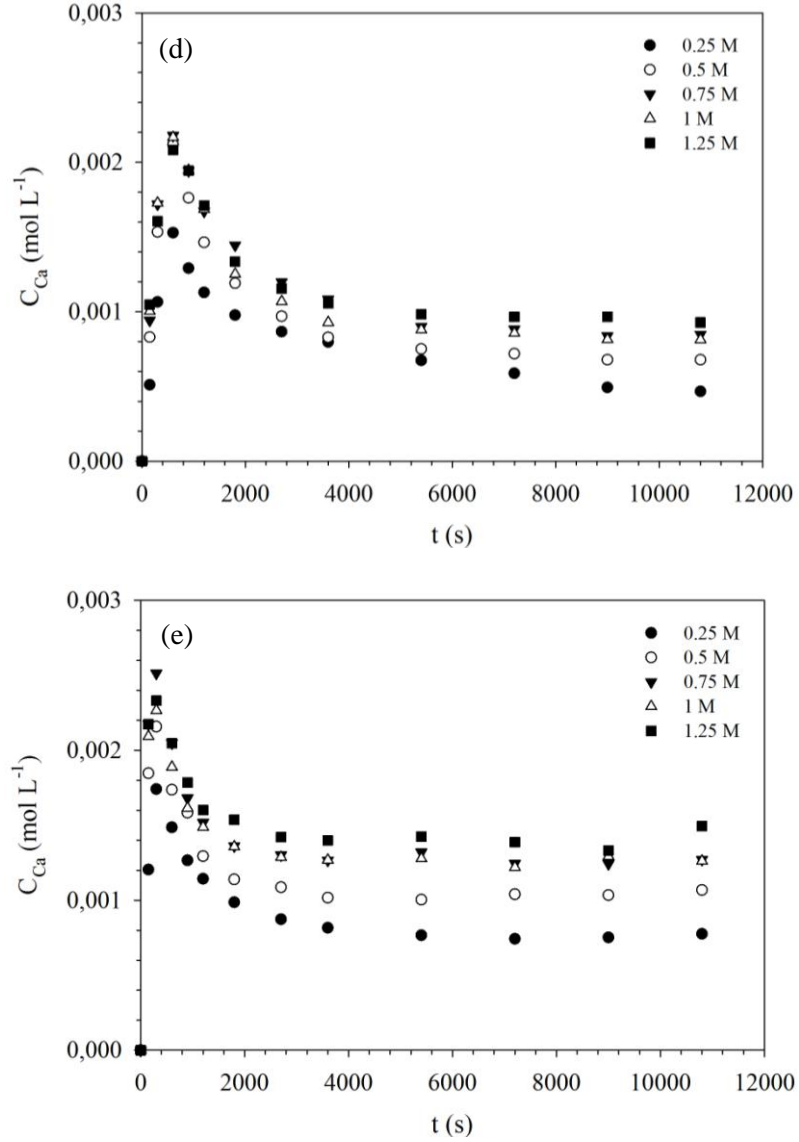
deneylerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sırasında çözeltiliye geçen tungsten miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin ve çözeltiliye geçen kalsiyumun konsantrasyonunun süre ile değişimleri her bir sıcaklık için sırasıyla Şekil 4.20 ve 4.21’de gösterilmiştir.





Şekil 4.20. Değişik  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında sentetik  $CaWO_4$ 'tan çözeltiye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi  
 ( $CaWO_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343, e-358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)



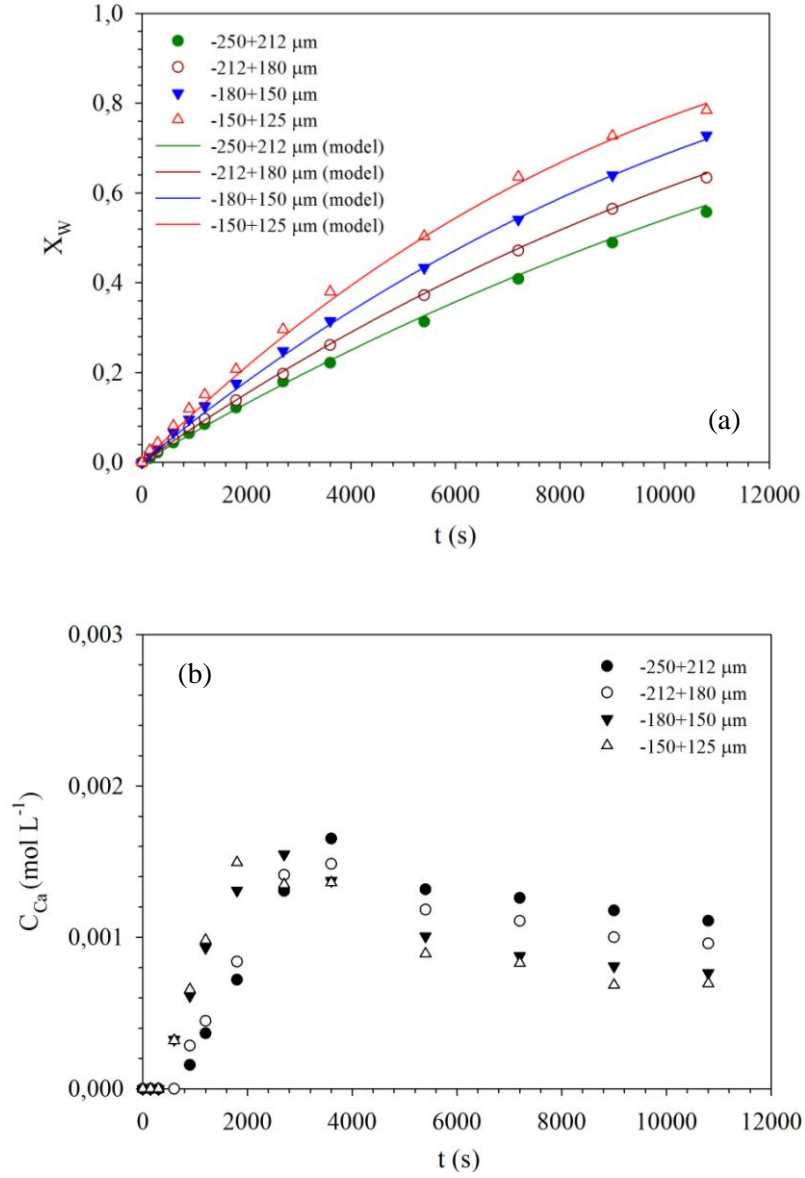


Şekil 4.21. Değişik  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözeltiliye geçen Ca'nun konsantrasyonunun süre ile değişimi

( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343, e-358 K, karıştırma hızı: 500  $\text{dakika}^{-1}$ )

#### 4.4.1.4. Sentetik $\text{CaWO}_4$ 'ın Tane Boyutunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

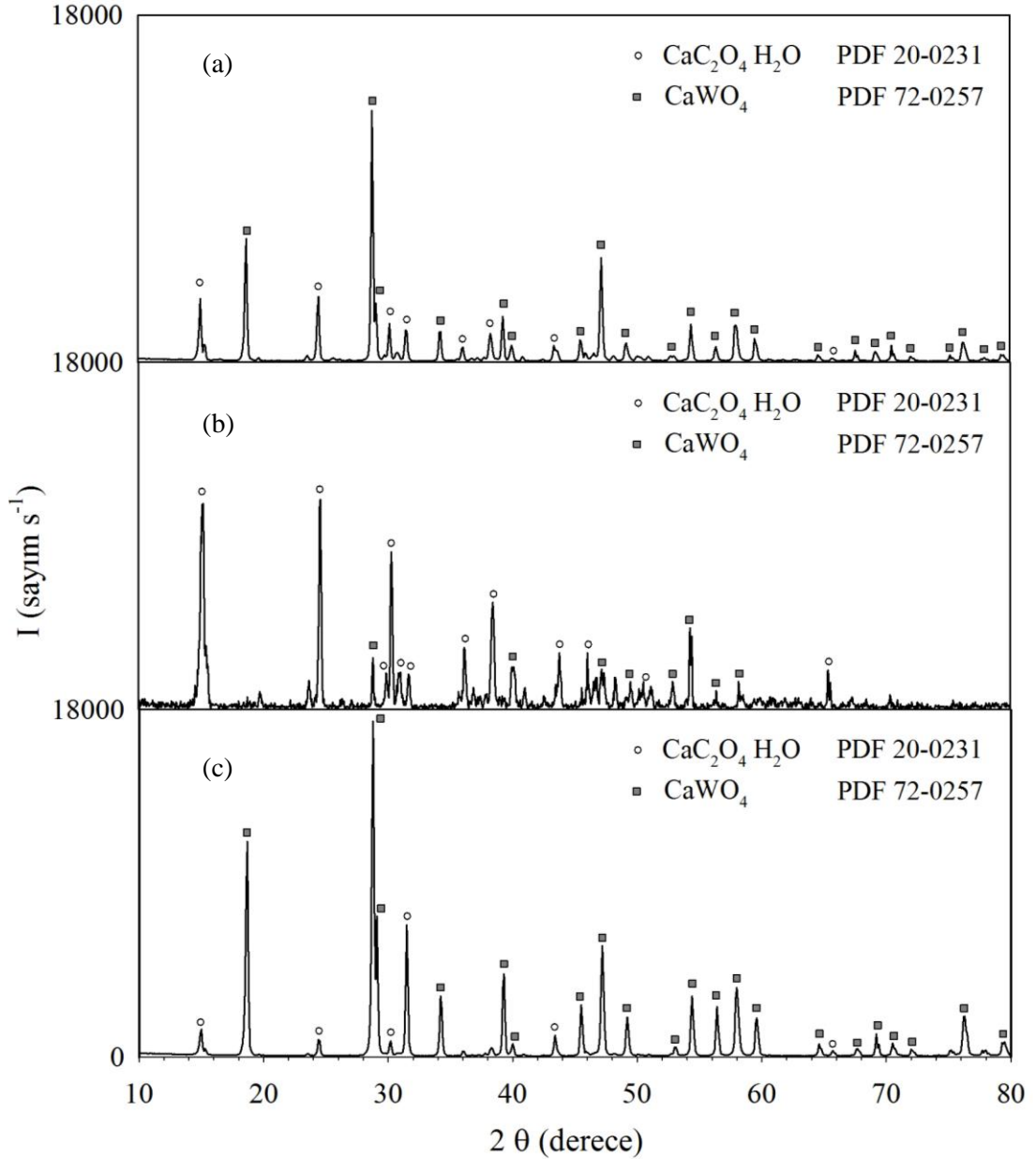
Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisinin belirlenmesi amacıyla 4 farklı tane boyutu aralığındaki sentetik  $\text{CaWO}_4$  kullanılarak Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. 313 K sıcaklıkta, 1 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonunda ve 500  $\text{dakika}^{-1}$  karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyler sırasında çözeltiliye geçen tungsten miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin ve çözeltide çözülmüş halde bulunan kalsiyumun konsantrasyonunun süre ile değişimleri her bir tane boyutu için Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı tane boyutu aralıklarındaki sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'tan çözültiye geçen W'in (a) fraksiyonel dönüşümünün ve Ca'un (b) konsantrasyonunun süre ile değişimi ( $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, 1 M, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

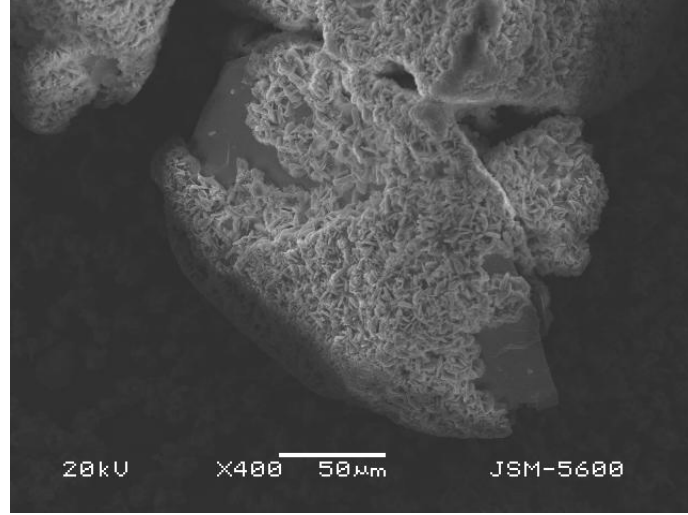
#### 4.4.1.5. Sentetik $\text{CaWO}_4$ 'ın Liç Artıklarının Karakterizasyonu

Karakterizasyon amacıyla sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın liç artıklarından seçilen üç adedine XRD analizi uygulanmıştır. Elde edilen XRD diyagramları ve içerdikleri fazlar Şekil 4.23'de gösterilmiştir.

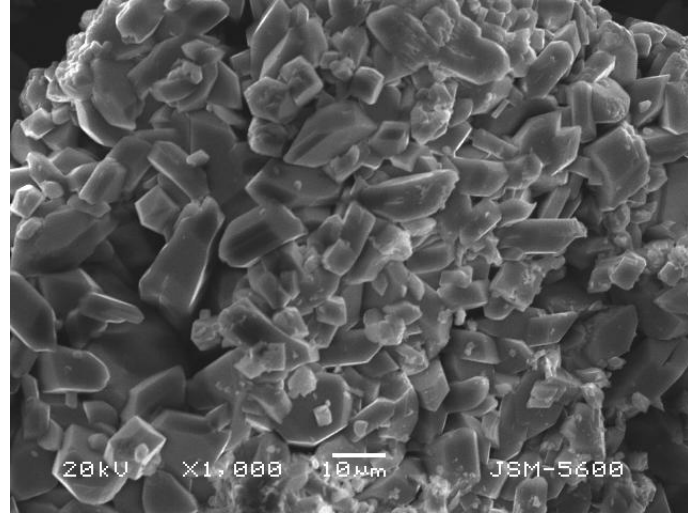


Şekil 4.23. Liç artıklarının XRD diyagramları  
 (Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056$  Å)  
 (Liç deney koşulları: CaWO<sub>4</sub> miktarı: 3 g, tane boyutu: 150 – 180  $\mu$ m,  
 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 1 M, sıcaklık: a- 298, b- 313, c- 358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

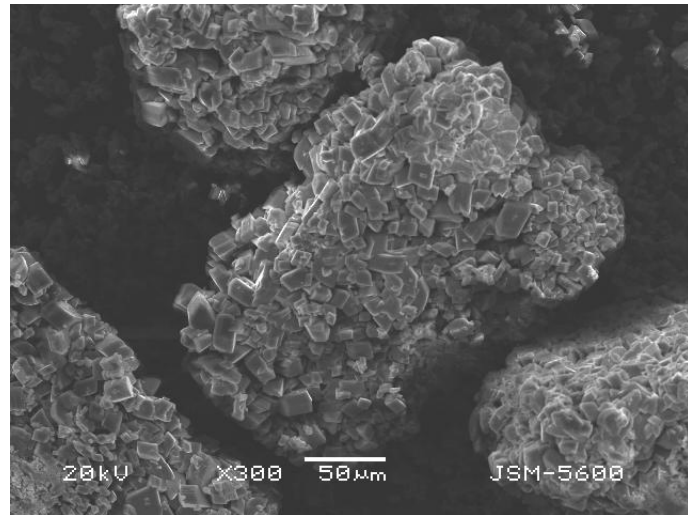
Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın liç artıklarının morfolojik yapılarının gözlemlenmesi ve liç reaksiyonu sırasında oluşan katı haldeki ürünün CaWO<sub>4</sub> reaktantının yüzeyine tutunma davranışının incelenmesi amacıyla çekilen SEM fotoğrafları Şekil 4.24'de, EDS analizleri ise Şekil 4.25'de gösterilmiştir.



(a)

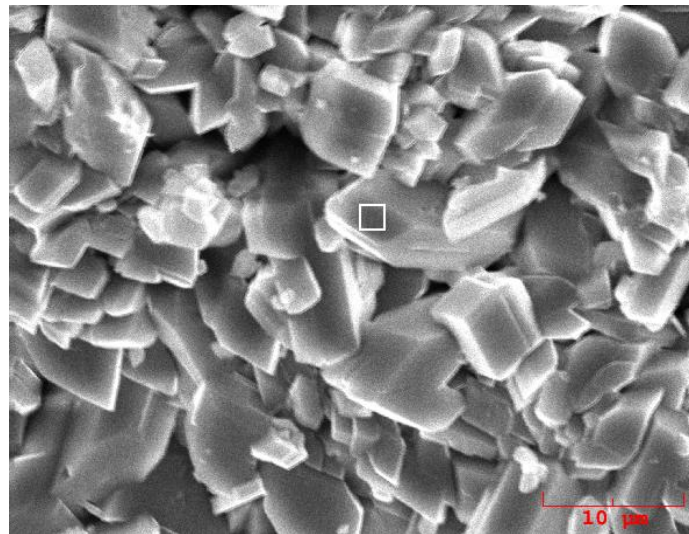
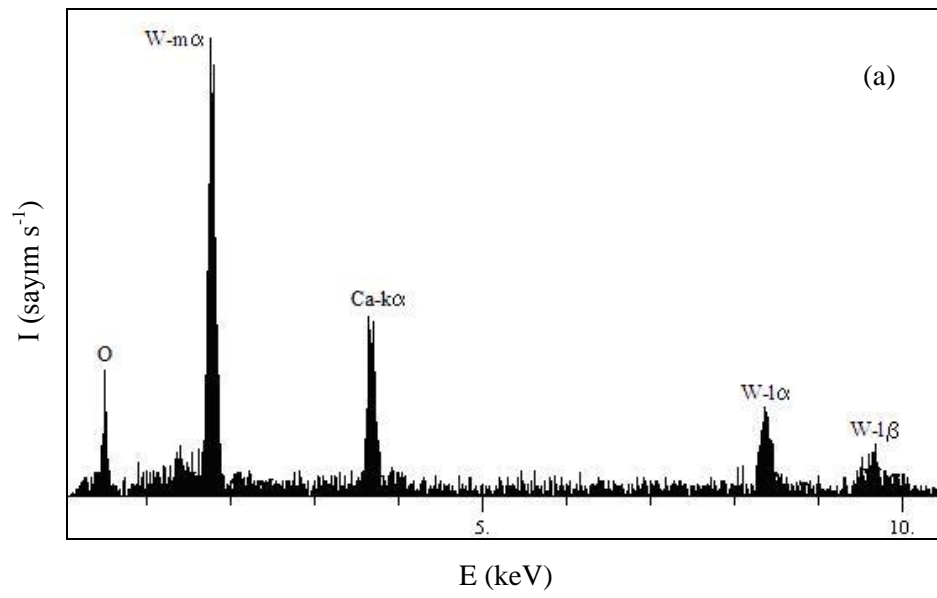
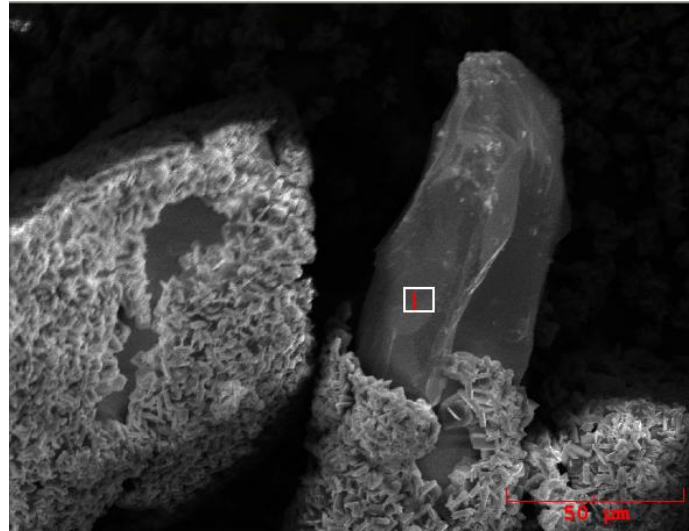


(b)

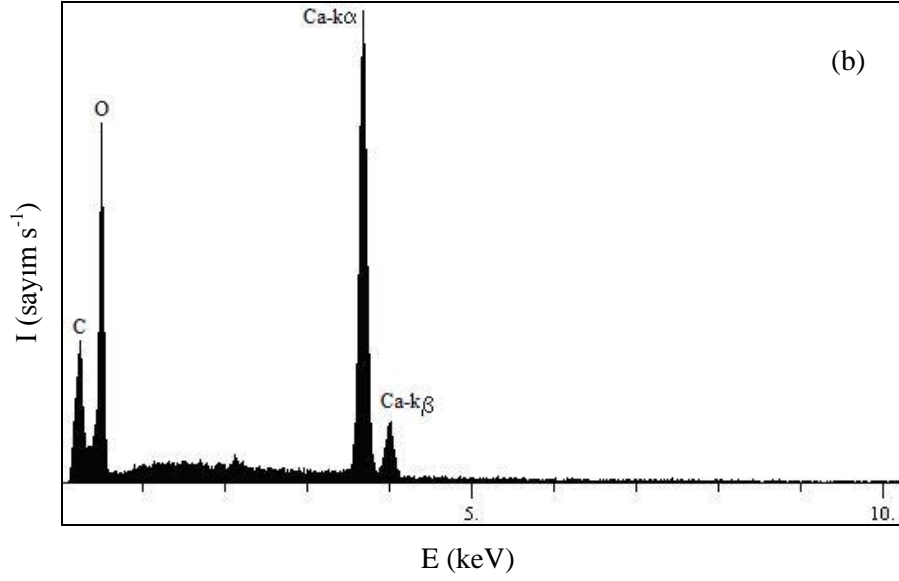


(c)

Şekil 4.24. Liç artıklarının SEM fotoğrafları  
(Liç deney koşulları: sentetik  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150 – 180  $\mu\text{m}$ , çözelti hacmi: 1 L, sıcaklık ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonu: a- 298 K ve 0.25 M, b- 358 K ve 0.25 M, c- 358 K ve 1.25 M, karıştırma hızı: 500  $\text{dakika}^{-1}$ )







Şekil 4.25. Liç artığının farklı bölgelerinden alınan bölgesel EDS (a ve b) analizi sonuçları  
(Liç deney koşulları: sentetik  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150 – 180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, 0.25 M, sıcaklık: 298 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

#### 4.4.1.6. Sentetik $\text{CaWO}_4$ 'ın Liç Artıklarının Bileşimi

Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın okzalik asitli çözeltilerde çözünürleştirilmesinde elde edilen liç artıklarının içerdikleri tungstik asit miktarları Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Liç artıklarının içerdikleri tungstik asit miktarları

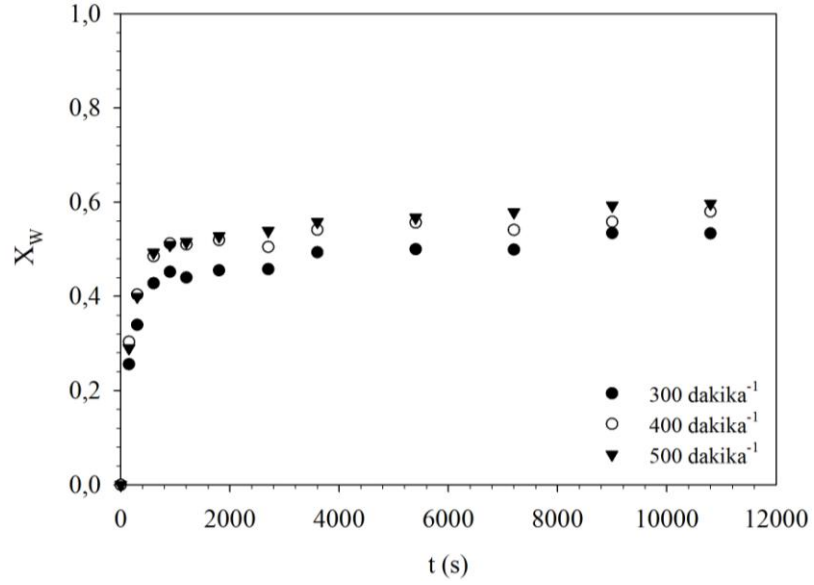
T (K)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonu (M)	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{WO}_4$ (mmol)	T (K)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonu (M)	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{WO}_4$ (mmol)
298	0.25	-	343	0.25	-
	0.5	-		0.5	-
	0.75	-		0.75	-
	1	-		1	0.0113
	1.25	-		1.25	0.0284
313	0.25	-	358	0.25	0.0155
	0.5	-		0.5	0.0294
	0.75	-		0.75	0.0256
	1	-		1	0.0297
	1.25	-		1.25	0.0248
328	0.25	-			
	0.5	-			
	0.75	-			
	1	-			
	1.25	-			

#### 4.4.2. Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi

Bileşimi Tablo 4.1’de verilen konsantre şelit cevheri kullanılarak gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde belirli reaksiyon sürelerinde reaksiyon ortamından çekilen çözeltilerdeki elementlerin kantitatif analizi Bölüm 3.10’da belirtilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz bulgularından fraksiyonel dönüşüm – süre diyagramları çizilmiştir. Fraksiyonel dönüşümler (4.1) bağıntısına göre hesaplanmıştır. Fraksiyonel dönüşümlerin hesaplanmasında konsantre şelit cevherinin XRF analiz sonuçlarından yararlanılmıştır. Cevherde bileşik halinde bulunan W, Mo, Ca, Fe, Mn ve Mg elementlerinin çözeltiliye geçtiği, diğer bileşenlerin ise çözünmediği belirlenmiştir. Çözeltiliye geçen tüm elementlerin analizi ICP – OES cihazında aynı çözeltilinin kullanılması suretiyle tek seferde gerçekleştirilmiştir.

##### 4.4.2.1. Karıştırma Hızının Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi Üzerine Etkisi

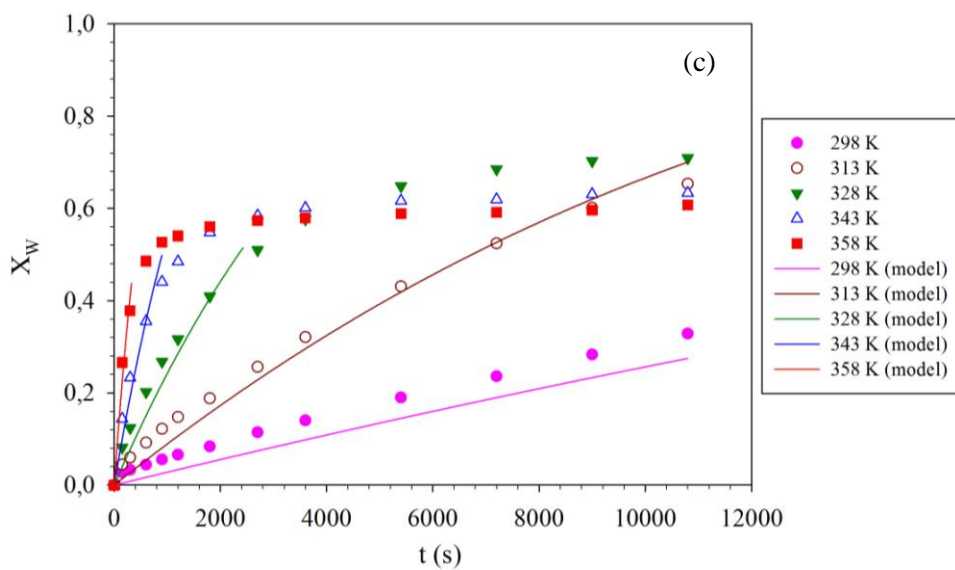
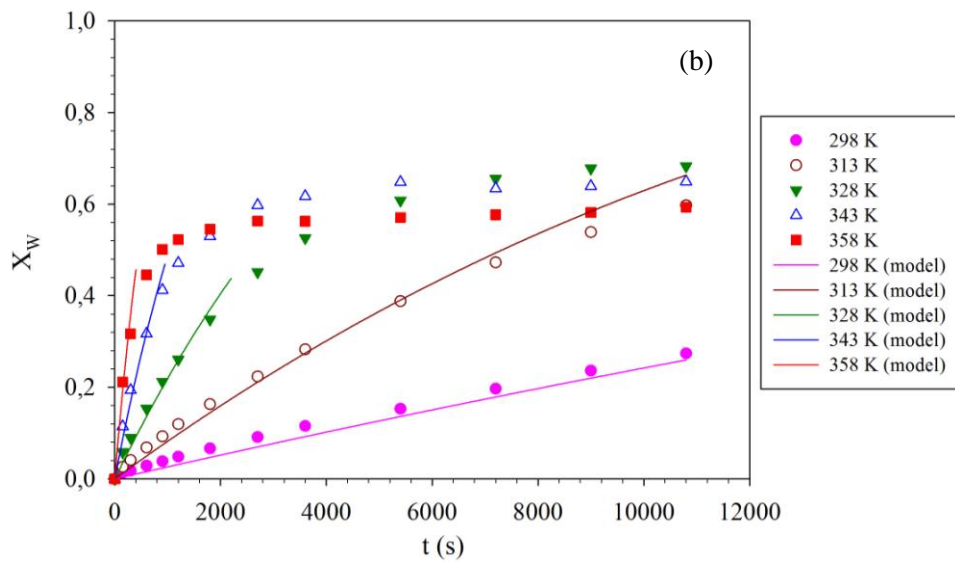
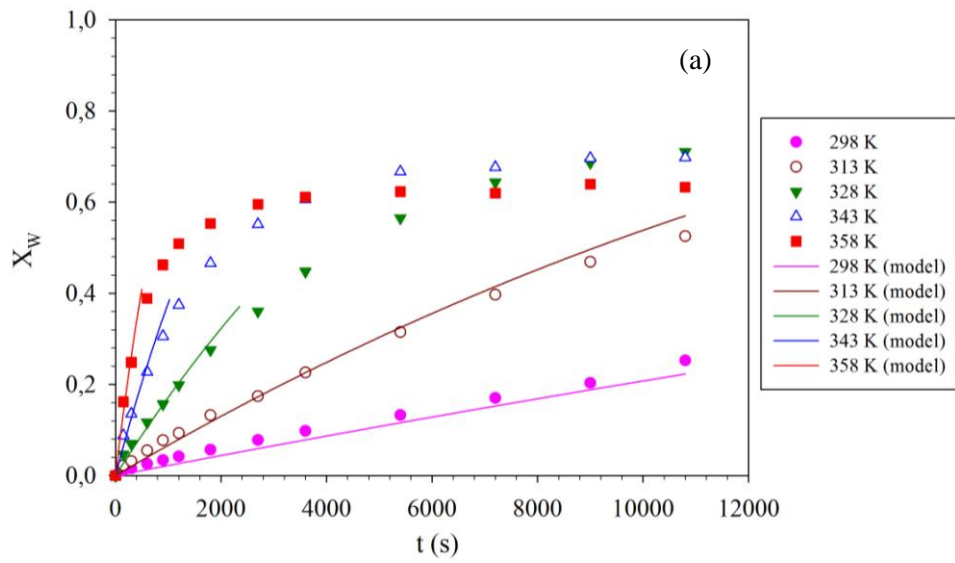
Karıştırma hızının çözünürleştirme üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla 150 – 180 µm tane boyutu aralığındaki 4.5 g konsantre şelit cevheri, Şekil 3.1’de gösterilen deney düzeneğinde 1.25 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonunda ve 1 litre hacmindeki çözeltilde 358 K sıcaklıkta 300, 400 ve 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızlarında çözünürleştirme deneylerine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sırasında çözeltiliye geçen tungsten miktarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi her bir karıştırma hızı için Şekil 4.26’da gösterilmiştir.

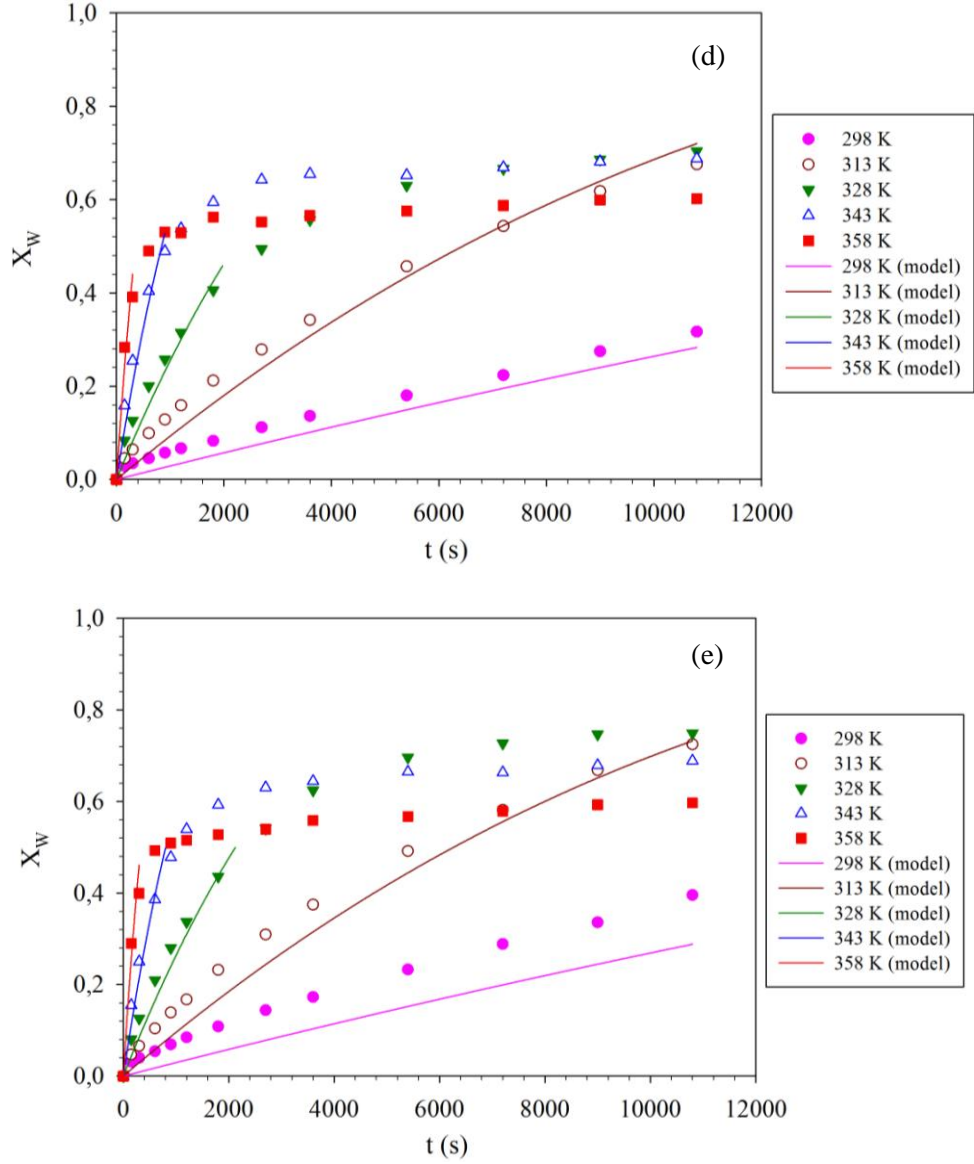


Şekil 4.26. Farklı karıştırma hızlarında süreye bağlı olarak konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümü (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 1.25 M, sıcaklık: 358 K)

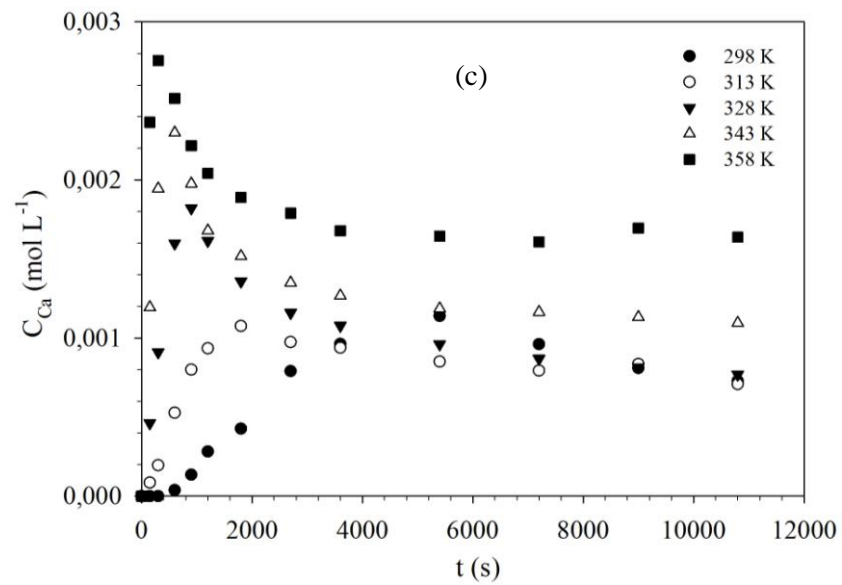
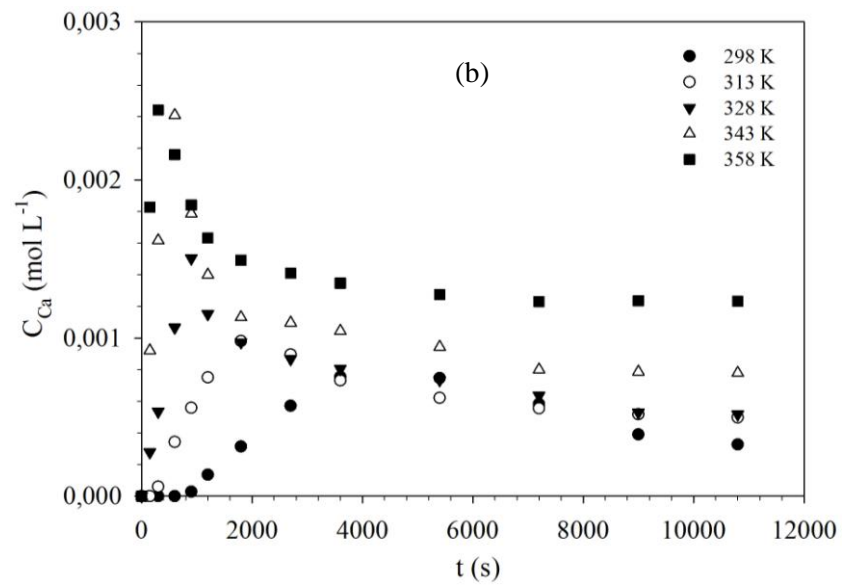
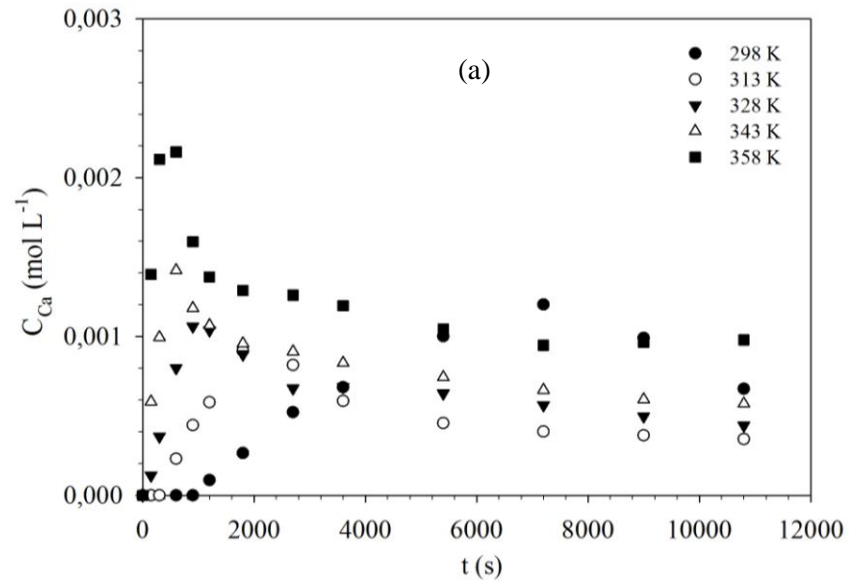
#### 4.4.2.2. Sıcaklığın Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi Üzerine Etkisi

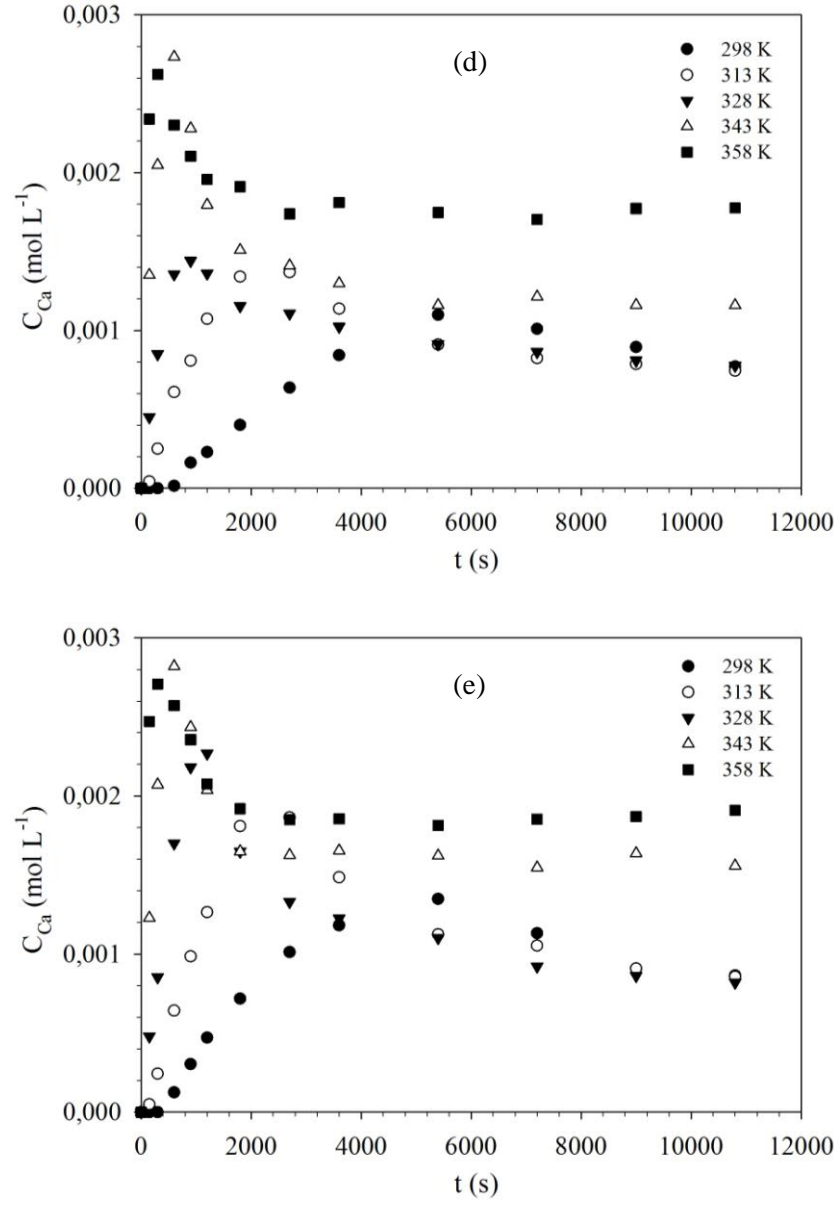
Sıcaklığın konsantre şelit cevherinin çözünme hızı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde 150 – 180 µm tane boyutu aralığındaki 4.5 g konsantre şelit cevheri kullanılarak 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonlarında ve 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sırasında çözeltiliye geçen W ve Mo miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin ve çözeltiliye geçen Ca, Fe, Mn ve Mg'un konsantrasyonlarının süre ile değişimleri her bir H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonu için sırasıyla Şekil 4.27 – 4.32'de gösterilmiştir.



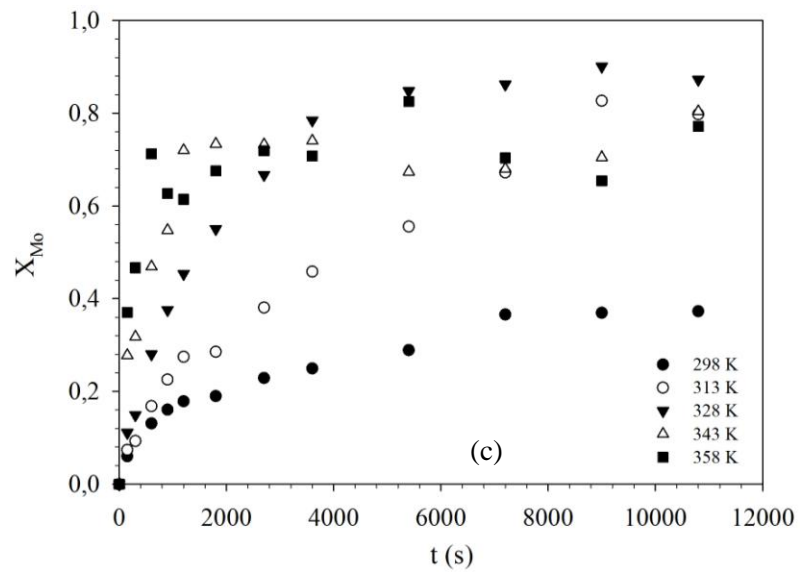
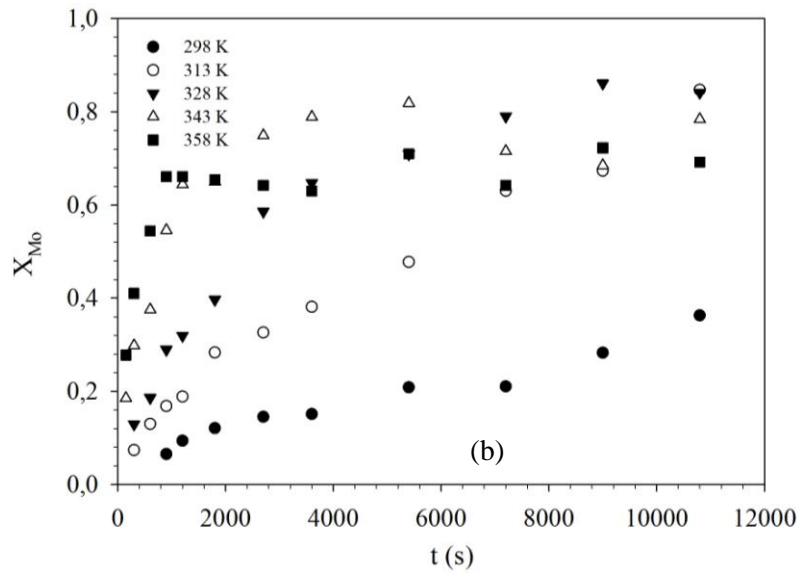
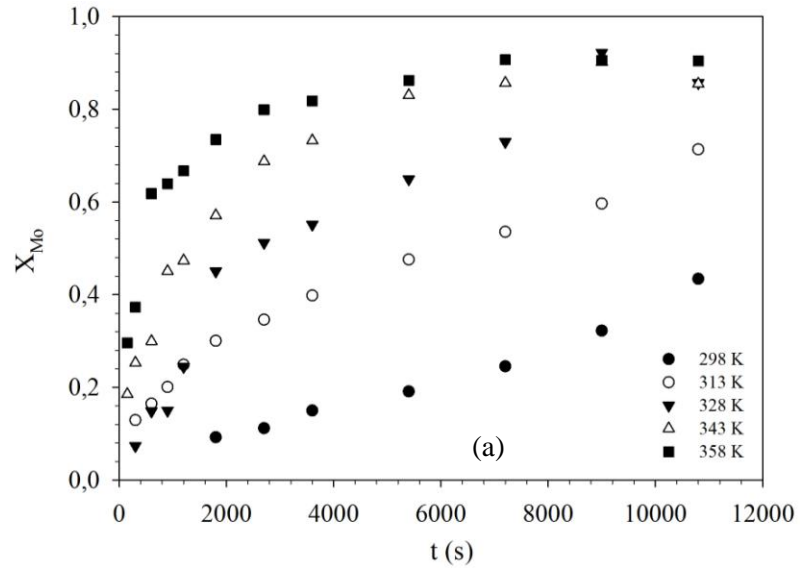


Şekil 4.27. Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

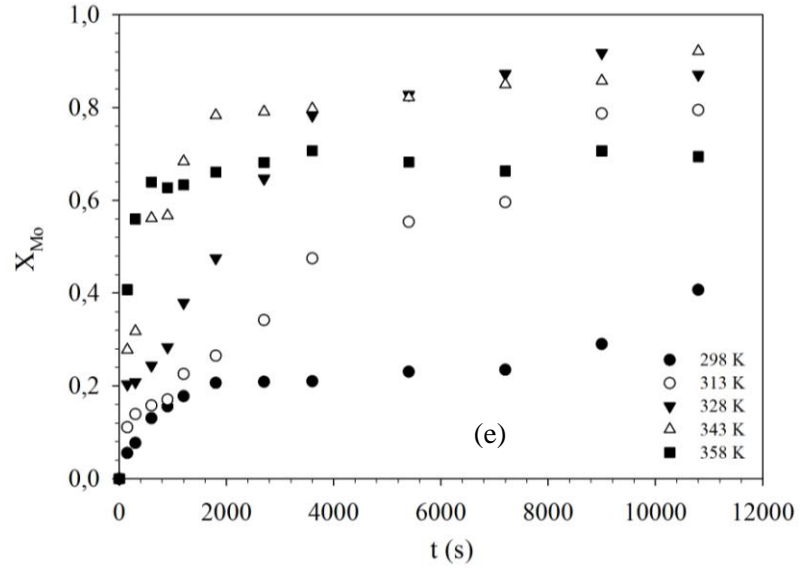
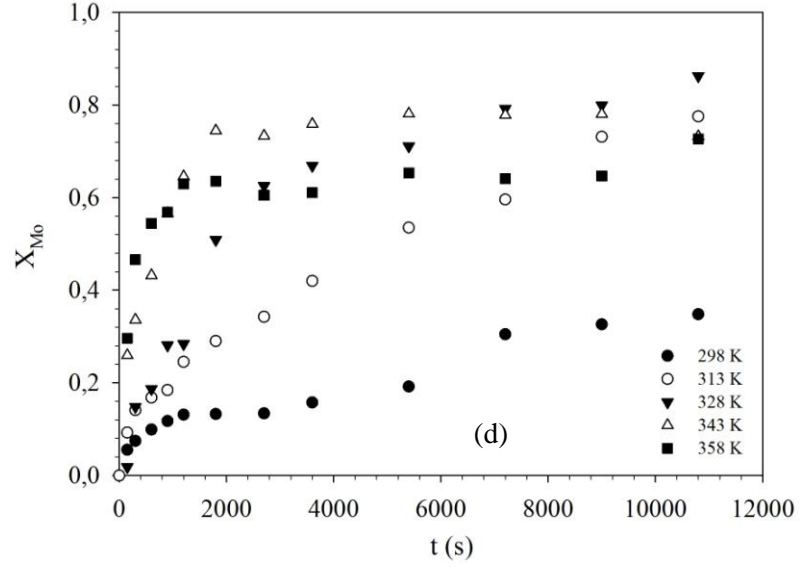




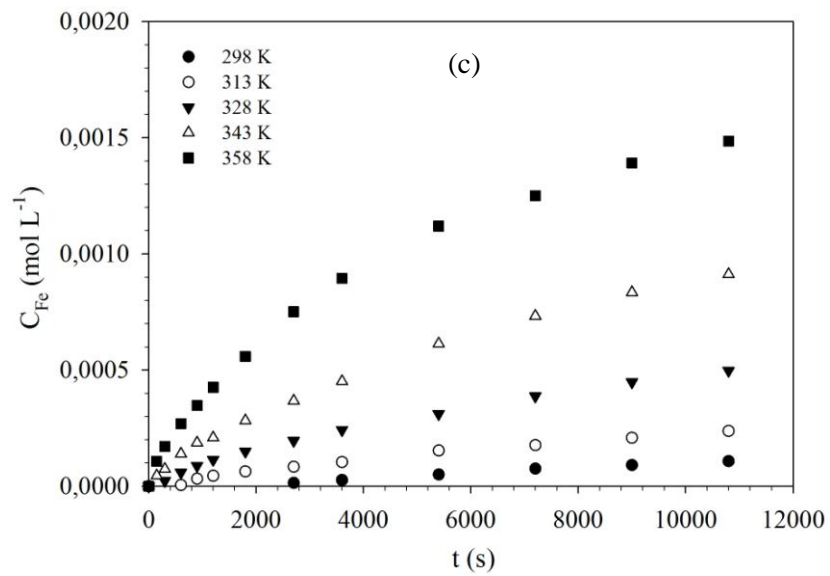
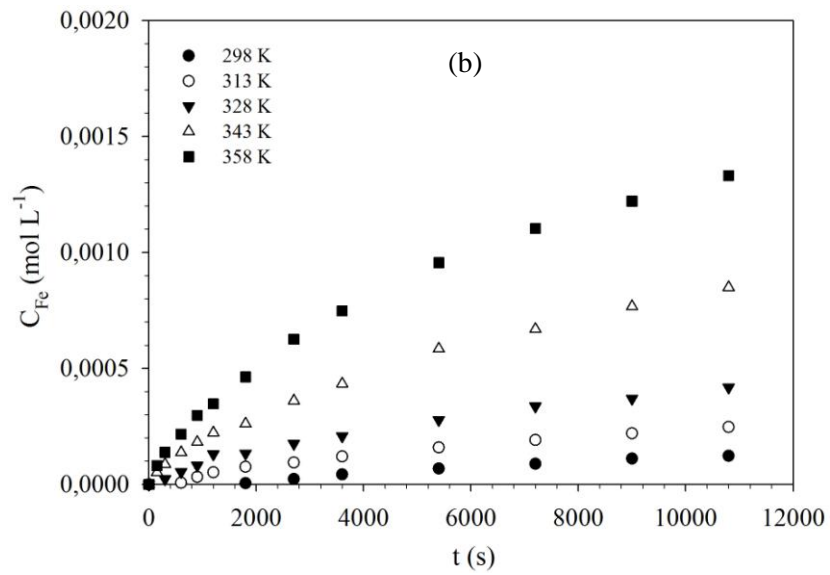
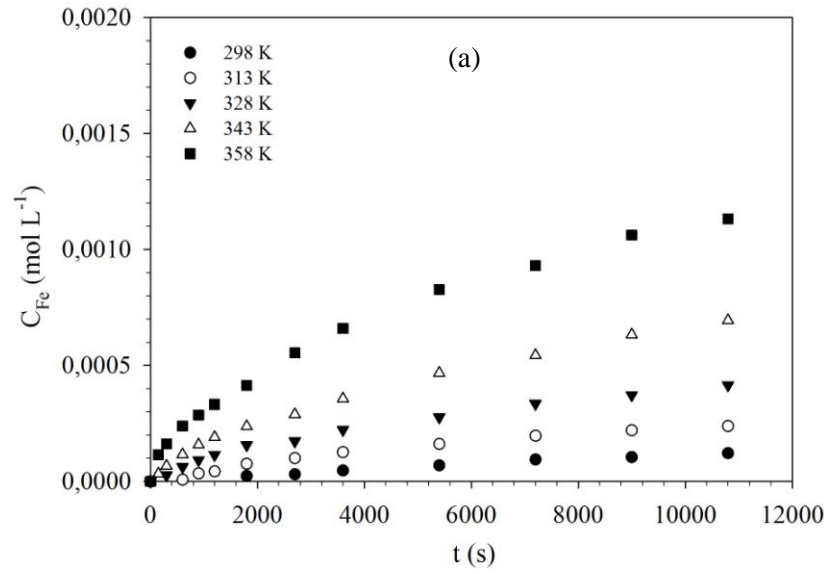
Şekil 4.28. Değişik deney sıcaklıklarında konsantrasyonun şelit cevherinden çözeltiye geçen Ca'nın konsantrasyonunun süre ile değişimi  
 (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500  $\text{dakika}^{-1}$ )

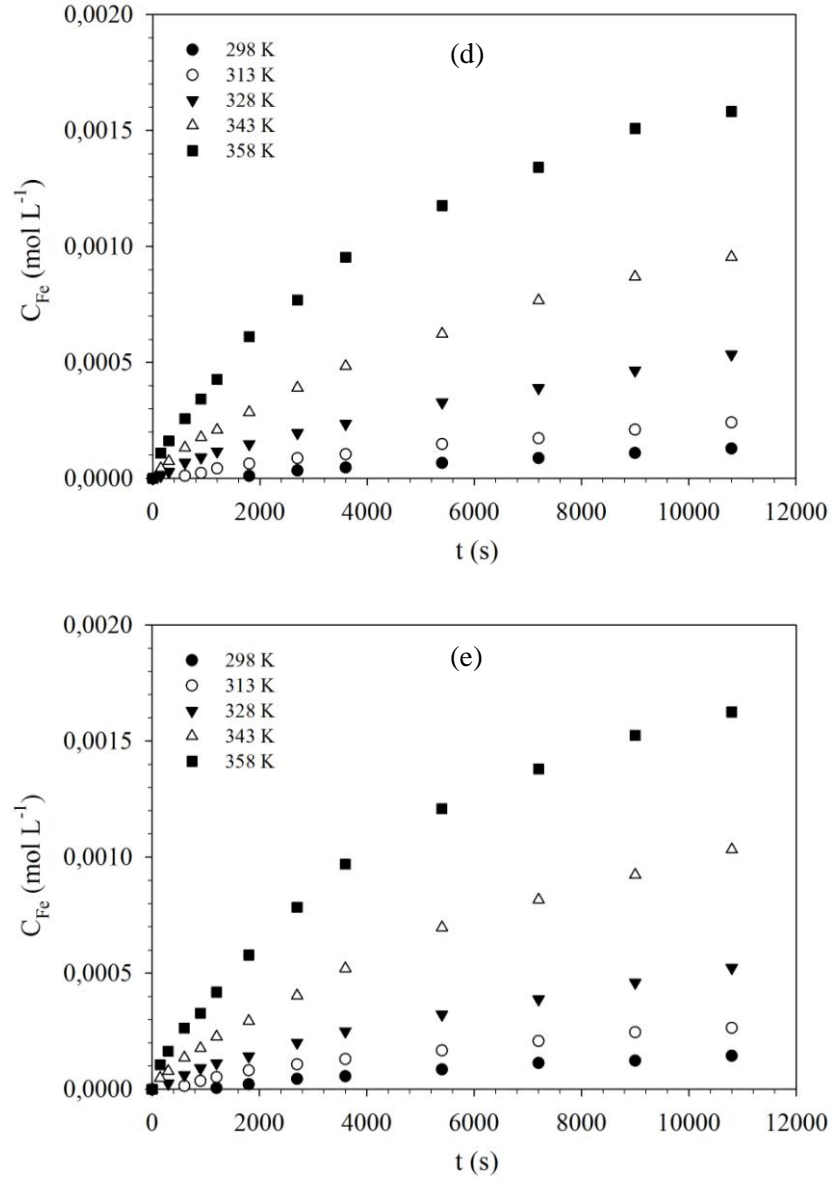




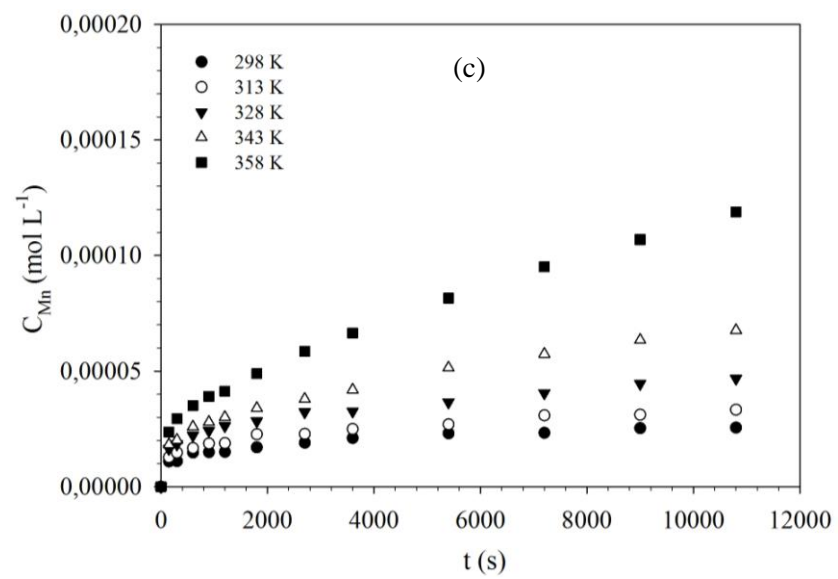
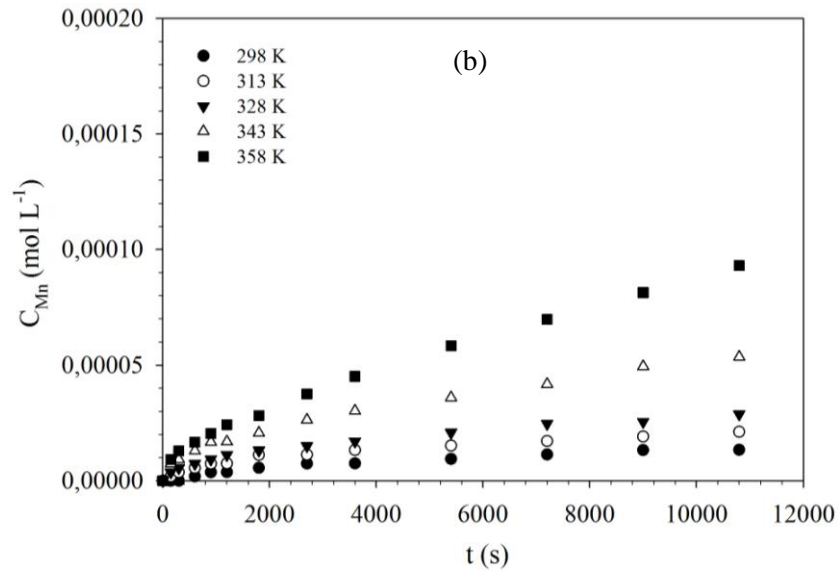
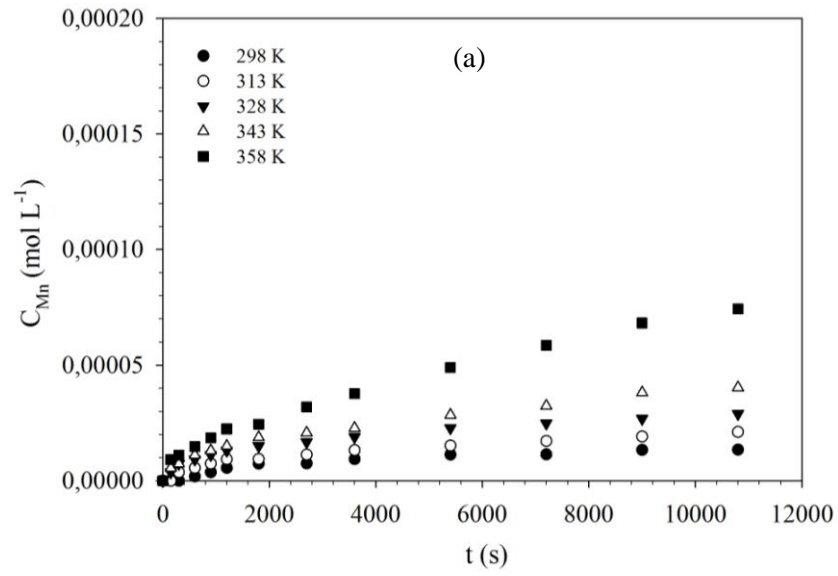


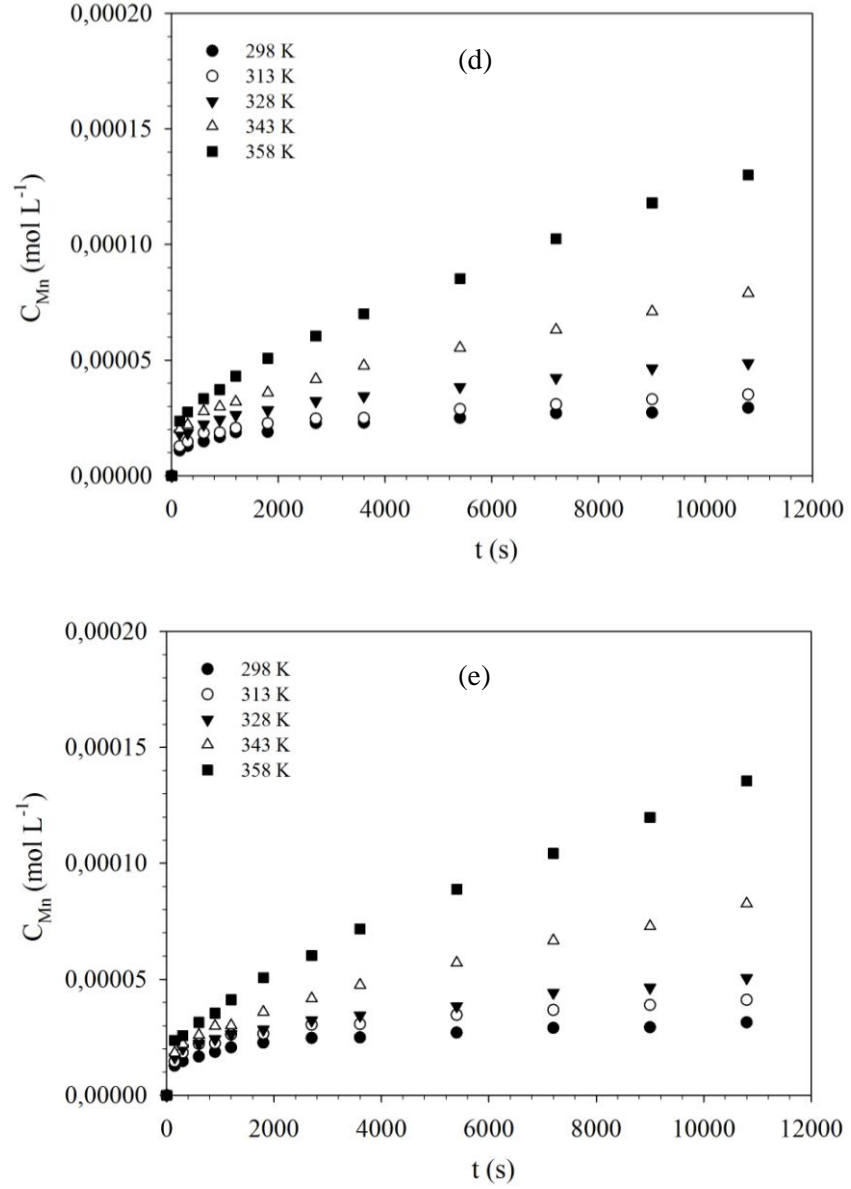
Şekil 4.29. Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mo'nun fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)



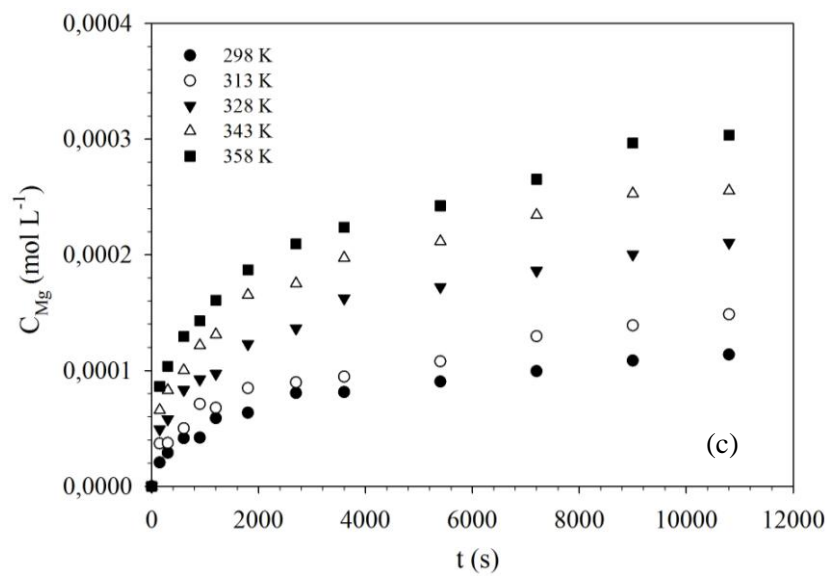
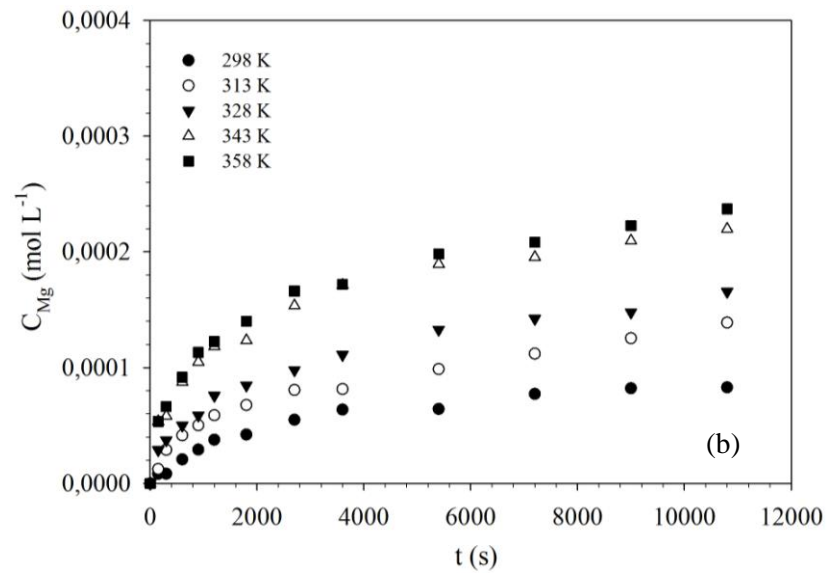
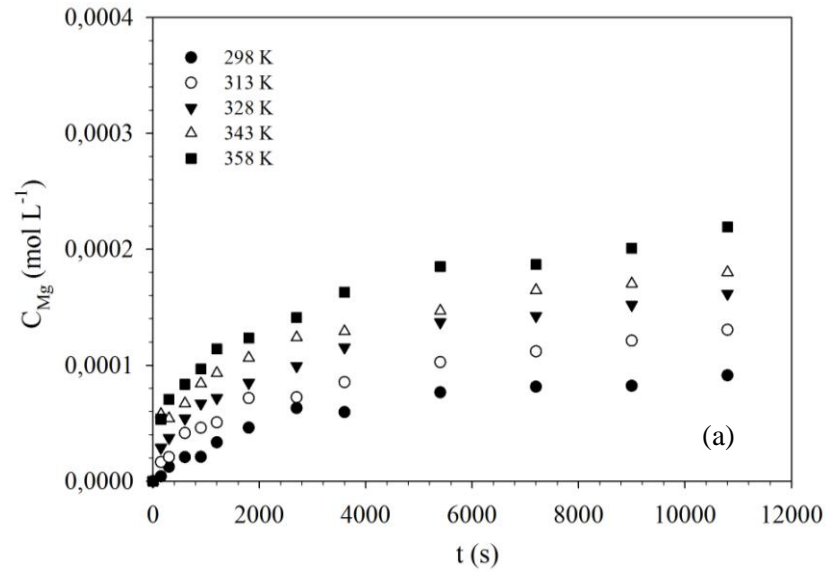


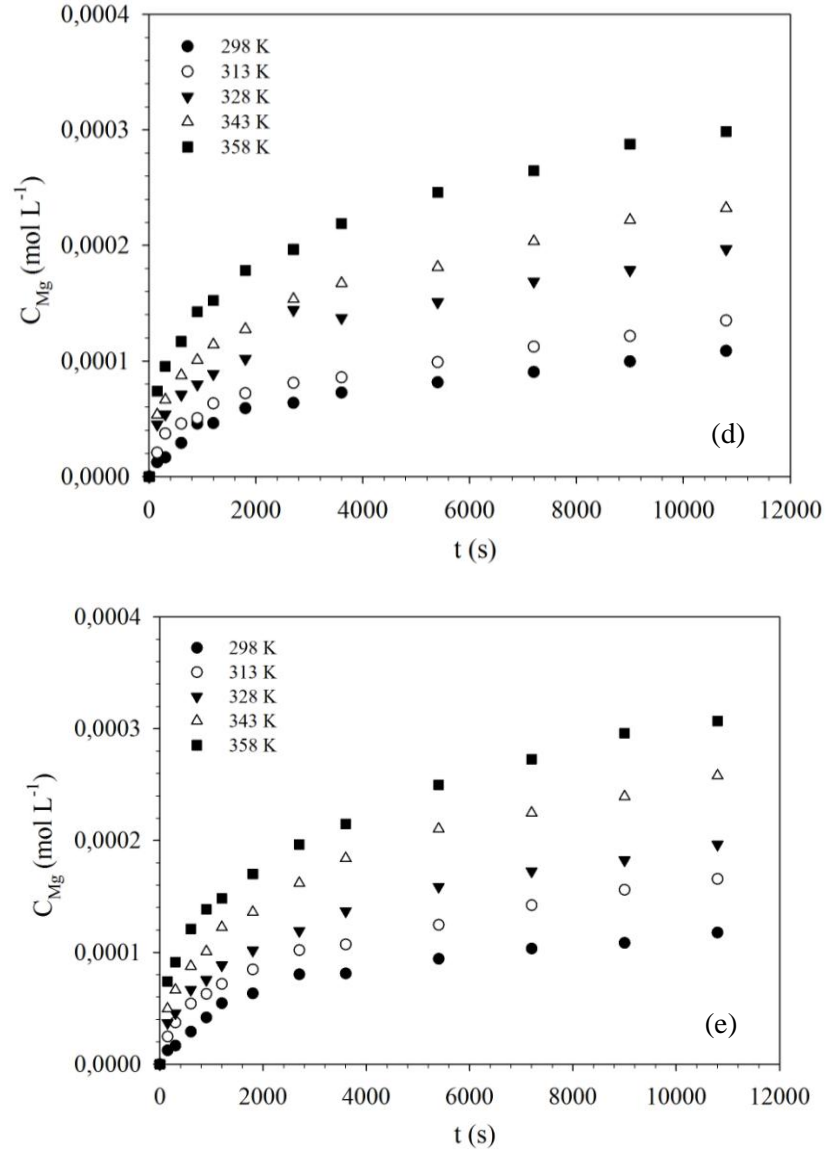
Şekil 4.30. Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Fe'in konsantrasyonunun süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)





Şekil 4.31. Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mn'in konsantrasyonunun süre ile değişimi  
 (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)



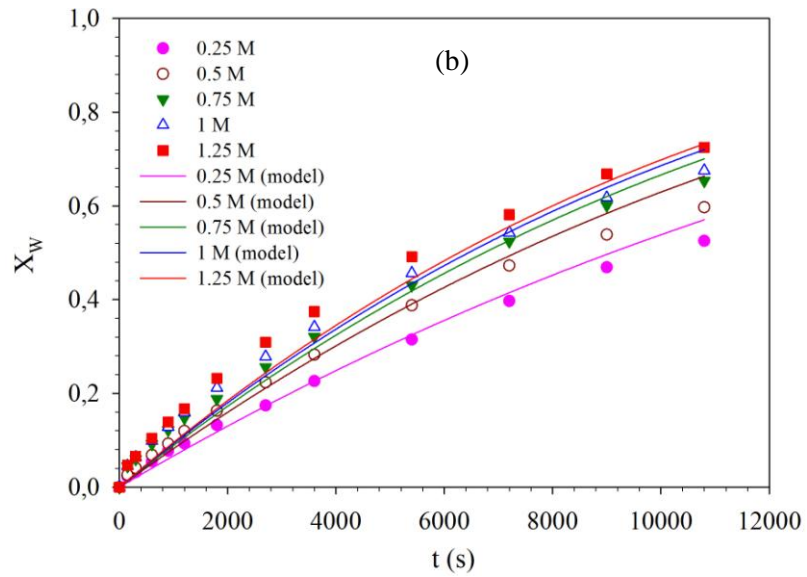
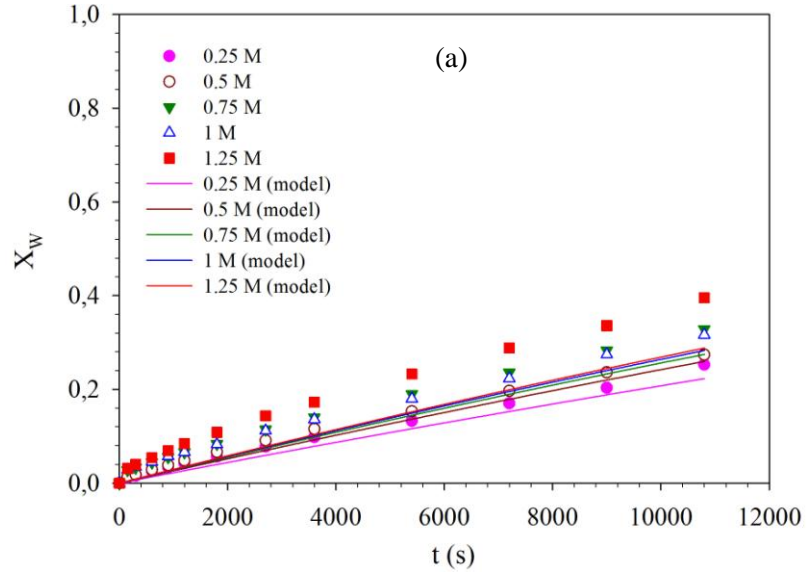


Şekil 4.32. Değişik deney sıcaklıklarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mg'nun konsantrasyonunun süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1, e-1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

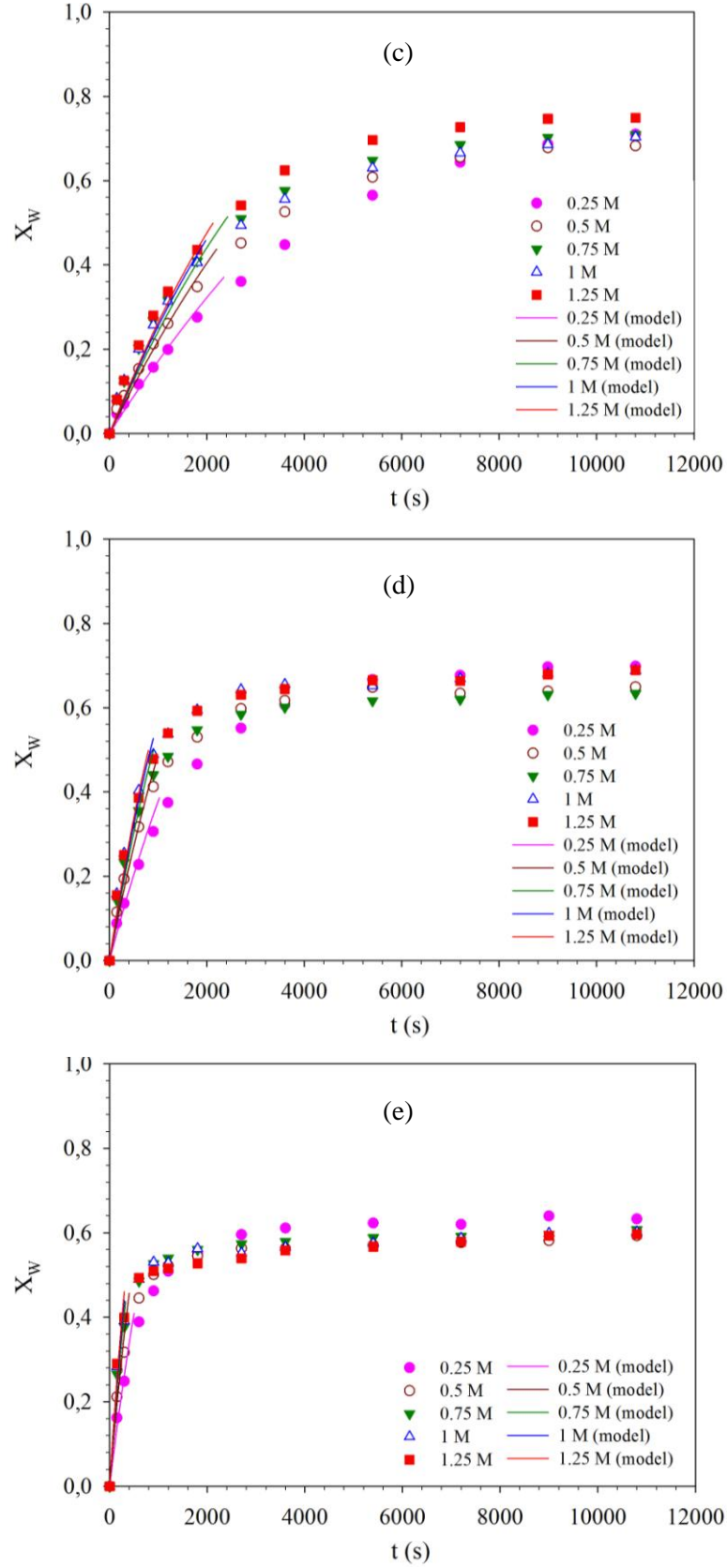
#### 4.4.2.3. Okzalik Asit Konsantrasyonunun Konsantre Şelit Cevherinin Çözünürleştirilmesi Üzerine Etkisi

150 – 180  $\mu\text{m}$  tane boyutu aralığındaki 4.5 g konsantre şelit cevheri kullanılarak 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında ve 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde çözeltiliye geçen elementlerin miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin süre ile değişimleri her bir  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonu için Bölüm 4.4.2.2'de verilmişti. Okzalik asit konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisini belirlemek amacıyla çizilen grafiklerde de aynı

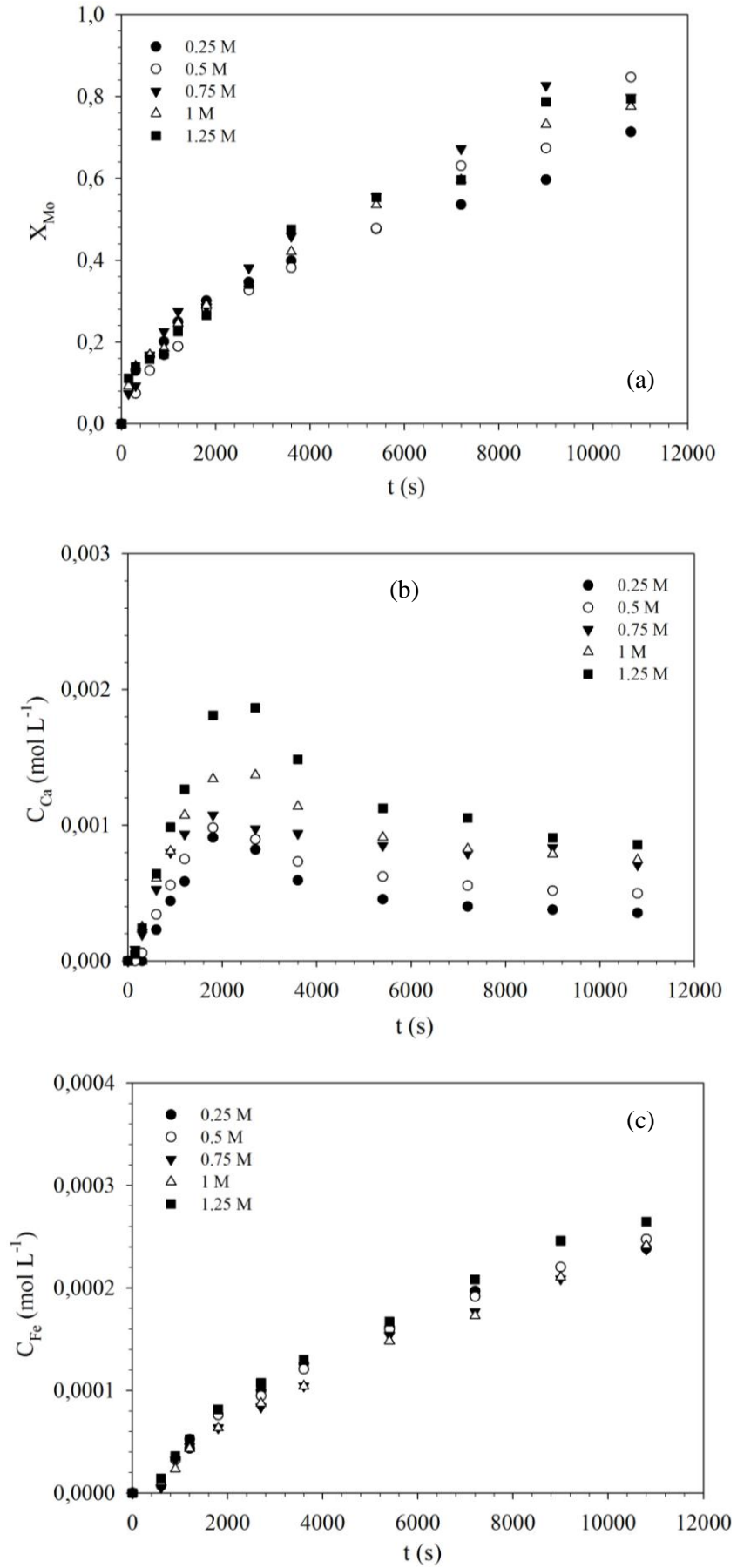
deneylerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Deneyler sırasında çözeltiliye geçen W miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin süre ile değişimleri her bir sıcaklık için Şekil 4.33'de verilmiştir. Çözeltiliye geçen Mo miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümlerin ve Ca, Fe, Mn ve Mg'un konsantrasyonlarının süre ile değişimleri ise 313 K sıcaklık için sırasıyla Şekil 4.34'de gösterilmiştir.

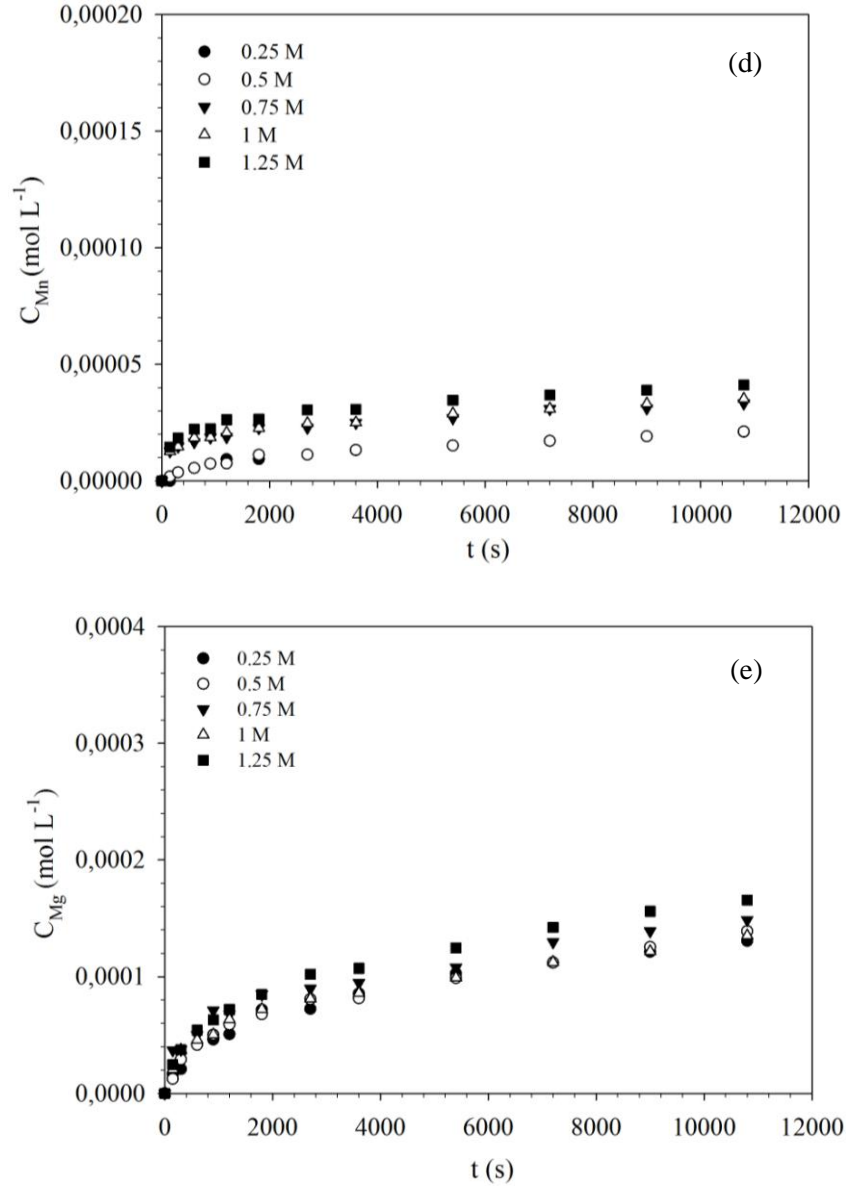






Şekil 4.33. Değişik  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen W'nin fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi  
(Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180  $\mu m$ ,  $H_2C_2O_4$  çözeltisi: 1 L, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343, e-358 K, karıştırma hızı: 500  $dakika^{-1}$ )



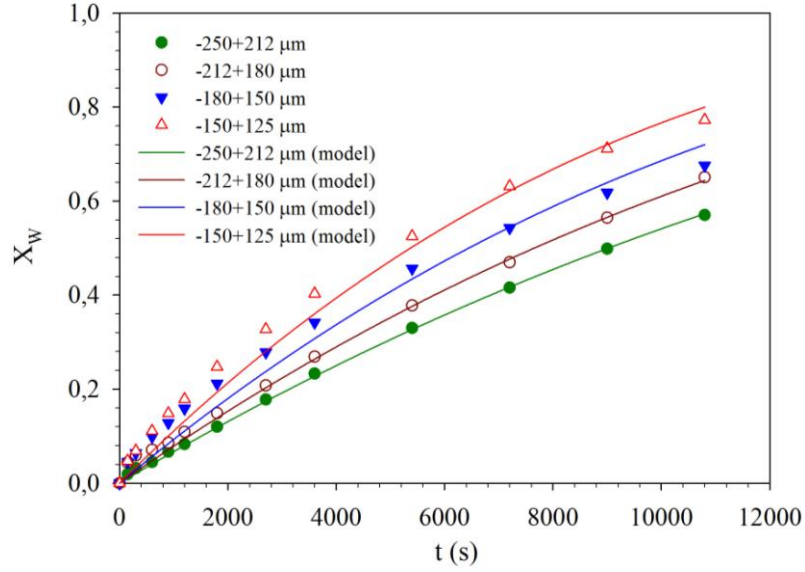


Şekil 4.34. Değişik H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonlarında konsantre şelit cevherinden çözeltiliye geçen Mo'ın fraksiyonel dönüşümünün (a) ve Ca (b), Fe (c), Mn (d) ve Mg'un (e) konsantrasyonlarının süre ile değişimi  
(Şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150-180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

#### 4.4.2.4. Konsantre Şelit Cevherinin Tane Boyutunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

Konsantre şelit cevherinin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisinin belirlenmesi amacıyla 4 farklı tane boyutu aralığındaki konsantre şelit cevheri kullanılarak Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. 313 K sıcaklıkta, 1 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonunda ve 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyler sırasında çözeltiliye geçen tungsten miktarından hesaplanan

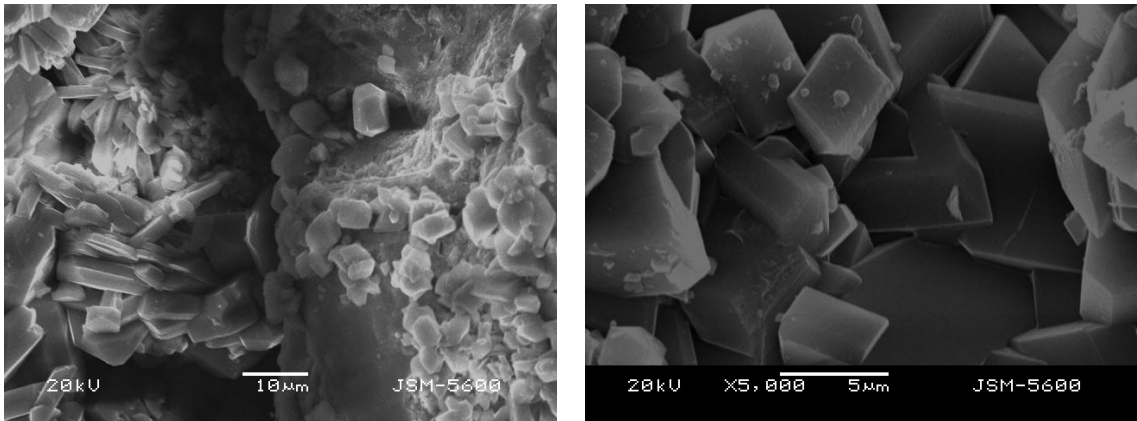
fraksiyonel dönüşümlerin süre ile değişimleri her bir tane boyutu için Şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.35. Farklı tane boyutu aralıklarındaki konsantre şelit cevherinden çözeltiye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi (Şelit miktarı: 4.5 g,  $H_2C_2O_4$  çözeltisi: 1 L, 1 M, sıcaklık: 313 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

#### 4.4.2.5. Konsantre Şelit Cevherinin Liç Artıklarınının SEM-EDS Analizleri

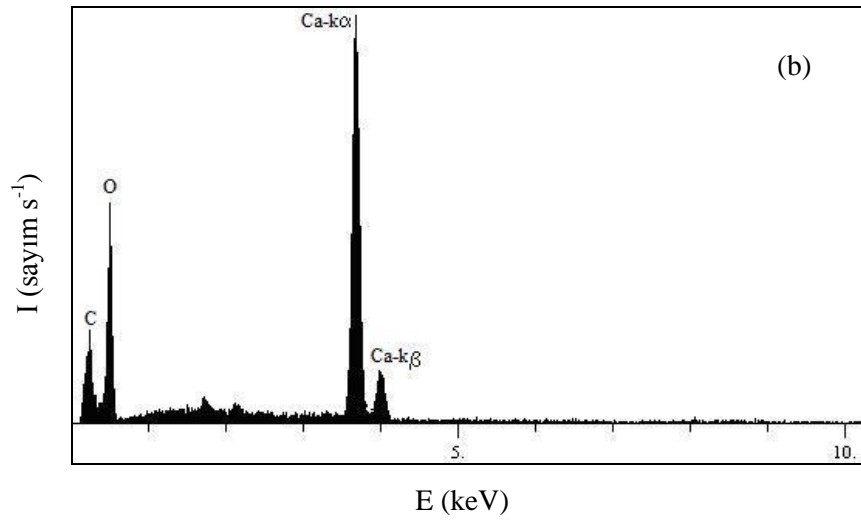
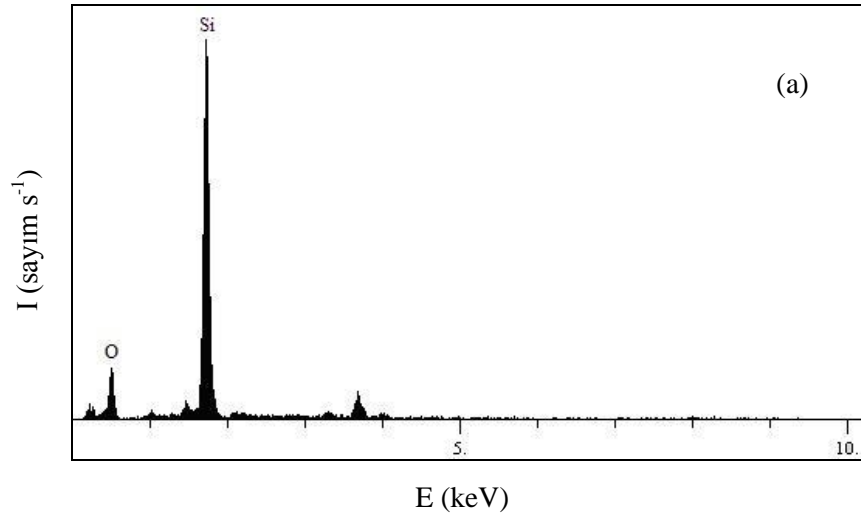
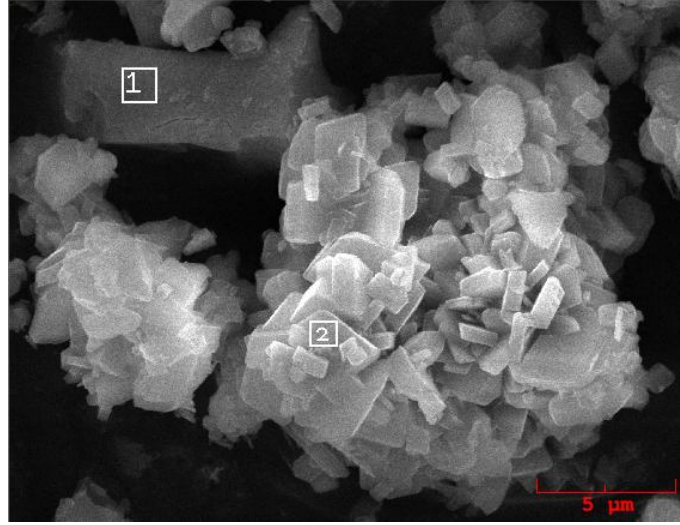
Konsantre şelit cevherinin katı liç artıklarının morfolojik yapılarının gözlemlenmesi ve liç reaksiyonu sırasında oluşan katı haldeki ürünün reaktan yüzeyine tutunma davranışının incelenmesi amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. Liç artıklarının SEM fotoğrafları Şekil 4.36’da, EDS analizleri ise Şekil 4.37’de gösterilmiştir.



(a)

(b)

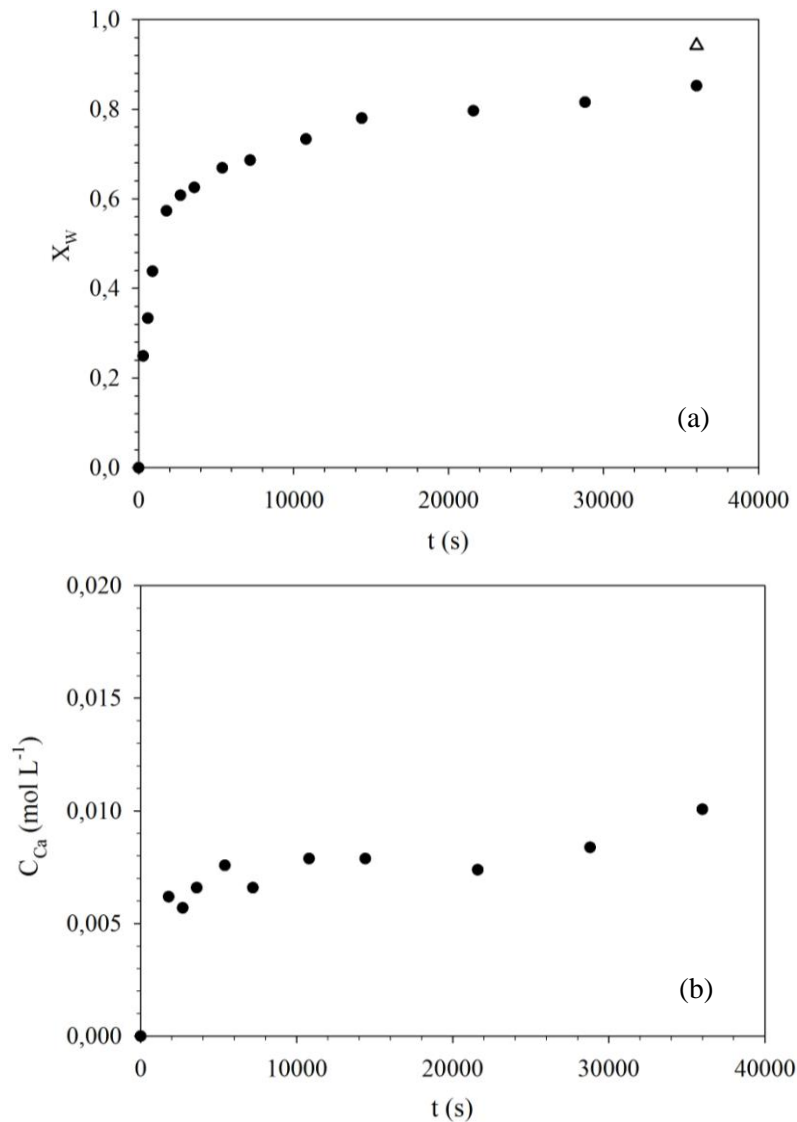
Şekil 4.36. Konsantre şelit cevheri ile gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde elde edilen liç artıklarının SEM fotoğrafları (Liç deney koşulları: şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150 – 180 µm, çözelti hacmi: 1 L, sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonu: a- 328 K ve 0.25 M, b- 358 K ve 1.25 M, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)



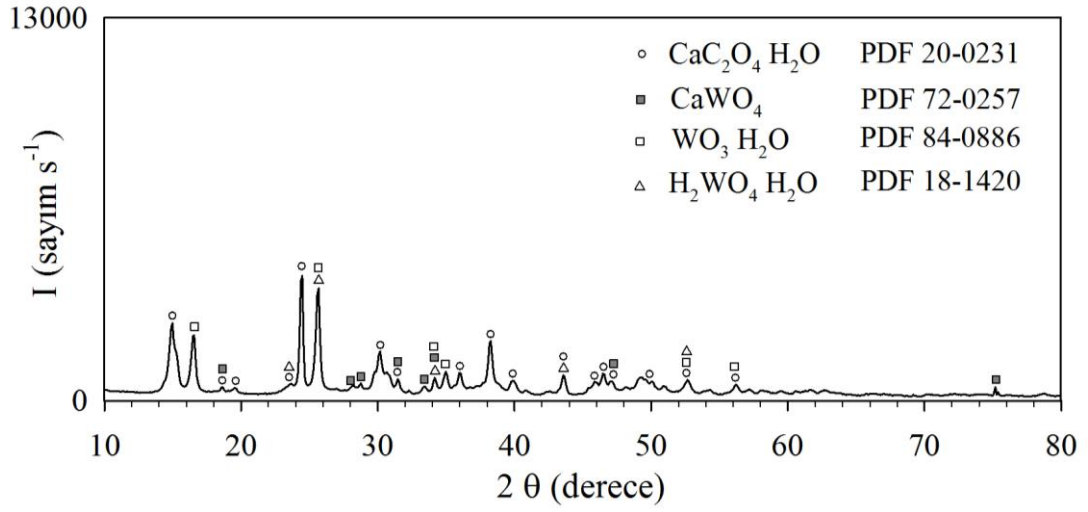
Şekil 4.37. Liç artığının farklı bölgelerinden alınan bölgesel EDS (a- 1, b- 2 numaralı bölge) analizi sonuçları (Liç deney koşulları: şelit miktarı: 4.5 g, tane boyutu: 150 – 180 µm, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 1.25 M, sıcaklık: 358 K, karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

#### 4.5. $\text{CaWO}_4$ 'IN $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİK ORANDA REAKTAN KULLANILDIĞINDAKİ DAVRANIŞI

Liç reaksiyonu stokiometrisini sağlayacak  $\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:2$  (molce) reaktan kullanılarak gerçekleştirilen deney sırasında farklı sürelerde çözeltiliye geçen W miktarlarından hesaplanan fraksiyonel dönüşümün ve çözeltiliye geçen Ca'un konsantrasyonunun süre ile değişimleri Şekil 4.38'de; elde edilen liç artığının XRD diyagramı Şekil 4.39'da ve kimyasal bileşimi Tablo 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.38. Çözeltiliye geçen W'in fraksiyonel dönüşümünün (a) ve Ca'un konsantrasyonunun (b) süre ile değişimi (Δ : liç sırasında hidroliz sonucu oluşan tungstik asitlerdeki tungstenin ilave edilmesi ile hesaplanan dönüşüm değeri) (Liç deney koşulları: sentetik  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 71.98 g, tane boyutu: < 38  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, 0.5 M, sıcaklık: 328 K,  $\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:2$  (molce), karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)



Şekil 4.39. Liç artığının XRD diyagramı

(Tarama hızı: 2 derece dakika<sup>-1</sup>, ışın: Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056$  °A)

(Liç deney koşulları: sentetik CaWO<sub>4</sub> miktarı: 71.98 g, tane boyutu: < 38  $\mu$ m, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 0.5 M, sıcaklık: 328 K, CaWO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1:2 (molce), karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

Tablo 4.6. Liç artığının kimyasal bileşimi

(Liç deney koşulları: sentetik CaWO<sub>4</sub> miktarı: 71.98 g, tane boyutu: < 38  $\mu$ m, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi: 1 L, 0.5 M, sıcaklık: 328 K, CaWO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1:2 (molce), karıştırma hızı: 500 dakika<sup>-1</sup>)

CaWO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mol : mol)	CaWO <sub>4</sub> (mmol)	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (mmol)	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (mmol)
1 : 2	14.41	225.59	23.09

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. SENTETİK CaWO<sub>4</sub> VE ŞELİT CEVHERİ

Sentetik CaWO<sub>4</sub>'ın XRD diyagramının sadece CaWO<sub>4</sub>'a ait pikleri içermesi maddenin saf olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1). Konsantre şelit cevherine ait XRD diyagramının ise CaWO<sub>4</sub>'a ait piklerin yanı sıra gang minerallerine ait pikleri de içerdiği görülmektedir (Şekil 4.3). XRF ile yapılan analiz sonucu, şelit cevherinin ağırlıkça % 69.66 CaWO<sub>4</sub> içerdiğini ve gangi demir, silisyum, fosfor, alüminyum, mangan, kükürt, çinko ve magnezyum oksitlerinin oluşturduğunu göstermektedir (Tablo 4.1). Numunelerin kuru eleme ile yapılan fraksiyonlandırmasında homojen tane boyutu dağılımı elde edilememiştir. Sentetik CaWO<sub>4</sub> ve konsantre şelit cevherine yaş eleme uygulanması tanelerin her bir fraksiyonda homojen dağılımını sağlamıştır (Şekil 4.2 ve 4.4).

### 5.2. CaWO<sub>4</sub>'IN OKZALİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİSİNİN VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ

Literatür verilerine göre H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile reaksiyona girmekte ve şelat bileşikleri oluşturmaktadır. İletkenlik ölçüm sonuçlarına göre Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile WO<sub>3</sub> ve C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ü 1:1 mol oranlarında içeren nötral şelat bileşikleri oluşturduğu ve bu tuzları içeren çözeltilerin ısıtılması sırasında şelat bileşiklerinin kararlılık göstermeyerek hidroliz sonucu bozdukları belirtilmiştir. Bir mol H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e karşılık birden fazla mol sayıda tungstatların kullanılması durumunda da 1:1 mol oranında WO<sub>3</sub> ve C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içeren kompleks yapıda şelat tuzlarının olduğu vurgulanmıştır. Oluşan şelat bileşikleri heteropoliasit olarak da adlandırılmaktadır. Tungstik asitin kaynar durumdaki okzalik asitle etkilenmesi sonucu şelat bileşiği elde etmenin mümkün olmadığı bilakis sarımsak hatta bir miktar yeşilimsak renkte fluoresans özelliğe sahip çözeltilerin olduğu ve koloidal yapıda tungstik asit içerdiği belirtilmiştir. Bunun aksine alkali tuzlarının



kararlı yapıda oldukları açıklanmıştır. Kompleks yapıdaki şelat bileşiklerinin anyonlarının bağlı H<sub>2</sub>O içermeyen yapıları yerine bağlı H<sub>2</sub>O içeren yapılarının oluştuğu ve bu durumda kompleks yapıdaki anyonun [WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> şeklinde gösterilmesi gerektiği; iki koordinasyon yerine sahip olduğu ve yapısal bir mol su içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca; bu suyun 150 °C sıcaklığın üzerinde maddeyi terkettiği ifade edilmiştir. Doymuş bir potasyum tungstat okzalit çözeltisine CaCl<sub>2</sub> ilavesi ile beyaz renkte kristalin bir çökelti elde edildiği ve kimyasal formülünün tahminen Ca[WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O] şeklinde olduğu da literatürde yer almıştır [44].

Literatür verilerinin çok önceki yıllara dayanması ve çok etraflı bilgiye sahip olunmaması nedeniyle bu çalışmada öncelikle oluşan kompleks yapıdaki şelatta WO<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mol oranının ve bunun yanı sıra CaWO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içeren çözeltilerdeki çözünürleştirme reaksiyonunun stokiometrisinin ve hangi ürünleri oluşturduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1:0.5, 1:1, 1:1.5 ve 1:2 (molce) olarak uygulanan ve < 38 µm tane boyutundaki 20 g sentetik CaWO<sub>4</sub> kullanılarak 313 K deney sıcaklığında, 1 L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi ve 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızında 10 saat süre ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen liç artıklarının bileşimleri, liç artıklarının reaksiyona girmemiş CaWO<sub>4</sub>, çözünürleştirme reaksiyonu sonucu oluşan CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O ve hidroliz sonucu oluşan tungstik asit karışımından (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) oluştuğunu göstermiştir. Liç artıklarının XRD diyagramları CaWO<sub>4</sub> (PDF 72-0257) ve CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O (PDF 20-0231) maddelerine ait pikleri içermektedir. CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mol oranındaki H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün mol miktarı arttıkça elde edilen liç artıklarındaki CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O miktarı artmış ve reaksiyona girmemiş CaWO<sub>4</sub> miktarı azalmıştır (Tablo 4.2 ve Şekil 4.5).

Liç artıklarının FT-IR diyagramları birbirine tamamen benzemekte ve karışımdaki CaWO<sub>4</sub> ve CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O maddelerinin miktarlarındaki değişime bağlı olarak geçirgenlik değerlerinin şiddetinde farklılıklar göstermektedir (Şekil 4.8). FT-IR diyagramları 3500-3200 cm<sup>-1</sup> bölgesinde CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O maddesine ait yetersiz çözümlenmiş 3254, 3340, 3440 ve 3480 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında dört adet zayıf band, 3064 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında zayıf bir band, 1620 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında şiddetli bir band, 1320 ve 784 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında orta şiddette keskin bandlar ve 665 ile 530 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında zayıf

bandlar içermektedir. 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki bandlar su moleküllerinin simetrik ve asimetrik gerilmelerine, 1620 ve 665  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bandlar su moleküllerinin bükülme ve titreşimlerine aittir. 1664, 1320, 784 ve 530  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bandlar  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  maddesine ait C = O asimetrik bağ gerilmesi, C = O simetrik bağ gerilmesi, O – C = O açılı bükülmesi ve Ca – O bağ gerilmesi frekansları nedeniyle oluşmaktadır.  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  maddesine ait FT-IR diyagramı Bhatt ve Paul'un vermiş oldukları FT-IR diyagramı ile tamamen aynıdır [45]. 2340 ve 2360  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bandlar havada bulunan  $\text{CO}_2$  gazı nedeni ile oluşmaktadır.  $\text{CaWO}_4$  maddesindeki  $\text{WO}_4^{2-}$ 'a ait 931 ve 833  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bağ gerilmesi bandları  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  maddesine ait küçük dalga sayısı bölgesindeki bandlar tarafından örtülmektedir. Tungstik asit maddesinin O – H'ye ait orta genişlikteki bağ gerilmesi bandını 3430  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında,  $\text{H}_2\text{O}$ 'a ait açılı bükülmesi bandını 1620  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görmek mümkündür. Ancak W = O bağ gerilmesi için 910  $\text{cm}^{-1}$  ve O – W – O bağ gerilmesi için 824 ve 756  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bandların  $\text{CaWO}_4$ 'ta olduğu gibi  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ 'ın çok belirgin ve şiddetli bandları arasında kaldığını ve örtülme nedeni ile belirlemenin zor olduğunu belirtmek gerekmektedir.  $\text{H}_2\text{WO}_4$  maddesine ait FT-IR diyagramları detaylı bir şekilde Ingham ve diğerleri tarafından incelenmiştir [46].

$\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:0.5, 1:1, 1:1.5$  ve  $1:2$  (molce) oranları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen liç artıklarının kuru havada çekilen TGA diyagramları 70 - 170 °C (I. bozunma kademesi); 425 - 470 °C (II. bozunma kademesi); 540 - 610 °C (III. bozunma kademesi) ve 620 - 740 °C (IV. bozunma kademesi) sıcaklıkları arasında ağırlık azalmaları; DTA diyagramları I., III. ve IV. bozunma kademelerinde endotermik ve II. bozunma kademesinde ekzotermik piklerin mevcudiyetini ve MS diyagramları I. bozunma kademesinde  $\text{H}_2\text{O}$  [ $m/e = 18 (\text{H}_2\text{O}^+)$ ,  $m/e = 17 (\text{OH}^+)$ ], II. bozunma kademesinde  $\text{CO}_2$  [ $m/e = 44 (\text{CO}_2^+)$ ,  $m/e = 45 (\text{C}^{13}\text{O}_2^+)$ ,  $m/e = 12 (\text{C}^+)$ ], III. bozunma kademesinde  $\text{CO}_2$  [ $m/e = 44 (\text{CO}_2^+)$ ] ve IV. bozunma kademesinde yine  $\text{CO}_2$  [ $m/e = 44 (\text{CO}_2^+)$ ,  $m/e = 45 (\text{C}^{13}\text{O}_2^+)$ ,  $m/e = 12 (\text{C}^+)$ ] gaz çıkışlarını göstermektedir (Şekil 4.11). TGA – DTA – MS diyagramları verilerinden yararlanarak ısıl bozunma reaksiyonlarını aşağıdaki gibi yazmak mümkündür.

I. bozunma kademesinde  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{WO}_4$  bünyelerindeki suyu kaybetmektedir.



Kuti ve arkadaşları  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) için verdikleri TGA diyagramlarında  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'un 1. mol suyunu 75 °C sıcaklıkta, 2. mol suyunu 220 °C sıcaklıkta tamamen kaybettiğini göstermişlerdir [47]. Dolayısıyla etüvde kurutulan numunenin  $\text{H}_2\text{WO}_4$  içermesi daha olasıdır.

II. bozunma kademesinde,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan oluşan  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  bozunmakta ve CO ile  $\text{CO}_2$  oluşturmaktadır.



Bozunma sonucu oluşan CO, hava ortamında çalışıldığı için  $\text{O}_2$  ile reaksiyona girerek  $\text{CO}_2$ 'e dönüşmektedir.



$\text{CO}_2$ 'in oluşma ısısı  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 'ın bozunma ısısından fazla olduğu için DTA diyagramı olayı ekzotermik pik olarak göstermektedir.

III. bozunma kademesinde numuneden az miktarda  $\text{CO}_2$  gazı çıkışı olmaktadır. Bu  $\text{CO}_2$  çıkışının  $\text{CaCO}_3$ 'ün bozunmasının başladığı sıcaklıktan önce görülmesi farklı bir bozunma mekanizmasının varlığını ortaya çıkarmaktadır. Termal analiz sırasında uygulanan sıcaklık artışı ile karışımda bulunan maddelerin bir kompleks ara karbonat bileşiği oluşturduğu ve bu kademede bunun bozunduğu düşünülebilir. Karışımda az miktarda  $\text{H}_2\text{WO}_4$  bulunması ve TGA diyagramında çok düşük ağırlık azalması elde edilmesi bu yorumu güçlendirmektedir.

IV. bozunma kademesinde II. bozunma kademesinde oluşan  $\text{CaCO}_3$  bozunmaktadır.



Liç artıklarının Ar ortamında çekilen TGA diyagramları kuru hava ortamında çekilenlere benzemektedir. DTA diyagramları ise kuru hava ortamında çekilenlerden farklı olarak II. bozunma adımını endotermik pik olarak göstermektedir. Analizler Ar atmosferinde yapıldığı için bozunma sonucu oluşan CO'nin CO<sub>2</sub>'e yükseltgenmesi mümkün değildir. Liç artıklarının Ar ortamında çekilen MS diyagramları II. bozunma kademesinde CO gazı oluşumunu [m/e = 28 (CO<sup>+</sup>), m/e = 29 (C<sup>13</sup>O<sup>+</sup>), m/e = 16 (O<sup>+</sup>) ve m/e = 12 (C<sup>+</sup>)] ve az miktarda CO<sub>2</sub> oluşumunu da göstermektedir (Şekil 4.12). Ar ortamında III. bozunma kademesi TGA ve MS diyagramlarında görülürken; DTA diyagramlarında görülememektedir.

Liç artıklarının kuru hava ve Ar ortamında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.2'deki verilerden teorik olarak hesaplanan ağırlık azalmaları Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Liç artıklarının kuru hava ile Ar ortamlarında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.2'deki verilere göre stokiometrik hesaplama ile bulunan ağırlık azalması değerleri

CaWO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mol:mol)	TGA		Tablo 4.2 verilerine göre (%)
	Ar (%)	Kuru hava (%)	
1 : 0.5	6.51	6.93	8.12
1 : 1	16.65	15.68	17.78
1 : 1.5	23.63	25.36	29.85
1 : 2	38.67	38.72	40.98

Liç artığında bulunan CaWO<sub>4</sub>, TGA – DTA – MS analizleri sırasında bir değişime uğramamaktadır. TGA diyagramlarında görülen ağırlık azalmaları, numunede H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ve CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O maddeleri bulunduğu kabulüne dayandırılarak yapılan teorik hesaplama sonucu bulunan değerlerden bir miktar daha düşüktür. Bu durumun numunelerin etüvde 105 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulmaları sırasında CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O ve H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>'in bir miktar su kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısı ile TGA – DTA – MS analizlerine tabi tutulan numuneler CaWO<sub>4</sub>'ın yanında CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> xH<sub>2</sub>O ve WO<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O (x < 1) şeklinde maddeleri içermektedir. Suyun olması

gereken değerlerden daha az olması, deneysel ağırlık azalmalarının biraz küçük bulunmasına neden olmaktadır.

$\text{CaWO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:0.5, 1:1; 1:1.5$  ve  $1:2$  (molce) oranları ile gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon karışımındaki liç artıklarının süzülmesinden sonra arta kalan liç çözeltileri  $1:0.5$  hariç çözeltide bir miktar çözünmüş halde kalsiyum içermektedir. Liç çözeltileri ikiye ayrılmış ve birinci kısım, şelat tuzlarının hidrolizle bozunması nedeniyle  $40\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta günlerce süren buharlaştırma işlemine tabi tutulmuştur.  $40\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta elde edilen katı ürünün kantitatif kimyasal analiz ve XRD analiz sonuçlarına göre şelatların  $40\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta dahi kurutulmaları sırasında bozunduğunu ve bozunma ürünü olarak  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{WO}_4$  ile  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oluşturduklarını göstermektedir. Katı ürün içinde  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  miktarı oldukça az olduğu için XRD ile belirlenmesi mümkün olmamaktadır (Tablo 4.3 ve Şekil 4.6). Katı ürünlerin FT-IR diyagramları birbirine tamamen benzemektedir (Şekil 4.9). Katı ürünlerin FT-IR diyagramlarında  $3420$  ve  $3500\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülen bandlar  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  maddesinin O – H grubunun gerilme titreşiminden;  $1686\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki band C = O gerilme titreşiminden;  $1260\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki band C – O gerilme titreşiminden ve  $730\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki band C – C yapısal titreşiminden oluşmaktadır.  $\text{H}_2\text{WO}_4$  maddesinin O – H bağ gerilmesine ait orta genişlikteki bandını  $3420\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında,  $\text{H}_2\text{O}$ 'a ait açılı bükülmesi bandını  $1624\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görmek mümkündür. W = O bağ gerilmesi için  $922\text{ cm}^{-1}$  ve O – W – O bağ gerilmesi için  $824$  ve  $756\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bandlar  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'un C – C bağına ait pik tarafından örtülmektedir.

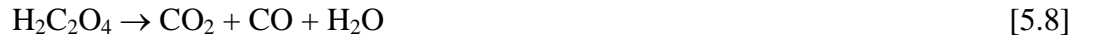
Etüvde  $40\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kurutulmuş elde edilen katı maddelerin kuru hava ortamında elde edilen TGA diyagramları maddelerin  $50 - 100\text{ }^\circ\text{C}$  (I. bozunma kademesi);  $115 - 185\text{ }^\circ\text{C}$  (II. bozunma kademesi);  $185 - 245\text{ }^\circ\text{C}$  (III. bozunma kademesi),  $245 - 300\text{ }^\circ\text{C}$  (IV. bozunma kademesi) ve  $425 - 465\text{ }^\circ\text{C}$  (V. bozunma kademesi) sıcaklık aralıklarında ağırlık azalmaları; DTA diyagramları I ve II. bozunma kademeleri için şiddetli endotermik, III. ve IV. bozunma adımları için zayıf endotermik ve V. bozunma adımı için zayıf ekzotermik pikler; MS diyagramları I. bozunma kademesinde  $\text{H}_2\text{O}$  [ $m/e = 18 (\text{H}_2\text{O}^+)$ ,  $m/e = 17 (\text{OH}^+)$ ]; II, III ve IV. bozunma kademelerinde  $\text{H}_2\text{O}$  [ $m/e = 18 (\text{H}_2\text{O}^+)$ ,  $m/e = 17 (\text{OH}^+)$ ] ve  $\text{CO}_2$  [ $m/e = 44 (\text{CO}_2^+)$ ,  $m/e = 45 (\text{C}^{13}\text{O}_2^+)$ ] ve

$m/e = 12$  ( $C^+$ )] ve V. bozunma kademesinde  $CO_2$  [ $m/e = 44$  ( $CO_2^+$ )]'in çıkışını göstermektedir (Şekil 4.13). TGA – DTA – MS diyagramlarından elde edilen bilgiler yardımı ile bozunma adımlarında oluşan reaksiyonları aşağıdaki gibi ifade etmek mümkündür.

I. bozunma kademesinde  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  ve  $H_2WO_4 \cdot H_2O$  maddeleri birlikte su kaybetmektedir.



II. bozunma kademesinde, I. kademede oluşan  $H_2C_2O_4$ 'ün,  $H_2O$ ,  $CO$  ve  $CO_2$ ;



$H_2WO_4$ 'ün ise II., III. ve IV. bozunma kademelerinde  $H_2O$  kaybetmeye devam ettiği görülmektedir.  $WO_3$ 'ün  $H_2O$  ile oluşturduğu bileşiklerin  $3WO_3 \cdot H_2O$ ,  $2WO_3 \cdot H_2O$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  ve  $WO_3 \cdot 2H_2O$  şeklinde olduğu dikkate alınırsa [47], bozunma reaksiyonunun  $H_2WO_4 \rightarrow 2WO_3 \cdot H_2O \rightarrow 3WO_3 \cdot H_2O$  şeklinde gelişeceği tahmin edilmektedir.

IV. bozunma kademesinde  $H_2O$  çıkışı ile birlikte bir miktar  $CO_2$  çıkışı olduğu da görülmektedir. Bu durumu termal analiz sırasında ısıtma etkisi ile oluşan kalsiyum tungsten karbonat bileşiğinin bu sıcaklıklarda bozunması şeklinde açıklamak mümkündür.

V. bozunma kademesinde görülen  $CO_2$  çıkışı ile olan bozunmanın kalsiyum aqua okzalato tungstatın  $\{Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]\}$   $40^\circ C$  sıcaklıkta kurutulması sonucu kararlılığını yitirerek hidrolizi ile oluşan  $CaC_2O_4$ 'ın bozunması sonucu olduğu tahmin edilmektedir ([5.3] reaksiyonu). Oluşan  $CO$  ise havadaki  $O_2$  ile  $CO_2$  oluşturmaktadır ([5.4] reaksiyonu).

Oluşan  $CaCO_3$  az miktarda olup artan sıcaklık ile birlikte bozularak  $CaO$  oluşturmaktadır.

Liç çözeltilisinin 40 °C sıcaklıkta kurutulması ile elde edilen katı maddenin Ar ortamındaki TGA – DTA – MS analiz sonuçları (Şekil 4.14) kuru havada elde edilen diyagramlara benzemektedir ve aynı şekilde yorumlanması mümkündür. Ancak V. bozunma kademesinde kuru hava ortamında elde edilen DTA diyagramlarında görülen ekzotermik piklerin Ar ortamında oluşmadığı görülmüştür. Bu durum karışımda az miktarda bulunan  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 'in bozunması sonucu CO oluştuğu ve ortamda  $\text{O}_2$  olmadığı için  $\text{CO}_2$ 'e yükseltgenmediği şeklinde yorumlanabilir. MS diyagramında V. bozunma kademesinde görülen  $\text{CO}^+$ 'e [m/e = 28 ( $\text{CO}^+$ )] ve  $\text{CO}_2^+$ 'e [m/e = 44 ( $\text{CO}_2^+$ )] ait iyonik şiddetlerdeki artış  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 'in bozunduğunu doğrulamaktadır. 650 – 675 °C sıcaklıklar arasında görülen  $\text{CO}_2$  [m/e = 44 ( $\text{CO}_2^+$ )]'e ait iyonik şiddetteki artış  $\text{CaCO}_3$ 'ün bozunduğunu göstermektedir.

Liç çözeltilerinin 40 °C sıcaklıkta buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava ve Ar ortamında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.3'deki verilerden teorik hesaplama ile bulunan ağırlık azalmaları Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Liç çözeltilerinin 40 °C sıcaklıkta buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava ile Ar ortamlarında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.3'deki verilere göre stokiometrik hesaplama ile bulunan ağırlık azalması değerleri

<b>CaWO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (mol:mol)</b>	<b>TGA</b>		<b>Tablo 4.3 verilerine göre (%)</b>
	<b>Ar (%)</b>	<b>Kuru hava (%)</b>	
1 : 0.5	38.55	38.81	44.98
1 : 1	39.68	39.57	45.3
1 : 1.5	42.03	41.66	46.24
1 : 2	44.53	45	49.33

TGA diyagramlarında görülen ağırlık azalmaları numunede  $\text{H}_2\text{WO}_4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  maddeleri bulunduğu kabulüne dayandırılarak yapılan teorik hesaplama sonucu bulunan değerlerden küçüktür. Bunun nedeni teorik hesaplamada  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ 'da 1 mol;  $\text{H}_2\text{WO}_4\text{H}_2\text{O}$ 'da 1 mol ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'de 2 mol kristal suyu bulunduğu kabulüne dayanılarak hesaplama yapılmış olmasıdır. Maddelerin düşük sıcaklıklarda dahi kristal suyunu verme eğiliminde olması nedeniyle gerçekte

$H_2C_2O_4 \cdot xH_2O$ 'de  $x < 2$  ve  $H_2WO_4 \cdot xH_2O$ 'de  $x < 1$  olduğu ortadadır. Kristal suların gereken değerlerden küçük olması deneysel ağırlık azalmasının teorik ağırlık azalmasından küçük bulunmasına neden olmaktadır.

Liç çözeltilisinin ikinci kısmının Amberlyst-15 iyon değiştiriciden geçirildikten sonra 40 °C sıcaklıkta günlerce buharlaştırılması ile elde edilen katı maddenin kalsiyum içermediği yapılan kantitatif analiz sonucu bulunmuştur. Katı maddenin kuru hava ve Ar ortamında çekilen TGA – DTA – MS diyagramları iyon değiştiriciden geçirilmeyen çözeltilinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddenin diyagramları ile V. bozunma kademesine kadar birbirine benzemektedir ve yorumlanması da aynıdır (Şekil 4.15 ve 4.16). V. adımın görülmemesinin nedeni çözeltilinin  $Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  içermemesinden dolayı ısıtılması sırasında hidroliz nedeni ile  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  oluşmamasıdır.

Liç çözeltilerinin iyon değiştiriciden geçirildikten sonra 40 °C sıcaklıkta buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava ve Ar ortamında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.4'deki verilerden teorik hesaplama ile bulunan ağırlık azalmaları Tablo 5.3'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Liç çözeltilerinin iyon değiştiriciden geçirildikten sonra 40 °C sıcaklıkta buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin kuru hava ile Ar ortamlarında çekilen TGA diyagramlarında görülen ve Tablo 4.4'deki verilere göre stokiometrik hesaplama ile bulunan ağırlık azalması değerleri

CaWO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mol:mol)	TGA		Tablo 4.4 verilerine göre (%)
	Ar (%)	Kuru hava (%)	
1 : 0.5	40.3	40.45	44.98
1 : 1	42.51	42.4	45.88
1 : 1.5	43.15	42.85	46.85
1 : 2	50.51	50.47	49.72

Tablo 5.3'den görüleceği üzere katı maddelerin  $H_2WO_4 \cdot H_2O$  ve  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 'dan oluştuğu kabulüne göre hesaplanan ağırlık azalmaları Amberlyst-15 iyon

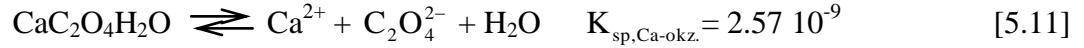


değiştiricisinden geçirilmeyen çözeltinin kurutulmasından elde edilen katı maddelerin teorik olarak hesaplanan ağırlık azalmalarından çok az fazladır.

İyon değiştiriciden geçirilmiş liç çözeltilerinin buharlaştırılması ile elde edilen katı maddelerin XRD diyagramlarını (Şekil 4.7) Şekil 4.6 gibi; FT-IR diyagramlarını (Şekil 4.10) Şekil 4.9 gibi yorumlamak mümkündür.

TGA – DTA – MS analizleri ICP-OES ile yapılan kantitatif kimyasal analizlerin yanı sıra bir miktar kalsiyumun  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  şeklinde çözeltiliye geçtiğini kanıtlamaktadır.

$\text{CaWO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi sonucu oluşan  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözeltilerde çözünme olasılığının olup olmadığının da irdelenmesi gerekmektedir.



dengeleri [48] ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisinin başlangıç molar konsantrasyonunun  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0$  olduğu dikkate alındığında reaksiyon stokiometrisinden

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 + C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + C_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} + C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \quad (5.1)$$

olduğu bulunmaktadır. [5.9] ile [5.10] reaksiyonları ve (5.1) bağıntısından

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{C_{\text{H}^+}^2 + K_{a_1} C_{\text{H}^+} + K_{a_1} K_{a_2}} \quad (5.2)$$

elde edilir ki; (5.1) bağıntısında yerine konarak

$$C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = K_{\text{sp,Ca-okz.}} \quad (5.3)$$

$$C_{Ca^{2+}} (C_{Ca^{2+}} + C_{H_2C_2O_4}^0) \alpha_{C_2O_4^{2-}} = K_{sp,Ca-okz} \quad (5.4)$$

(5.4) bağıntısından çözeltinin pH değeri biliniyorsa  $[Ca^{2+}]$  iyonunun çözeltideki konsantrasyonu bulunabilir. 1 M  $H_2C_2O_4$  çözeltisinin pH'ı 0.65 olarak ölçülmüştür.

$$a_{H^+} = C_{H^+} = 10^{-pH} \quad (5.5)$$

(5.5) bağıntısından hesaplanan  $C_{H^+}$  değerinin (5.2) bağıntısında yerine konması ile  $\alpha_{C_2O_4^{2-}} = 4.68 \cdot 10^{-5}$  olarak hesaplanmış ve (5.4) bağıntısından  $Ca^{2+}$  iyonunun çözünürlüğünün  $5.49 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  olduğu bulunmuştur. Bu değer  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın sudaki çözünürlük değerinden ( $5.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) % 8 kadar büyüktür. Ayrıca saf  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  (Merck) maddesi 1 M  $H_2C_2O_4$  çözeltisi ile 328 K sıcaklıkta 3 saat süreyle karıştırılmış ve  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın dibe çökmesinden sonra berrak çözeltide kalsiyum tayini ICP-OES cihazında yapılmıştır. Bu deney sonucunun teorik olarak hesaplanan değerle uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Hesaplama ve kimyasal analiz sonuçları  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın  $H_2C_2O_4$  içeren çözeltilerde çözünmediğini; dolayısı ile kalsiyumun  $Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  şeklinde çözeltilere geçtiğini kanıtlamaktadır.

Kantitatif kimyasal ve TGA – DTA – MS analiz sonuçları oluşan şelatta  $Ca:WO_3:C_2O_4$  mol oranının 1:1:1 olduğunu ve  $CaWO_4$ 'ın 1 molünün çözünürleştirilmesi için 2 mol  $H_2C_2O_4$ 'e ihtiyaç olduğunu ortaya koymuştur.

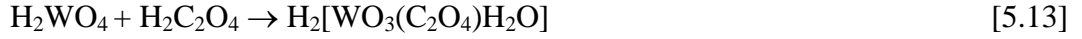
### 5.3. SENTETİK $CaWO_4$ 'IN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ

$CaWO_4$ 'ın çözünürleştirilmesinde kullanılan  $H_2C_2O_4$  diprotik bir asittir ve suda çözüldüğü zaman [5.9] ve [5.10] ile gösterilen denge reaksiyonları oluşmaktadır. [5.9] reaksiyonunun asit sabiti, [5.10] reaksiyonunun asit sabitinden yaklaşık 1000 misli daha büyüktür. Dolayısıyla çözeltinin asitliğini (pH) belirleyen  $H^+$  iyonu miktarı [5.9] denge reaksiyonundan oluşmaktadır. Çözeltide bulunan 1 M  $H_2C_2O_4$ 'ün % 20 kadarı iyonize olurken geri kalanı da molekül halinde çözünmektedir. Bu durum,  $H_2C_2O_4$ 'ün şelat oluşturma özelliğinin yanı sıra çözeltiyi oldukça asidik yapma özelliğinin de bulunduğunu göstermektedir.

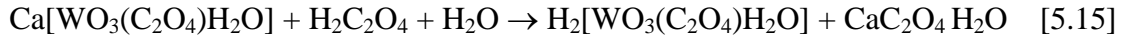
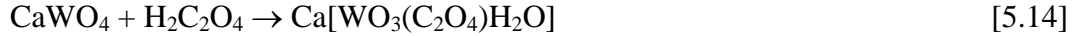
CaWO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içeren çözeltilerdeki çözünürleştirme reaksiyonu katı – sıvı heterojen reaksiyon grubuna girmektedir. Çözünürleştirme reaksiyonu yoğun yapıdaki CaWO<sub>4</sub> tanelerinin yüzeyinde oluşmaktadır (topokimyasal reaksiyon). Bu çözünürleştirme reaksiyonunu inceleyen Potashnikov ve arkadaşları çözünürleştirme reaksiyonunun iki adımda oluştuğunu belirtmişlerdir [43]. Potashnikov ve arkadaşlarına göre birinci adımda H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> oluşmaktadır.



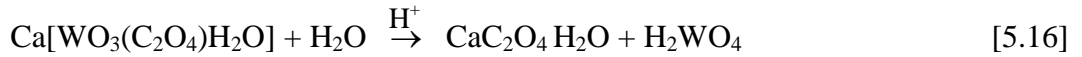
Birinci adımda oluşan H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile reaksiyona girerek ikinci adımda suda çözünebilen hidrojen aqua okzalato tungstat oluşturmaktadır.



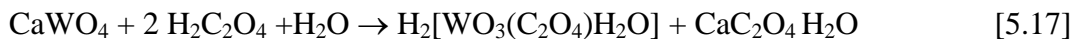
Bu çalışmada, Bölüm 5.2'de yapılan açıklamalar ışığında çözünürleştirmenin Ca[WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O] ara bileşiği üzerinden yürüdüğü bulunmuştur. Birinci adımda Ca[WO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O] oluşmakta ve ikinci adımda bu kalsiyum aqua okzalato tungstat bileşiği tekrar H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile reaksiyona girerek hidrojen aqua okzalato tungstat bileşiğini oluşturmaktadır.



[5.15] reaksiyonu yavaş yürüyen hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>'ün ortamda bulunan H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği iki reaksiyonun toplamından ibarettir ([5.16] ve [5.13]).



Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi oluşmaktadır:



Her iki şelat bileşiğinde WO<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mol oranı 1:1 olmaktadır ve katı ürün olarak CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O oluşmaktadır.

Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi sırasında 1.25 M çözelti ve 358 K sıcaklıkta,  $500 \text{ dakika}^{-1}$  karıştırma hızının taneleri çevreleyen sıvı film tabakasının direncini etkisiz hale getirmede yeterli olduğu ve kimyasal reaksiyon adımının hızı belirlemede etkin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.17). Bu nedenle çözünürleştirme deneylerinde  $500 \text{ dakika}^{-1}$  karıştırma hızı kullanılmıştır. Karıştırma hızının çözünürleştirme üzerine etkisinin belirlendiği deneylerde % 50-60 dönüşümlere kadar artan süre ile birlikte dönüşüm değerlerinde artışlar görülmüş; bu dönüşüm değerlerinden sonra çözünürleştirmenin durduğu belirlenmiştir. Bu durum, katı  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin reaksiyona girmemiş  $\text{CaWO}_4$  tanelerinin etrafını yoğun bir tabaka şeklinde çevrelemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Çözünürleştirme deneyleri sırasında kalsiyumun konsantrasyonunun reaksiyon başlangıcında artan süre ile arttığı ve belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra artan reaksiyon sürelerinde azalarak belli bir değerde yaklaşık sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 4.17).

Bölüm 5.2'de açıklandığı üzere çözeltilerde çözünmüş halde bulunan kalsiyumun katı reaksiyon ürünü olarak oluşan  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'un çözünmesinden oluşması mümkün değildir. Dolayısı ile reaksiyonun  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ara ürünü üzerinden birbirini takip eden iki reaksiyondan oluştuğu ortadadır.

Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın çözünürleştirilmesi üzerine sıcaklığın ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonunun etkilerini belirlemek amacı ile gerçekleştirilen deneylerde 3 g (0.0104 mol)  $\text{CaWO}_4$ 'ın [5.17] reaksiyonuna göre tükenmesi için 0.0208 mol  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  gerekmektedir. Çözünürleştirme reaksiyonunun kinetiğinin belirlenmesi amacı ile yüksek konsantrasyonlarda  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  kullanılmıştır. Reaksiyonun tamamlandığı durumda çözeltinin içereceği  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonları Tablo 5.4'de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Reaksiyon başlangıcı ve sonunda  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonları

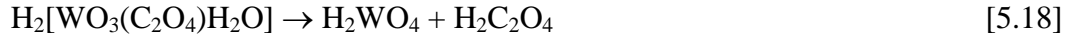
Başlangıç $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu (mol L <sup>-1</sup> )	Tüketilen $H_2C_2O_4$ (mol L <sup>-1</sup> )	Kalan $H_2C_2O_4$ (mol L <sup>-1</sup> )	$H_2C_2O_4$ konsantrasyonundaki değişim (%)
0.25	0.0208	0.2292	- 8.32
0.5	0.0208	0.4792	- 4.16
0.75	0.0208	0.7292	- 2.77
1	0.0208	0.9792	- 2.08
1.25	0.0208	1.2292	- 1.66

Tablo 5.4'den görüleceği üzere reaksiyon tamamlandığında  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarındaki değişimin az olduğu dikkate alınarak çözünürleştirme süresince  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir. Kimyasal analiz için reaksiyon ortamından çekilen çözelti hacmi kadar taze  $H_2C_2O_4$  çözeltisi ilave edilmesi bu hatayı daha da azaltmaktadır.

0.0104 mol  $CaWO_4$ , 1 L  $H_2C_2O_4$  çözeltisi ve 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızı kullanılarak çözünürleştirme reaksiyonu üzerine sıcaklığın ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonunun etkilerini görmek amacıyla 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M  $H_2C_2O_4$  çözeltileri ve 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen fraksiyonel dönüşüm – süre diyagramları (Şekil 4.18 ve 4.20) incelenecek olursa 298, 313 ve 328 K sıcaklıklarda her bir okzalik asit konsantrasyonu için fraksiyonel dönüşümler artan reaksiyon süresi ile artış gösterirken 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde belirli bir fraksiyonel dönüşüme kadar artan süre ile artış gözlenirken bundan sonraki reaksiyon sürelerinde reaksiyonun yavaşlayarak durma noktasına geldiği görülmektedir. Çözünürleştirme reaksiyonunun durma nedeni, oluşan  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  katı ürününün  $CaWO_4$  katı tanelerinin yüzeyini yoğun bir tabaka şeklinde çevrelemesi ve  $H_2C_2O_4$ 'ün topokimyasal reaksiyonunu vermek üzere katı  $CaWO_4$  tanelerinin yüzeyine ulaşmasını engellemesidir.  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  maddesinin molar hacminin 66.4 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>;  $CaWO_4$  maddesinin 48 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> olduğu dikkate alındığında oluşan  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  ürününün örtücü/koruyucu yoğun tabaka özelliği taşımaması gerekmektedir. Düşük sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ün  $CaWO_4$ 'ün yüzeyine tutunarak örtücü tabaka özelliği göstermediği; oluştuktan sonra  $CaWO_4$ 'ün yüzeyinde tutunamadığı, yüksek deney sıcaklıklarında ise  $CaWO_4$ 'ün

yüzeyinde tutunma özelliği kazandığı ve örtücü tabaka oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunun sonucu olarak düşük sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında  $CaWO_4$ 'ın çözünürleştirilmesi tamamlanabilmektedir (Şekil 4.18 ve 4.20). Dolayısı ile  $CaWO_4$ 'ın  $H_2C_2O_4$  ile liç reaksiyonlarında yüksek sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarından kaçınılması gerektiği açıkça ortadadır.

Deneyle sırasında yüksek sıcaklıklarda gözlenen diğer bir durum reaktör içindeki katı maddelerin sararmasıdır. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklarda oluşan şelatın kararlı bileşik özelliği taşıyarak hidroliz olması nedeniyle tungstik asit oluşturmasıdır.



Bu durumun açıklanması için liç artıklarına kantitatif kimyasal analiz uygulanmış; 343 K deney sıcaklığında 1 ve 1.25 M; 358 K sıcaklıkta ise bütün  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında elde edilen liç artıklarında bir miktar tungstik asit oluştuğu görülmüştür (Tablo 4.5). 298, 313 ve 358 K sıcaklıklarda 1 M  $H_2C_2O_4$  çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen liç artıklarının XRD diyagramından 298 K sıcaklıkta % 20 civarında dönüşüm gerçekleştiği için elde edilen liç artığının reaksiyona girmemiş  $CaWO_4$  reaktanına ait pikleri şiddetli bir şekilde içerirken reaksiyon ürünü olarak oluşan  $CaC_2O_4H_2O$  maddesine ait pikleri ise zayıf şiddette içerdiği görülmektedir (Şekil 4.23). 313 K deney sıcaklığında elde edilen liç artığında çözünürleştirme sırasında % 70 civarında dönüşüm elde edildiği için  $CaWO_4$  reaktanına ait piklerin şiddetinde azalma;  $CaC_2O_4H_2O$ 'a ait piklerin şiddetinde ise artış görülmektedir. 358 K sıcaklıkta elde edilen liç artığının XRD diyagramı ise çözünürleştirme sırasında % 70 dönüşüm elde edildiği için  $CaWO_4$  reaktanına ait pikleri zayıf şiddette;  $CaC_2O_4H_2O$  maddesine ait pikleri ise yüksek şiddette içermektedir.

Liç artıklarının SEM görüntüleri ve EDS analizleri  $CaC_2O_4 H_2O$ 'un tane görüntüsünü; örtücü tabaka oluşturarak  $CaWO_4$  tanelerinin yüzeyini kapladığını ve örtücü tabakanın  $CaC_2O_4 H_2O$  olduğunu göstermektedir (Şekil 4.24 ve 4.25).

Sentetik  $CaWO_4$ 'ın sabit sıcaklıkta artan okzalik asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde  $H_2C_2O_4$ 'un konsantrasyonunun düşük değerlerinden yüksek değerlerine gidildikçe etkisinin gittikçe azaldığı

görülmektedir (Şekil 4.20). Bu durum reaksiyon hızının  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonuna göre değişik mertebe ile gösterilmesi gerektiğini göstermektedir. Sentetik  $CaWO_4$ 'ın  $H_2C_2O_4$  içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi sırasında  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  şeklinde çökmeyerek kalsiyum aqua okzalato tungstat şelat bileşiği halinde çözünürleşerek çözeltiliye geçen miktarının, sabit  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonunda artan sıcaklıkla arttığı, maksimum değerine artan sıcaklıkla daha düşük sürelerde eriştiği (Şekil 4.19) ve sabit sıcaklıkta artan  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneylerde artan  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonu ile arttığı ve maksimum değer artan süre ile bir miktar sağa kaydığı (Şekil 4.21) görülmektedir.

Sentetik  $CaWO_4$ 'ın tane boyutunun çözünürleştirme üzerine etkisini görmek amacı ile 313 K sıcaklık ve 1 M  $H_2C_2O_4$  çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde aynı reaksiyon sürelerinde küçük tane boyutu ile daha yüksek dönüşümlerin elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.22). Tane boyutu küçüldükçe reaksiyon yüzeyi arttığı için bu sonuç beklenen bir durumdur. Bu deneyler sırasında çözeltiliye geçen kalsiyumun davranışı çözünürleştirme üzerine sıcaklığın ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarının etkisini belirlemek amacı ile gerçekleştirilen deney sonuçları ile benzerlik arz etmektedir. Kalsiyumun çözeltiliye geçen miktarı belirli bir dönüşüme kadar artış gösterdikten sonra bir maksimum değerden geçmekte ve artan reaksiyon sürelerinde azalarak belli bir değerde sabit kalmaktadır (Şekil 4.22).

#### **5.4. KONSANTRE ŞELİT CEVHERİNİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ**

4.5 g konsantre şelit cevherinin 1.25 M  $H_2C_2O_4$  içeren 1 L çözeltilerde 358 K sıcaklıkta 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızında çözünürleştirme deney sonuçları, sentetik  $CaWO_4$  deneylerine benzer şekilde,  $CaWO_4$  tanelerini çevreleyen sıvı film tabakasının direncini etkisiz hale getirmede yeterli olduğunu göstermektedir (Şekil 4.26). Yaklaşık % 50 dönüşümden sonra çözünürleştirme reaksiyonunun durduğu ve bu duruma oluşan katı reaksiyon ürünü  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'un örtücü/koruyucu tabaka oluşturma özelliğinin neden olduğu ortadadır.

Konsantre şelit cevherinin çözünürleştirilmesi üzerine sıcaklığın etkisini gösteren fraksiyonel dönüşüm – süre diyagramları incelendiğinde sabit  $H_2C_2O_4$

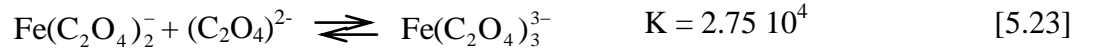
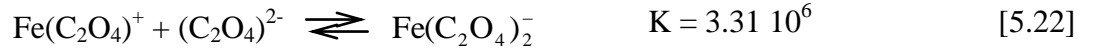
konsantrasyonlarında artan sıcaklıkla dönüşümlerin arttığı, özellikle yüksek sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  örtücü/koruyucu tabaka oluşturma etkisinin sentetik  $CaWO_4$  deney sonuçlarına benzer şekilde etkin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.27 ve 4.33). Konsantre şelit cevheri tanelerinin yüzeylerinin  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  tarafından kaplanmasında sentetik  $CaWO_4$ 'a nazaran biraz daha etkili olduğu görülmektedir; çünkü benzer şartlarda gerçekleştirilen deneylerde örtücülük özelliğine daha çabuk ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 4.27). Çözeltiye geçen kalsiyumun konsantrasyonunun süre ile değişimi sentetik  $CaWO_4$ 'a benzer şekilde gerçekleşmektedir, dolayısıyla aynı yorumlar burada da geçerli olmaktadır (Şekil 4.28).

Konsantre şelit cevherinde povellit şeklinde az miktarda (% 0.18) bulunan  $CaMoO_4$ 'ın fraksiyonel dönüşümünün sabit  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında artan sıcaklıkla artış gösterdiği; sentetik  $CaWO_4$ 'a benzer şekilde, artan sıcaklık ve okzalik asit konsantrasyonlarında  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'un örtücü/koruyucu tabaka oluşturma özelliğinin etkin olduğu görülmektedir (Şekil 4.29).

Konsantre şelit cevherinde gang olarak bulunan demir oksitler  $H_2C_2O_4$  içeren çözeltilerde çözünerek çözeltiye geçmektedir. 4.5 g şelit cevheri kullanılarak  $500 \text{ dakika}^{-1}$  karıştırma hızında 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda ve 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde sabit  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında artan sıcaklıkla çözeltiye geçen demir miktarının arttığı; sabit sıcaklıkta artan  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında düşük  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında belirli bir bağımlılığın olduğu, ancak artan  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonu ile bu bağımlılığın azaldığı ve hemen hemen hiç etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 4.30 ve 4.34). Şelit cevherinde % 12.75 oranında  $Fe_2O_3$  bulunduğu dikkate alınarak deney koşullarında en yüksek dönüşümün 358 K sıcaklık ve 1.25 M  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında % 22 civarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.30).



Demir iyonları ile okzalit iyonları arasında aşağıdaki dengeler oluşmaktadır [49].



Konsantre şelit cevherindeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in zayıf asidik etkisi ile çözünmektedir.



Oluşan  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının da [5.21], [5.22] ve [5.23] dengelerine göre demir – okzalit anyonları oluşturmasıyla demir çözeltide çözülmüş halde bulunmaktadır. Şelit cevherindeki demir oksitlerin 3 saatlik deney süresi sonunda sadece % 22'sinin çözünürleştirme reaksiyonu sonucu çözeltiliye geçtiği görülmektedir. Bu durum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün oldukça yavaş bir çözünürleştirme reaksiyonu verdiğini göstermektedir. Demir oksitin okzalik asit çözeltilerinde çözünürleştirilmesini inceleyen Lee ve arkadaşları da hematitin yavaş çözüldüğünü belirtmişlerdir [50].

Konsantre şelit cevherinde gang olarak bulunan mangan oksit  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözeltilerde çözünerek çözeltiliye geçmektedir. 4.5 g şelit cevheri kullanılarak, 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızında 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda ve 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonunda gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde sabit  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında artan sıcaklıkla çözeltiliye geçen Mn miktarının arttığı; sabit sıcaklıkta artan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında, düşük sıcaklıklarda konsantrasyona belirli bir bağımlılığın olduğu ancak artan sıcaklık ile bağımlılığın azaldığı görülmektedir (Şekil 4.31 ve 4.34). Şelit cevherinde % 1.33 oranında MnO bulunduğu dikkate alınarak deney koşullarında en yüksek

çözünürleştirme dönüşümünün 358 K sıcaklık ve 1.25 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonunda % 15 civarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.31). MnO, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltilerinde zayıf asidik ortamda



reaksiyonuna göre çözündürülmektedir. Mangan iyonları ile okzalit iyonları arasında aşağıdaki denge reaksiyonu oluşmaktadır [48]:



% 1,33 oranında MnO içeren şelit konsantrasyonundaki manganın tamamının çözündürülmesi ile  $8.4 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> mangan konsantrasyonu oluşması gerekmektedir. [5.9], [5.10] ve [5.26] dengeleri birlikte değerlendirildiğinde ve çözeltinin pH değerleri de dikkate alındığında 0.25 ve 1.25 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltileri için sırasıyla  $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2.17 \cdot 10^{-4}$  ve  $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 4.36 \cdot 10^{-5}$  değerleri hesaplanmaktadır.

$$C_{\text{Mn}^{2+}} (C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 + C_{\text{Mn}^{2+}}) \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = K_{\text{sp}} = 1.7 \cdot 10^{-7} \quad (5.6)$$

bağıntısından çözeltilerde çözünmüş halde bulunan Mn<sup>2+</sup> iyonları miktarı 0.25 ve 1.25 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltileri için sırasıyla  $3.11 \cdot 10^{-3}$  ve  $3.09 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> olarak hesaplanmaktadır. Bu değerler  $8.4 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> değerinden daha büyük olduğu için şelit cevherinde bulunan manganın tümünün çözeltilere geçebileceği anlaşılmaktadır.



reaksiyonu ve Le Chatelier Prensibi gereği Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> iyonlarının oluşması nedeniyle çözeltilere geçecek mangan iyonu miktarlarının artacağı apaçık ortadadır. Ancak 3 saat reaksiyon süresinde % 15 dönüşüm elde edilmiş olması reaksiyonun oldukça yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

Konsantre şelit cevherinde gang olarak bulunan magnezyum oksit H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içeren çözeltilerde çözünerek çözeltilere geçmekte ve davranışı Fe ve Mn'a benzemektedir (Şekil 4.32 ve 4.34). Ancak konsantre şelit cevherinde % 0.5 MgO bulunduğu dikkate alınırsa maksimum dönüşümün 358 K sıcaklık ve 1.25 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltilerinde 3 saat

reaksiyon sonunda % 55 civarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.32).  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün suda çözünmesiyle oluşan asitlik nedeni ile konsantre şelit cevherinde bulunan Mg aşağıdaki reaksiyona göre çözünmektedir.



Çözünme sonucu oluşan  $\text{Mg}^{2+}$  ile ortamda bulunan  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  iyonları arasında aşağıdaki denge oluşmaktadır [48].



% 0.5 oranında MgO içeren konsantre şelit cevherindeki tüm magnezyumun çözeltiliye geçmesi durumunda  $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  magnezyum konsantrasyonunda çözeltili oluşmaktadır. [5.9], [5.10] ve [5.29] denge reaksiyonları ve çözeltili pH değerleri dikkate alındığında ve 0.25 ve 1.25 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltileri için sırasıyla  $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2.17 \cdot 10^{-4}$  ve  $4.36 \cdot 10^{-5}$  değerleri hesaplanmaktadır.

$$C_{\text{Mg}^{2+}} (C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 + C_{\text{Mg}^{2+}}) \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = K_{\text{sp}} = 4.83 \cdot 10^{-6} \quad (5.7)$$

bağıntısından çözeltide çözülmüş halde bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  iyonları miktarı 0.25 ve 1.25 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltileri için sırasıyla 0.07 ve 0.083  $\text{mol L}^{-1}$  olarak hesaplanmaktadır. Bu değerlerin  $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  değerinden oldukça büyük olması çözünürleştirme sonucu çözeltiliye geçen magnezyumun tamamının çözeltide çözülmüş halde bulunacağını ve  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  halinde katı madde oluşturmayacağını göstermektedir. Fe ve Mn'a nazaran Mg'un daha hızlı bir şekilde çözünürleştirme reaksiyonu verdiği açıkça ortadadır; çünkü aynı reaksiyon sürelerinde en yüksek fraksiyonel dönüşümler Mg ile elde edilmiştir (Şekil 4.32).

Konsantre şelit cevherinde bulunan baryumun çözünürleştirme sonucu çözeltiliye geçmemiş olması cevherde okzalik asitte çözünmeyen bileşik halinde bulunduğunu göstermektedir.  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün çözünürlük çarpımının  $1.2 \cdot 10^{-7}$  olması [48] dikkate alınarak yapılan hesaplama baryumun çözeltiliye geçmesi gerektiğini göstermektedir. Ancak, ICP-OES ölçümlerinde  $\text{Ba}^{2+}$  iyonunun tayin edilemez boyutta olması cevherde, okzalik asitte çözünmeyen bileşiği halinde bulunduğu görüşünü güçlendirmektedir.

Konsantr şelit cevherinde bulunan çinkonun çözünürleştirme sonucu çözeltiliye geçmemiş olmasının çözünürlüğü ile ilgisi bulunmaktadır.  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 'ın çözünürlük çarpımı değerinin  $1.38 \cdot 10^{-9}$  olması [48] cevherde mevcut çinko oksitin 1 M  $H_2C_2O_4$  çözeltilisinde yaklaşık % 10'unun çözeltiliye geçmesi gerektiğini göstermektedir. Ancak çözeltilide  $Zn^{2+}$  iyonunun ICP-OES ile belirlenmemiş olması baryumda olduğu gibi çinkonun konsantr cevherde okzalik asit çözeltililerinde çözünmeyen bileşiği halinde bulunma olasılığını artırmaktadır.

Çözünme ısısının pozitif olduğu endotermik çözünme olaylarında artan sıcaklıkla çözünürlükler artmakta; çözünme ısısının negatif olduğu ekzotermik çözünme olaylarında artan sıcaklıkla azalmaktadır.

Konsantr şelit cevherinin tane boyutunun çözünürleştirme reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacı ile 313 K sıcaklık ve 1 L, 1 M  $H_2C_2O_4$  çözeltilisi ile gerçekleştirilen deneylerde sentetik  $CaWO_4$ 'a benzer bulgular elde edilmiştir (Şekil 4.35).

Konsantr şelit cevherinin çözünürleştirme deneyleri sırasında oluşan  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'un morfolojisini ve yapısını görmek amacı ile çekilen SEM görüntüleri ve EDS analizleri  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'un birbiri üzerine kenetlenmiş mükemmel kristal yapısını ve örtücülüğünü göstermekte ve yapısında Ca, O ve C atomlarının bulunduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 4.36 ve 4.37).

### **5.5. SENTETİK $CaWO_4$ 'IN $H_2C_2O_4$ İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME REAKSİYONUNUN STOKİOMETRİK ORANDA MADDE MİKTARI KULLANILDIĞINDAKİ DAVRANIŞI**

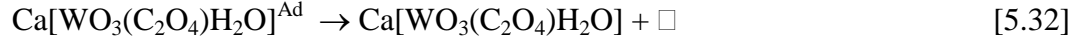
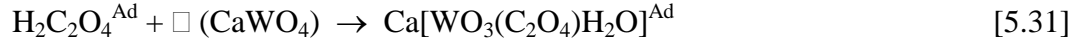
$CaWO_4 : H_2C_2O_4 = 1:2$  (molce) oranının sağlanması için 72 g (0.25 mol)  $< 38 \mu m$  tane boyutlu sentetik  $CaWO_4$ 'ın 1 L, 0.5 M  $H_2C_2O_4$  çözeltilisi [katı : sıvı = 1:14 (g :  $cm^3$ )] ile çözünürleştirilmesi 338 K sıcaklıkta, 500 dakika<sup>-1</sup> karıştırma hızı ile gerçekleştirildiğinde  $CaWO_4$ 'ın fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimini gösteren diyagramdan 1 saat reaksiyon süresi sonrasında % 65 dönüşüm sağlandığı; bundan sonraki reaksiyon sürelerinde dönüşümün yavaş bir şekilde artmaya devam ettiği ve 10 saatlik reaksiyon süresinde % 85 değerine ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.38). Liç artığının XRD

diyagramı  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF 20 – 0231) maddesine ait pikleri kuvvetli ve reaksiyona girmemiş  $\text{CaWO}_4$  (PDF 72 – 0257) maddesine ait pikleri zayıf ve hidroliz sonucu oluşan tungstik asite ( $\text{H}_2\text{WO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (PDF 84 – 0886 ve 18 – 1420) ait pikleri zayıf şiddette içermektedir (Şekil 4.39). Tablo 4.6'daki kantitatif kimyasal analiz sonuçları XRD bulgularını doğrulamaktadır.  $\text{H}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ve  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  şeklinde % 85 dönüşüme uğrayarak çözeltiye geçen tungstenin yanında  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  bileşiğinden kaynaklanan başlangıçtaki kalsiyumun % 4'ü oranında kalsiyum çözünmüş halde bulunmaktadır. Çözünürleştirme sırasında hidroliz sonucu tungstik asit oluştuğu dikkate alınır ise gerçek dönüşümün % 94.24 olduğu bulunmaktadır. Bu değer diyagramda en son ölçülen değer üzerinde ayrıca  $\Delta$  şeklinde gösterilmiştir (Şekil 4.38). % 94.24 dönüşümün teknik uygulamalarda önemli bir değer olduğu apaçık ortadadır ve sürecin teknikte uygulanabileceğini göstermektedir. Kalsiyumun konsantrasyonunun çözeltideki süreye bağlı değişimini gösteren grafikten, ilk bir saatte kalsiyumun % 2.8'inin çözeltiye geçtiği; kalan reaksiyon sürelerinde ise % 4 değerine ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.38).

## 5.6. $\text{CaWO}_4$ 'IN $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME KİNETİĞİ

Birçok önemli heterojen proses, akışkan reaktanın katı reaktan yüzeyinde önce adsorblanması sonra reaksiyona girmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon mekanizması kimyasal reaksiyon mühendisliğinde “Langmuir – Hinshelwood Mekanizması” olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada elde edilen deneysel bulgular ışığında  $\text{CaWO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözeltilerde çözünürleştirme kinetiğini Langmuir – Hinshelwood mekanizmasına göre açıklamak mümkündür. Liç reaksiyonlarında  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ara ürününün oluştuğu ve bu ara ürünün konsantrasyonunun reaksiyon süresi içinde bir maksimum değerden geçtiği sonucundan çıkarak çözünürleştirme reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki şekilde önerilmiştir:

$\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ara ürünü,  $\text{CaWO}_4$  katı reaktanın yüzeyinde aşağıdaki üç reaksiyon adımı sonucu oluşmaktadır. Bu reaksiyonlarda yer alan  $\square$ , katı reaktan yüzeyindeki aktif merkezleri göstermektedir.



[5.30] reaksiyonu,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün  $\text{CaWO}_4$  tanelerinin yüzeyinde mobil bir adsorbsiyon tabakası içinde tutunduğunu; [5.31] reaksiyonu, mobil adsorbsiyon tabakasındaki bir  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  molekülünün  $\text{CaWO}_4$ 'ın yüzeyindeki aktif merkezle kimyasal reaksiyona girdiğini ve oluşan  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ara ürününün tanelerin yüzeyinde adsorblandığını ve [5.32] reaksiyonu, adsorblanmış  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ 'ın yüzeyden desorbe olarak çözeltilmeye geçtiğini göstermektedir. [5.30], [5.31] ve [5.32] ile gösterilen reaksiyon adımlarının toplamı [5.14] ile gösterilen toplam reaksiyonu oluşturmaktadır.

Çözeltiyeye geçen  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ara ürünü, çözelti ortamında bulunan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ile reaksiyona girerek  $\text{H}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ve  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  nihai ürünlerini oluşturmaktadır ([5.15] reaksiyonu).

[5.14] ve [5.15] reaksiyonları, bir mol  $\text{CaWO}_4$ 'ın iki mol  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ile reaksiyona girerek  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ara ürünü üzerinden seri – paralel reaksiyon tipinde bir reaksiyonla  $\text{H}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  ve  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  nihai ürünlerini oluşturduğunu göstermektedir ([5.17] reaksiyonu).

[5.14] toplam reaksiyonunu veren [5.30], [5.31] ve [5.32] reaksiyon adımlarına ait hız bağıntıları aşağıda verilmiştir. Bağıntılardaki  $\text{H}_2\text{A}$  ifadesi,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ü temsil etmektedir.

$$-r_a = k_a C_{\text{H}_2\text{A}} - k_{-a} C_{\text{H}_2\text{A}}^{\bullet} \quad (5.8)$$

$$-r_r = k_r C_{\text{H}_2\text{A}}^{\bullet} (\Gamma^0 - \Gamma) \quad (5.9)$$

$$-r_d = k_d \Gamma \quad (5.10)$$

Durağan durumda

$$-r_a = -r_r = -r_d = -r \quad (5.11)$$

bağıntısı geçerlidir ve  $r$ , birim yüzeye göre ifade edilmiş hız bağıntısını ifade etmektedir. (5.8), (5.9) ve (5.10) bağıntılarından bilinmeyen  $\Gamma$  ve  $C_{H_2A}^*$  değerlerinin eliminasyonundan

$$(-r)^2 + A(-r) + B = 0 \quad (5.12)$$

bağıntısı elde edilmektedir. Bu bağıntıda

$$A = -[k_a C_{H_2A} + k_d \Gamma^0 + \frac{k_{-a}}{k_r} k_d] \quad (5.13)$$

$$B = k_d \Gamma^0 k_a C_{H_2A} \quad (5.14)$$

şeklinde verilmiştir. (5.12) bağıntısından

$$-r = \frac{A}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4B}{A^2}}\right) \quad (5.15)$$

bağıntısı bulunmaktadır.  $\frac{4B}{A^2} \ll 1$  olduğu için  $C_{H_2A}$ 'nın küçük ve büyük değerleri için kareköklü ifade genişletilebilir ve bunun sonucu olarak

$$-r = \frac{\kappa_1 C_{H_2A}}{1 + \kappa_2 C_{H_2A}} \quad (5.16)$$

bağıntısı elde edilmiş olur. Bu bağıntıda  $\kappa_1$  ve  $\kappa_2$

$$\kappa_1 = \frac{k_a}{1 + \frac{k_{-a}}{k_r} \Gamma^0} \quad (5.17)$$

$$\kappa_2 = \frac{\kappa_1}{k_d \Gamma^0} = \frac{\kappa_1}{\kappa_3} \quad (5.18)$$

şeklinde ve

$$\kappa_3 = k_d \Gamma^0 \quad (5.19)$$

şeklinde tanımlanmıştır. (5.16) bağıntısı ile verilen reaksiyon hızı,  $\kappa_1$  ve  $\kappa_3$ 'ün alacağı değerlere bağlı olarak  $\kappa_1 \gg \kappa_3$  ise  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün konsantrasyonuna göre sıfırıncı mertebeden;  $\kappa_1 \ll \kappa_3$  ise birinci mertebeden bağımlı olmaktadır. Sıfırıncı mertebe hız bağıntısının geçerli olduğu durumda

$$-r = k_d \Gamma^0 \quad (5.20)$$

bağıntısı ve birinci mertebe hız bağıntısının geçerli olduğu durumda ayrıca iki sınır durumu geçerli olmaktadır. Birinci sınır durum  $1 \gg \frac{k_{-a}}{k_r \Gamma^0}$  için reaksiyon hız bağıntısı

$$-r = k_a C_{\text{H}_2\text{A}} \quad (5.21)$$

geçerli olup reaksiyonu  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün adsorbsiyon hızı ve ikinci sınır durum  $1 \ll \frac{k_{-a}}{k_r \Gamma^0}$  için reaksiyon hız bağıntısı

$$-r = \frac{k_a}{k_{-a}} k_r \Gamma^0 C_{\text{H}_2\text{A}} \quad (5.22)$$

geçerli olup reaksiyonu  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün kimyasal reaksiyon adımı belirlemektedir.  $K_a$ 'nın

$$K_a = \frac{k_a}{k_{-a}} \quad (5.23)$$

olduğu dikkate alınarak (5.22) bağıntısı

$$-r = K_a k_r \Gamma^0 C_{\text{H}_2\text{A}} \quad (5.24)$$

şeklini almaktadır. [5.17] reaksiyonu için

$$-r_w = -\left(\frac{1}{2}\right)r = -\left(\frac{1}{2}\right)r_{\text{H}_2\text{A}} \quad (5.25)$$



bağıntısı geçerlidir.

Birinci merteye reaksiyon sırasında reaksiyon hızını “kimyasal reaksiyon adımının”; sıfırcı merteye reaksiyon sırasında reaksiyon hızını “ara ürünün desorpsiyonunun” belirlediği durumda (5.16) hız bağıntısının

$$-r = \frac{K_a k_r \Gamma^0 C_{H_2A}}{1 + \frac{K_a k_r \Gamma^0}{k_d \Gamma^0} C_{H_2A}} \quad (5.26)$$

şeklini aldığı görülmektedir. (5.26) bağıntısında

$$k_1 = K_a k_r \Gamma^0 \quad (5.27)$$

$$k_0 = k_d \Gamma^0 \quad (5.28)$$

alındığında

$$-r = \frac{k_1 C_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{k_0} C_{H_2A}} \quad (5.29)$$

bağıntısı elde edilmektedir. (5.29) bağıntısı, küçük  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonları için reaksiyon hızının  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonuna göre birinci mertebeden; büyük  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonları için sıfırcı mertebeden olacağını göstermektedir.

[5.17] reaksiyonu dikkate alındığında (5.25) bağıntısı  $\left\{ -r_w = -\left(\frac{1}{2}\right)r \right\}$  geçerlidir.

Reaksiyona giren taneler küresel olduğuna göre

$$-r_w = -\frac{1}{p(4\pi r_c^2)} \frac{dn_w}{dt} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{k_1 C_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{k_0} C_{H_2A}} \quad (5.30)$$

bağıntısını yazmak mümkündür.

$$n_w = \rho_w v_w \quad (5.31)$$

$$v_w = p \left( \frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) \quad (5.32)$$

$$X_w = 1 - \frac{n_w}{n_{w,0}} \quad (5.33)$$

bağıntıları ve çözünürleştirme reaksiyonunun sabit sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonunda gerçekleştiği dikkate alınarak (5.30) bağıntısının tanelerin yarıçapının reaksiyon başlangıcında  $R_c$  ve herhangi bir reaksiyon süresinde  $r_c$  sınır koşullarına göre integrasyonundan

$$g(X_w) = 1 - (1 - X_w)^3 = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)}{\rho_w R_c} \frac{k_1 C_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{k_0} C_{H_2A}} t \quad (5.34)$$

bağıntısı elde edilmektedir. (5.34) bağıntısında sabit sıcaklıkta  $k_1$ ,  $k_0$  ve sabit  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonunda  $C_{H_2A}$  sabit olacağından (5.34) bağıntısını

$$g(X_w) = 1 - (1 - X_w)^3 = k t \quad (5.35)$$

$$k = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)}{\rho_w R_c} \frac{k_1 C_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{k_0} C_{H_2A}} \quad (5.36)$$

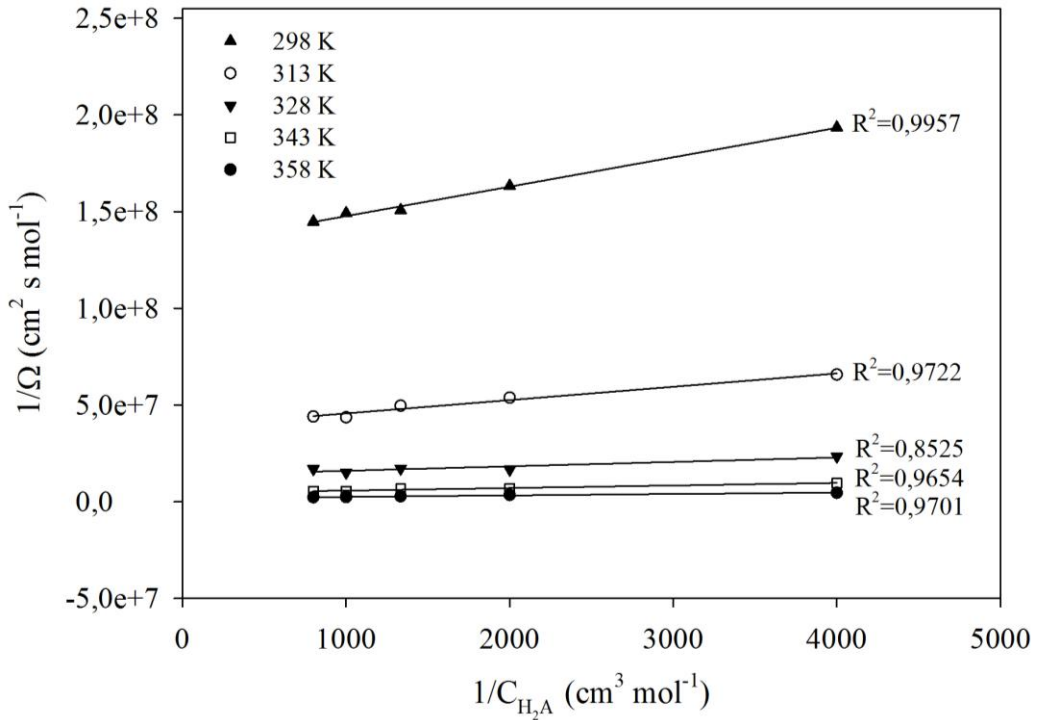
şeklinde yazmak mümkündür.

Nonizotermal bozunma reaksiyonlarını açıklayan kinetik modelin bulunması için Ozawa'nın önerdiği yöntemin aynısı  $CaWO_4$ 'ın  $H_2C_2O_4$  içeren çözeltilerde izotermal koşullarda çözünürleştirme reaksiyonlarını açıklayan kinetik modelin bulunması amacı ile uygulanmıştır [51]. "Daralan çekirdek modelinin" küresel tanelere uygulanması ile elde edilen (5.35) bağıntısının  $CaWO_4$ 'ın  $H_2C_2O_4$  içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi için uygun kinetik model olup olmadığı bu yöntemin uygulanması ile denenmiştir. Bu amaçla  $1 - X_w$  ile  $\ln g(X_w)$  arasında çizilen diyagramlar  $1 - X_w$  ile  $\ln t$  arasında çizilen

diyagramlarla karşılaştırılmıştır. Her iki diyagramın birbiri ile karşılaştırılması sonucu kinetik modelin uygun olduğu bulunmuştur. İki diyagram arasındaki apsis eksenindeki mesafe, sabit sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonları için  $\ln k$  değerlerini vermiştir. Bu yöntemle bulunan  $k$  değerlerinden (5.36) bağıntısındaki  $k_1$  ve  $k_0$  değerlerini bulmak amacı ile (5.36) bağıntısı (5.37) bağıntısı şeklinde yazılmıştır.

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)}{\rho_w R_c} \frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_{H_2A}} + \frac{1}{k_0} \quad (5.37)$$

$\rho_w = 0.02084 \text{ mol cm}^{-3}$  ve  $R_c = 0.0165 \text{ cm}$  alınarak sabit deney sıcaklıklarında değişik  $C_{H_2A}$  değerleri için  $\frac{1}{\Omega}$  değerleri hesaplanmış ve  $\frac{1}{\Omega}$  ile  $\frac{1}{C_{H_2A}}$  arasında diyagramlar çizilmiştir (Şekil 5.1). Sabit deney sıcaklıkları için elde edilen diyagramların herbirinin eğiminden ( $1/k_1$ ) ve ordinat eksenini kestiği noktadan ( $1/k_0$ ) değerleri hesaplanmıştır.

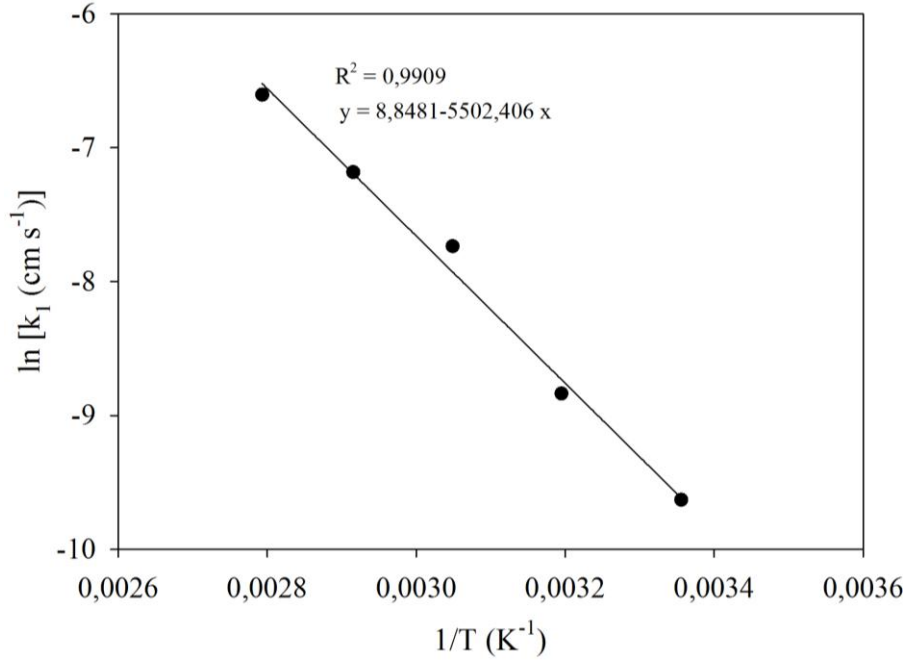


Şekil 5.1.  $1/\Omega - 1/C_{H_2A}$  diyagramları

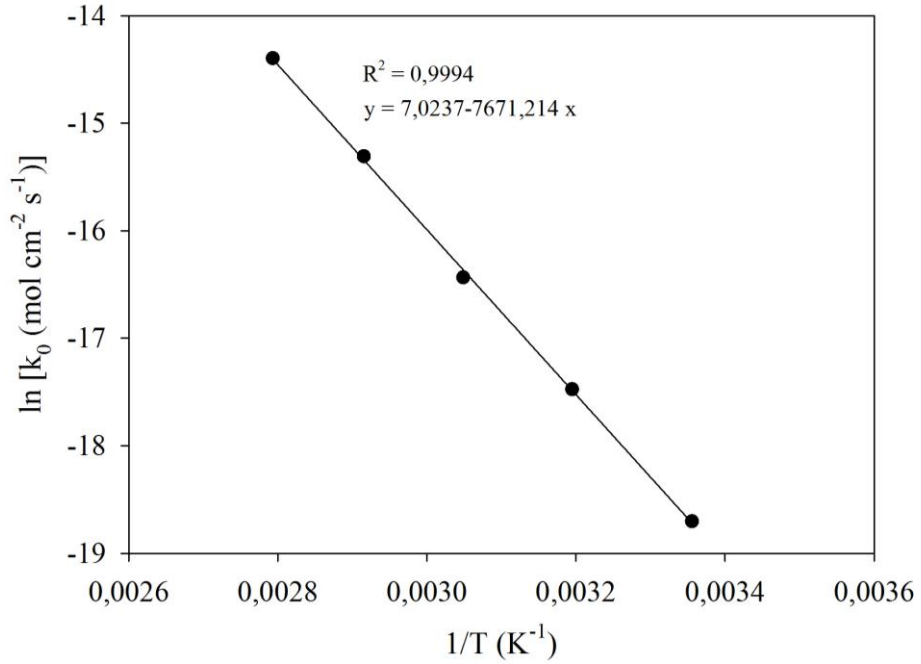
Şekil 5.1'deki diyagramlardan hesaplanan  $k_1$  ve  $k_0$  değerleri Arrhenius bağıntısı ile verilmektedir.

$$\ln k_i = \ln k_{i,0} - \frac{E_i}{RT} \quad i = 0 \text{ ve } 1 \quad (5.38)$$

Herbir deney sıcaklığı için bulunan  $k_i$  değerlerinin logaritması ile  $1/T$  arasında diyagramlar çizilmiştir (Şekil 5.2 ve 5.3).



Şekil 5.2.  $k_1$  için Arrhenius gösterilişi



Şekil 5.3.  $k_0$  için Arrhenius gösterilişi

Şekil 5.2'deki diyagramdan  $k_{1,0} = 6961.15 \text{ cm s}^{-1}$  ve  $E_1 = 45747 \text{ J mol}^{-1}$  ve Şekil 5.3'deki diyagramdan  $k_{0,0} = 1122.93 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ve  $E_0 = 63778.5 \text{ J mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

$E_1$ ,  $E_0$ ,  $k_{1,0}$  ve  $k_{0,0}$  (5.39), (5.40), (5.41) ve (5.42) bağıntıları ile verilmiştir.

$$E_1 = E_r + E_a - E_{-a} \quad (5.39)$$

$$E_0 = E_d \quad (5.40)$$

$$k_{1,0} = \frac{k_{a,0} k_{r,0} \Gamma^0}{k_{-a,0}} \quad (5.41)$$

$$k_{0,0} = k_{d,0} \Gamma^0 \quad (5.42)$$

Deneysel verilerden hesaplanan  $k_{0,0}$ ,  $k_{1,0}$ ,  $E_1$  ve  $E_0$  değerleri ve (5.34) bağıntısının düzenlenmiş şekli kullanılarak

$$X_w = 1 - \left[ 1 - \frac{23.99}{R_c} \frac{6961.15 e^{-\frac{5502.4}{T}} C_{H_2A}}{1 + 6.2 e^{-\frac{2168.8}{T}} C_{H_2A}} t \right]^3 \quad (5.43)$$

bağıntısı elde edilmiştir. Bu bağıntı, sentetik  $\text{CaWO}_4$  ve konsantre şelit cevheri ile gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde elde edilen fraksiyonel dönüşüm değerlerinden yararlanılarak çizilen diyagramlara uygulanmıştır. (5.43) bağıntısının vermiş olduğu değerler diyagramlarda kesintisiz çizgi olarak gösterilmiştir (Şekil 4.18, 4.20, 4.22, 4.27, 4.33 ve 4.35). (5.43) bağıntısını temsil eden kesintisiz çizgilerin deney sonuçlarını gösteren noktalarla iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Reaksiyon sonucu oluşan  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'un örtücü özelliğinin görülmediği deney koşullarında iyi bir uyumun olduğu görülmüş;  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'un örtücü özelliğinin etkin olduğu bölgelerde ise uyumluluk görülmemiştir. Bu nedenle kesintisiz çizgiler sadece uyumluluğun görüldüğü deney koşullarında çizilmiştir.

Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ile çözünürleştirme deney sonuçlarının bulguları kullanılarak türetilen (5.43) bağıntısının konsantre şelit cevheri ile gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarına da uygulanabileceği görülmektedir. Küçük sapmaların, tabii şartlarda oluşan şelitin yüzey morfolojisinin bir miktar farklı olmasından ve gang minerallerini de içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

[5.14] ve [5.15] reaksiyonlarına kütle balansı uygulayarak reaksiyonun herhangi bir anında reaksiyona iştirak eden bileşenlerin mol miktarları hesaplanabilir.

$$n_w = n_{w,0} (1 - X_w) \quad (5.44)$$

$$n_{CW} = n_{w,0} X_w - n_{HW} \quad (5.45)$$

$$n_{HW} = n_{w,0} X_w - n_{CW} \quad (5.46)$$

$$n_{\text{H}_2\text{A}} \cong n_{\text{H}_2\text{A}}^0 \cong \text{sabit} \quad (5.47)$$

Çözelti hacmi  $V_s$  olarak alındığında (5.45) ve (5.46) bağıntıları

$$C_{CW} = \frac{n_{w,0}}{V_s} X_w - C_{HW} \quad (5.48)$$

$$C_{HW} = \frac{n_{w,0}}{V_s} X_w - C_{CW} \quad (5.49)$$

şeklini almaktadır. [5.14] ve [5.15] reaksiyonları için

$$\frac{dC_{CW}}{dt} = \frac{S_w}{V_s} \frac{k_1 C_{\text{H}_2\text{A}}}{1 + \frac{k_1}{k_0} C_{\text{H}_2\text{A}}} - k_2 C_{CW} \quad (5.50)$$

hız bağıntısı geçerlidir. Bu bağıntı yazılırken [5.15] reaksiyonu dikkate alınarak  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ 'un konsantrasyonunun 1. dereceden hız bağıntısında etkin olduğu kabul edilmiştir.

$$S_w = p (4 \pi r_c^2) \quad (5.51)$$

$$r_c = R_c (1 - X_w)^{1/3} \quad (5.52)$$

$$p = \frac{3 n_{w,0}}{4 \pi R_c^3 \rho_w} \quad (5.53)$$

bağıntıları (5.50) bağıntısında yerine konarak

$$\frac{dC_{cw}}{dt} + \alpha C_{cw} = \beta (1 - \gamma t)^2 \quad (5.54)$$

bağıntısı elde edilmektedir. (5.54) bağıntısı bir lineer diferansiyel bağıntı tipindedir ve genel gösterilişi

$$\frac{dC_{cw}}{dt} + p(t) C_{cw} = g(t) \quad (5.55)$$

şeklindedir. (5.55) bağıntısında

$$p(t) = \alpha \quad (5.56)$$

$$g(t) = \beta (1 - \gamma t)^2 \quad (5.57)$$

bağıntıları ile ve  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  aşağıdaki bağıntılarla tanımlanmıştır.

$$\alpha = k_2 \quad (5.58)$$

$$\beta = \frac{3 n_{w,0}}{V_s} \frac{1}{\rho_w R_c} \frac{k_1 C_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{k_0} C_{H_2A}} \quad (5.59)$$

$$\gamma = \frac{(1/2)}{\rho_w R_c} \frac{k_1 C_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{k_0} C_{H_2A}} \quad (5.60)$$

(5.55) lineer diferansiyel bağıntısının genel çözümü literatürde

$$C_{CW} = \frac{\int u(t) g(t) dt + Y}{u(t)} \quad (5.61)$$

$$u(t) = e^{\int p(t) dt} \quad (5.62)$$

şeklinde verilmektedir [52].

(5.55) bağıntısının  $t = 0$  için  $C_{CW} = 0$  sınır koşulunun uygulanması ile çözümünden

$$C_{CW} = \left( \frac{\beta}{\alpha} \right) \left\{ \left[ (1 - \gamma t)^2 + 2 \left( \frac{\gamma}{\alpha} \right) (1 - \gamma t) + 2 \left( \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2 \right] - \left[ 1 + 2 \left( \frac{\gamma}{\alpha} \right) + 2 \left( \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2 \right] e^{-\alpha t} \right\} \quad (5.63)$$

bağıntısı elde edilmektedir.

(5.63) bağıntısı  $C_{CW} = f(t)$  bağıntısıdır ve  $C_{CW} - t$  diyagramının çizilebilmesi için  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  değerlerinin bilinmesini gerektirmektedir.  $\beta$  ve  $\gamma$ 'nın içerdiği  $k_1$  ve  $k_0$  değerleri sabit deney sıcaklıkları için daha önce belirlenmiş olduğundan ayrıca  $\alpha = k_2$  değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla sabit  $C_{H_2A}$  değerleri için izotermal koşullarda çizilen  $C_{CW} - t$  diyagramlarından yararlanılabilir, çünkü (5.54) bağıntısında  $C_{CW, \max}$  ve  $t_{\max}$  değerlerinde  $\frac{dC_{CW}}{dt} = 0$  olmaktadır. Bu koşulun uygulanması sonucu

$$\alpha C_{CW, \max} = \beta (1 - \gamma t_{\max})^2 \quad (5.64)$$

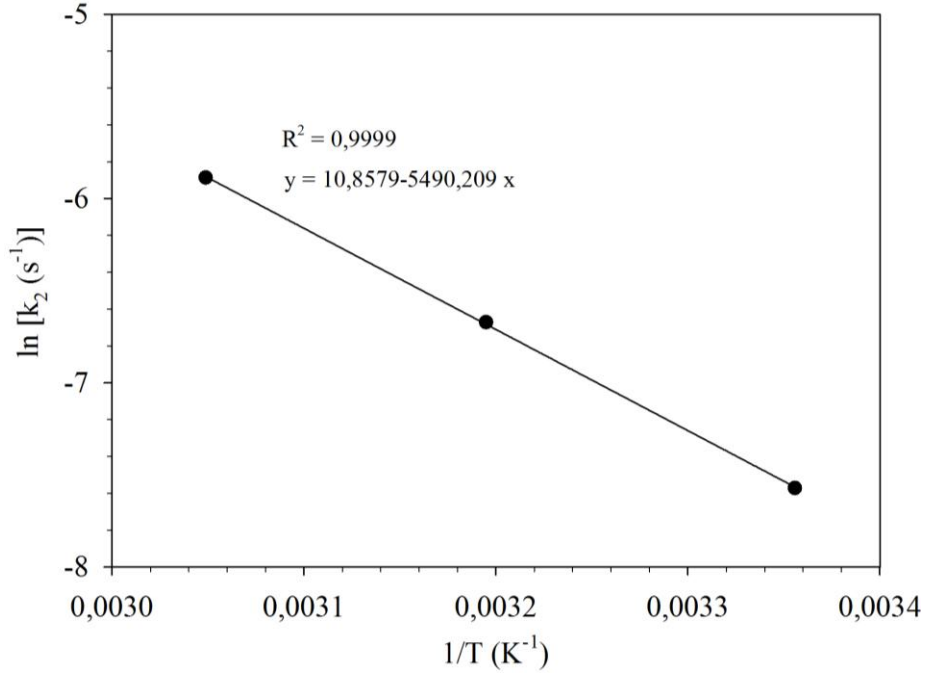
bağıntısı geçerlidir. (5.64) bağıntısının yeniden düzenlenmesi ile

$$\alpha = k_2 = \frac{1}{C_{CW, \max}} \beta (1 - \gamma t_{\max})^2 \quad (5.65)$$

bağıntısı elde edilmektedir. (5.65) bağıntısından  $k_2$  değerlerinin hesaplanması için farklı  $C_{H_2A}$  sabit konsantrasyonlarında izotermal koşullarda gerçekleştirilen ve  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'un örtücü özellik göstermediği deneylerden elde edilen  $C_{CW} - t$  diyagramlarından yararlanılmıştır. Herbir sabit  $C_{H_2A}$  değeri için hesaplanan  $k_2$



değerlerinin ortalama değerleri alınmıştır. Değişik deney sıcaklıkları için hesaplanan  $k_2$  ortalama değerlerinin Arrhenius gösterilişi Şekil 5.4’de gösterilmiştir.

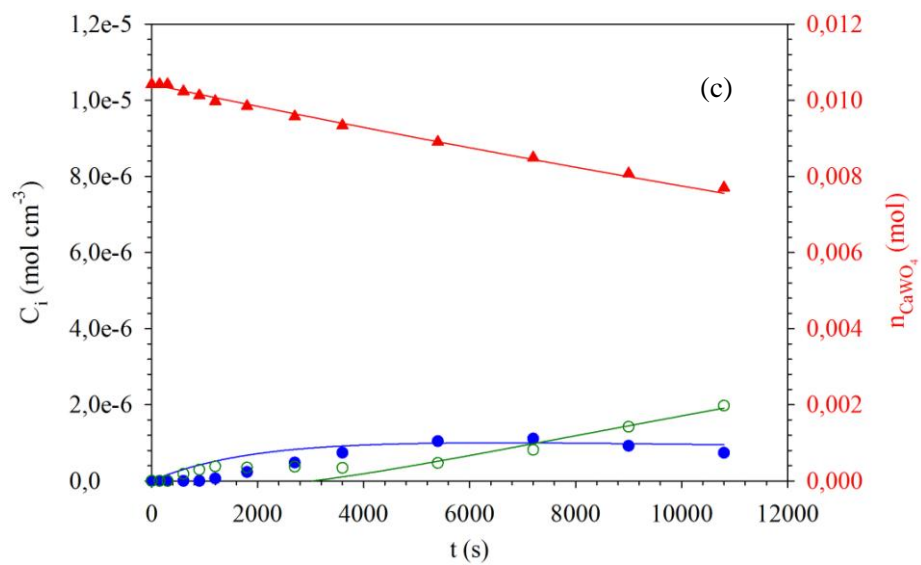
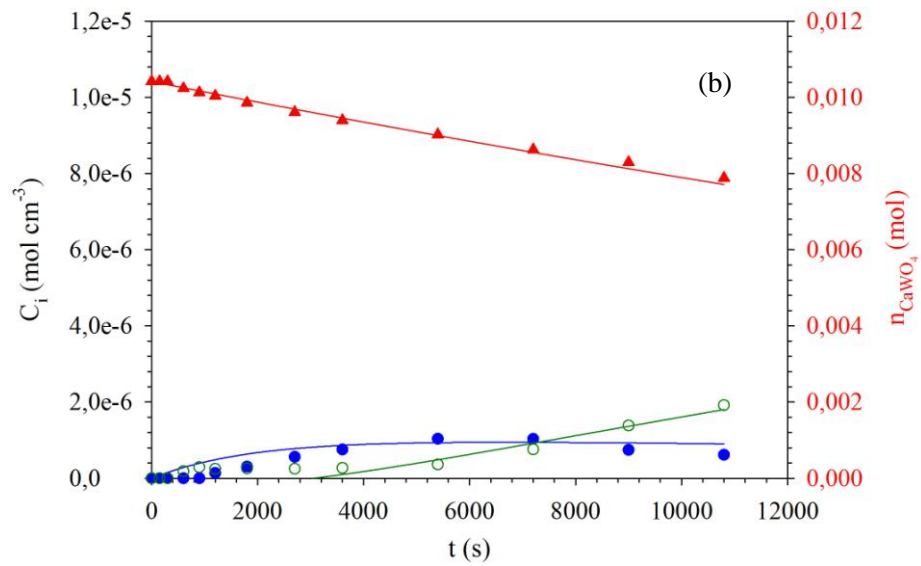
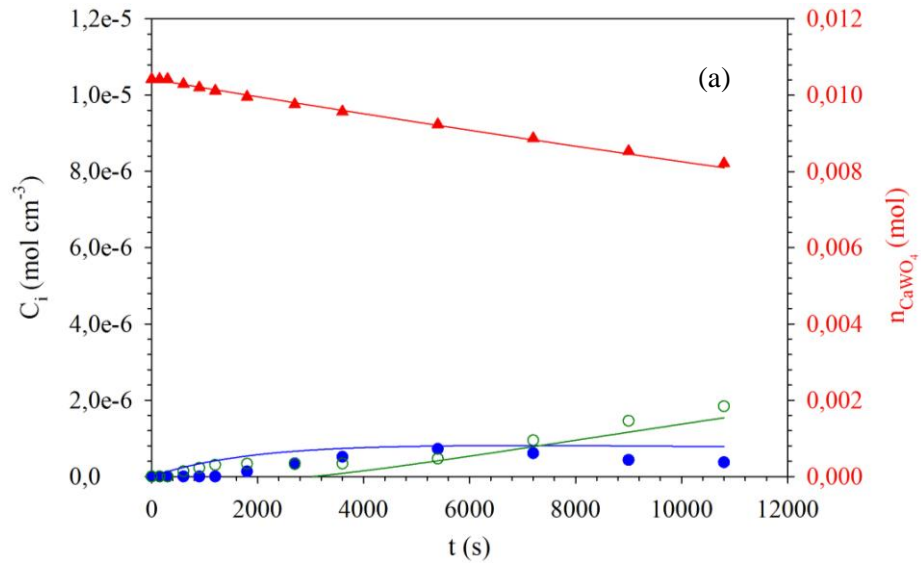


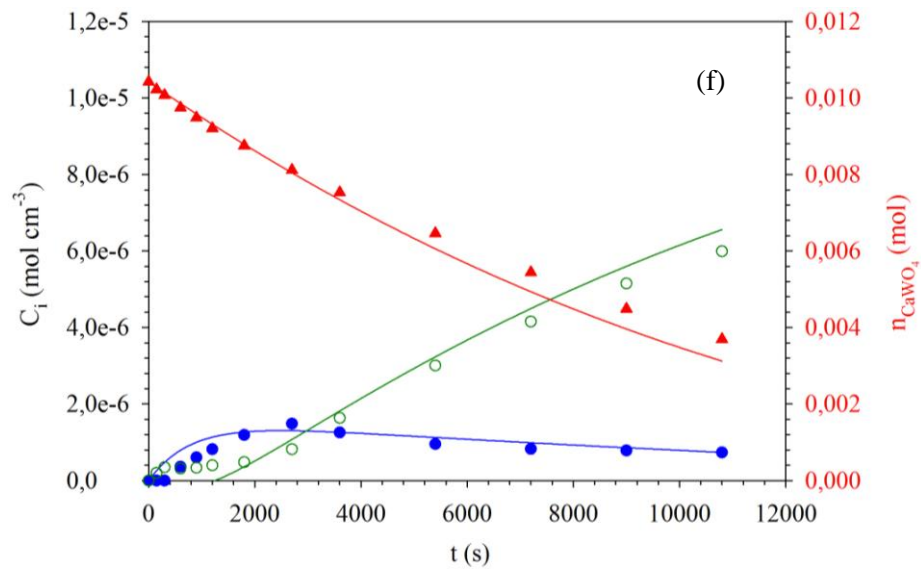
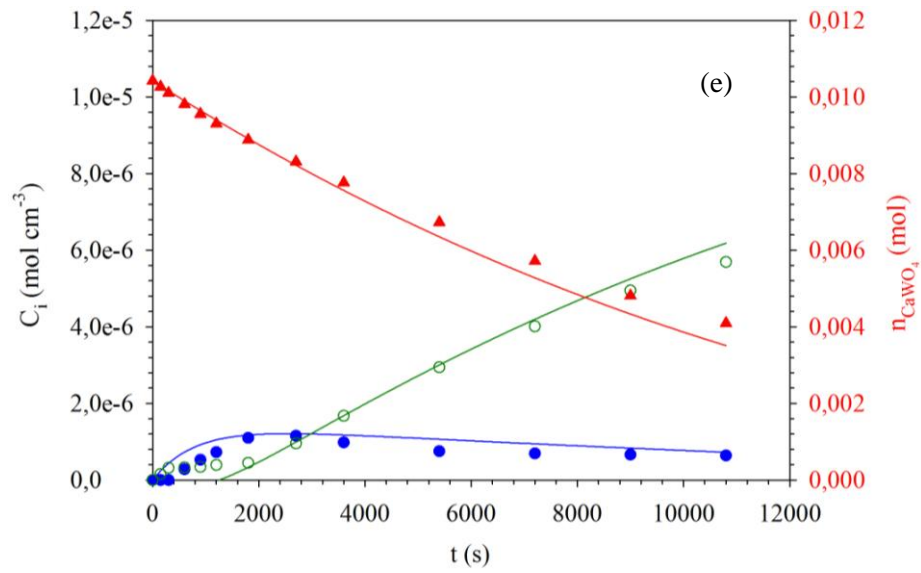
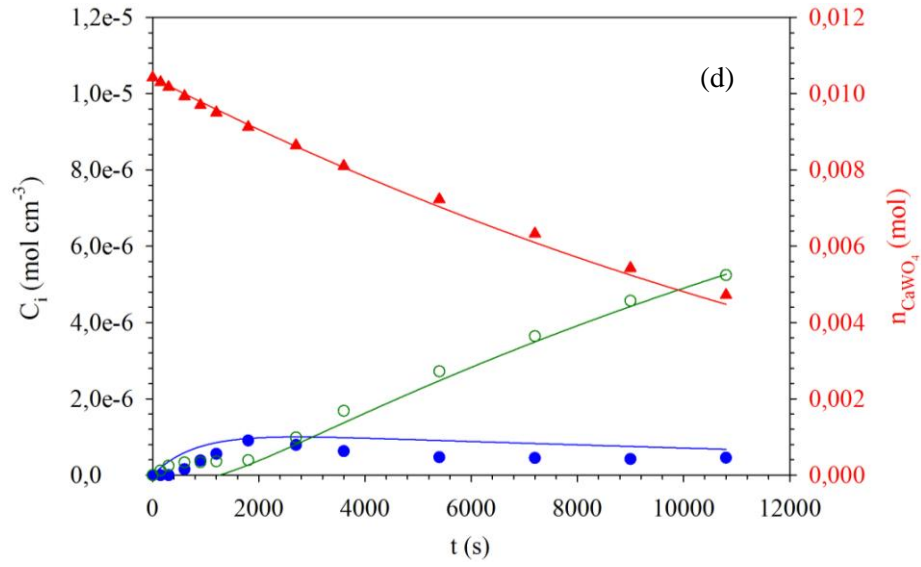
Şekil 5.4.  $k_2$  için Arrhenius gösterilişi

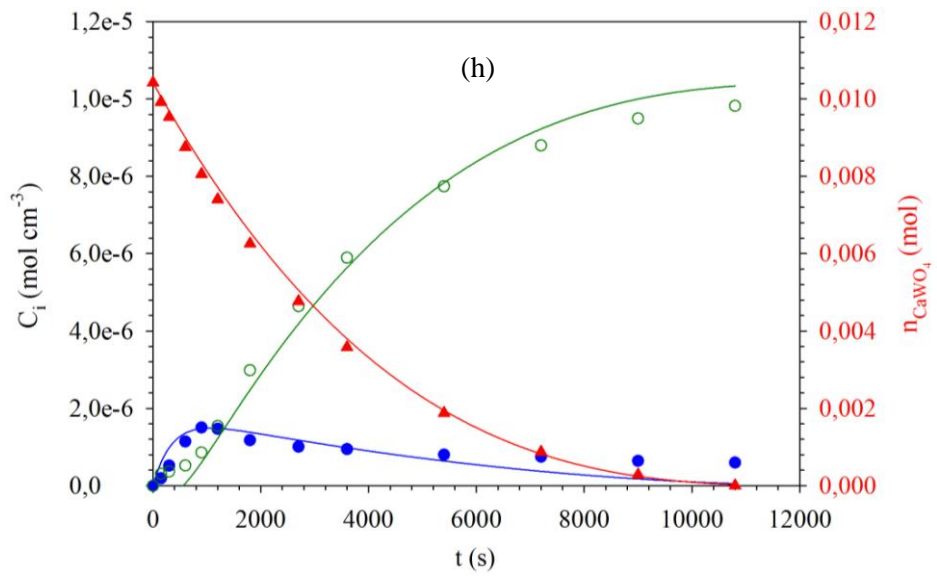
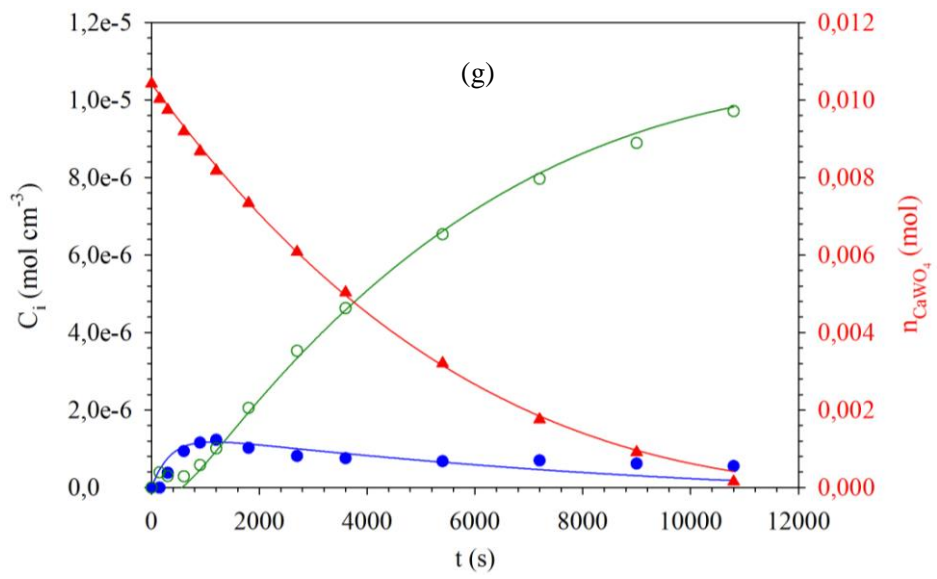
Şekil 5.4’den  $k_{2,0} = 51942.88 \text{ s}^{-1}$  ve  $E_2 = 45645.6 \text{ J mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

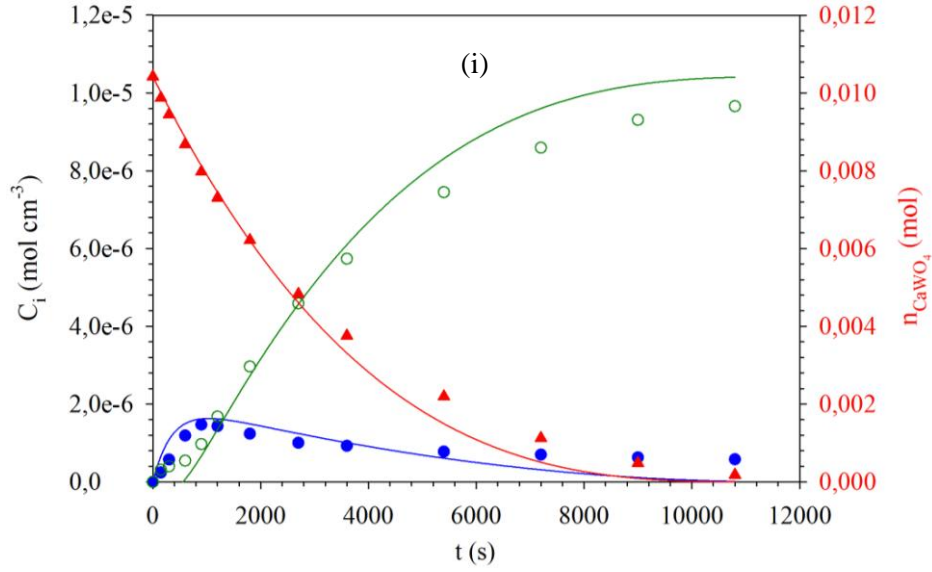
Bilinen bütün kinetik verilerin (5.63) bağıntısında kullanılması ile  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ ’un örtücü özellik göstermediği deney koşulları için  $C_{CW} - t$  diyagramları Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Deneysel bulgularla model bağıntısının uyum içinde olduğu görülmüştür. Hesaplanarak bulunan  $C_{HW}$  değerleri ve (5.49) bağıntısı yardımı ile  $C_{HW} - t$  diyagramları çizilmiş ve Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Deneysel bulgularla uyumun oldukça iyi olduğu görülmüştür.

Şekil 5.5’de ayrıca (5.44) bağıntısı yardımı ile  $n_w - t$  diyagramları çizilmiştir. (5.44) bağıntısındaki  $X_w$  yerine (5.43) bağıntısı yardımı ile hesaplanan değerleri konulmuştur. Deneysel olarak elde edilen bulgularla bağıntının vermiş olduğu değerlerin uyum içinde olduğu görülmüştür.









Şekil 5.5. Sentetik  $\text{CaWO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözeltilerde çözündürülmesi sonucu oluşan şelatların konsantrasyonlarının ve çözünmeden kalan  $\text{CaWO}_4$ 'ın mol miktarının süre ile değişimi

{ ● :  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ , ○ :  $\text{H}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ , ▲ : çözünmemiş  $\text{CaWO}_4$ ,  
 — :  $\text{Ca}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  (model), — :  $\text{H}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  (model),  
 — : çözünmemiş  $\text{CaWO}_4$  (model)}

(Liç deney koşulları:  $\text{CaWO}_4$  miktarı: 3 g, tane boyutu: 150-180  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi: 1 L, karıştırma hızı: 500  $\text{dakika}^{-1}$ , sıcaklık ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonu: a-298 K, 0.25 M, b-298 K, 0.5 M, c-298 K, 0.75 M, d-313 K, 0.25 M, e-313 K, 0.5 M, f-313 K, 0.75 M, g-328 K, 0.25 M, h-328 K, 0.5 M, i-328 K, 0.75 M)

Potashnikov ve arkadaşları  $0.064 - 0.512 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında 293 – 333 K sıcaklık aralığında 38 – 550  $\text{dakika}^{-1}$  disk devir hızlarında çalışmışlar ve çözünürleştirme reaksiyonunun hızının  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonuna bağımlılığının birinci mertebeden; çözünürleştirme reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin 40.98  $\text{kJ mol}^{-1}$  olduğunu bulmuşlardır. Çözünürleştirme hızının  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonuna bağımlılığını belirlemek için 298 K sabit sıcaklık ve 38  $\text{dakika}^{-1}$  disk devir hızında 0.064, 0.128, 0.256 ve 0.512  $\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirirken; aktivasyon enerjisini belirlemek için 293, 303, 313, 323 ve 333 K sıcaklıklarda, 0.064  $\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyon ve 38  $\text{dakika}^{-1}$  disk devir hızında deneyler gerçekleştirmişlerdir. Önerdikleri aktivasyon enerjisi birinci mertebeden hız bağıntısının geçerli olduğu  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonu aralığında bu çalışmada bulunan 45.75  $\text{kJ mol}^{-1}$  değerinden yaklaşık 5  $\text{kJ mol}^{-1}$  (1.2  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) kadar düşük olmuştur. Daha yüksek konsantrasyonlarda çalışmadıkları için reaksiyon hız bağıntısının artan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konsantrasyonlarında sıfırıncı mertebeden olduğunu belirleyememişlerdir [43]. Bu çalışmada, farklı olarak çözünürleştirme hız bağıntısının Langmuir – Hinshelwood

tipinde hız bağıntısı ile ifade edildiği bulunmuş; küçük  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında hızın birinci mertebeden, artan  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında sıfırıncı mertebeden olduğu belirlenmiştir. Sıfırıncı mertebenin söz konusu konsantrasyon aralığında aktivasyon enerjisi  $63.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Potashnikov ve arkadaşları çözünürleştirmenin iki kademedan oluştuğunu; birinci kademedeki reaksiyonda  $H_2WO_4$  ve suda çözünürlüğü çok az olan  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  oluştuğunu; ikinci kademedeki reaksiyonda birinci kademedeki oluşan  $H_2WO_4$ 'ün  $H_2C_2O_4$  ile suda çözünen  $H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  şelat bileşiğini oluşturduğunu belirtmişlerdir.  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  oluştuğunu diskin üzerindeki tabakanın kazınması ve XRD analizinin yapılması sonucu iddia etmişlerdir. Kalsiyumun çözünerek suya geçen miktarının kullanılan sudan gelen kalsiyum kadar olduğunu ifade etmişlerdir [43]. Oysa bu çalışmada çözünürleştirmenin birinci kademesinde  $Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  ara şelat bileşiğinin oluştuğu ve ikinci kademedeki bu ara bileşiğin yavaş yavaş yürüyen bir hidroliz reaksiyonu sonucu  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  ve  $H_2WO_4$  oluşturduğu ve bunu hızlı bir şekilde yürüyen  $H_2WO_4$  ile  $H_2C_2O_4$  arasındaki reaksiyonun  $H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  bileşiğini vererek takip ettiği bulunmuştur.

Bu çalışmada  $Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]$ 'un miktarındaki önce artan, belli bir maksimumdan geçtikten sonra reaksiyon süresi ile azalan miktarlarının görülmesi çözünürleştirmenin seri – paralel tipinde bir reaksiyon şeklinde geliştiğini açıklamıştır. Bu durum bu çalışmadaki çözünürleştirme mekanizmasının çok farklı olduğunu göstermiştir.

Potashnikov ve arkadaşları artan sıcaklık ve artan  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında oluşan nihai şelat ürününün bozunarak  $H_2WO_4$  oluşturduğundan hiç söz etmemişlerdir [43].

Potashnikov ve arkadaşları disk hazırlama yöntemlerinin çözünürleştirme hızı üzerinde etkin olduğunu belirlemişlerdir. Dört farklı yöntemle hazırladıkları diskleri kullanarak aynı deney koşullarında farklı çözünürleştirme hızları bulmuşlardır. Bu durumu disklerin farklı yüzey karakteristiğine sahip olduğu ve presleme, pişirme, perdahlama, kaba zımparalama, monokristal oluşturma gibi farklı uygulamaların farklı yüzey karakteristiğine sahip disk yüzeyleri oluşturmalarına bağlamışlardır [43]. Bu çalışmada küçük çaplı tanelerin ve  $500 \text{ dakika}^{-1}$  gibi oldukça yüksek karıştırma hızlarının kullanılmış olması çözünürleştirme hızında etkin olurken, tanelerin yüzey

karakteristiklerinin de etkisi olmuştur. Potashnikov ve arkadaşları oldukça düşük disk devir sayısında çalışmışlar ve bu koşullarda dahi sıvı filmin direncinin etkin olmadığını belirtmişlerdir. Potashnikov ve arkadaşları uyguladıkları deney koşullarında  $10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$  mertebesinde çözünürleştirme hızı hesaplamışlardır. Deney koşullarının ve yüzey karakteristiklerinin iki çalışmada farklı olması reaksiyon hızlarında bu farklılığın ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Davey, tungsten içeren minerallerden tungstenin ekstraksiyonuna yönelik bir yöntem önermiştir. Yöntemin ilk adımında mineraldeki asit tüketen maddelerin tüketilmesi için mineral asitleri kullanılarak tungsten içeren cevherin saflaştırılması sağlanmış ve ikinci adımda organik anyonlar kullanılarak çözünmüş tungsten içeren çözelti elde edilmiştir. Mineral asit olarak sülfürik, klorür ve nitrik asitler kullanılmasını ve kükürt dioksit gazının çözültiden geçirilmesini; organik anyonlar olarak okzalat, format, malonat, süksinat ve asetatların kullanılmasını önermiştir. Yöntemlerin uygulanmasını örnek başlıklar altında açıklamış, sonuçlar hakkında kısa bilgiler sunmuştur. Kinetik model ve kinetik veriler hakkında bir bilgiye yer vermemiştir. Tungstenin çözültiye alınmasından sonra süzme işlemi uygulamış ve çözünmeyen kristallerden ayırmıştır. Şelit mineralini  $50$  °C sıcaklıkta ve okzalat anyonu varlığında çözündürmüş, süzme işlemi uygulamış ve sonra çözültiyi  $80$  °C sıcaklığın üzerine, özellikle kaynama noktasında ısıtarak tungstenin hidrolizlenerek tungstik asit halinde çöktürülmesini sağlamıştır. Süzme işleminden sonra elde edilen çözültinin resirküle edilebileceğini ifade etmiştir. Tungstik asitin amonyak çözültisi ile çözündürülmesiyle tungsten içeren çözültinin elde edilebileceğini vurgulamıştır [42].

## **5.7. $\text{CaWO}_4$ 'IN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİNİN TEKNİK UYGULAMALARDAKİ ÖNEMİ**

$\text{CaWO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içeren çözültelerde çözünürleştirilmesi sırasında oluşan  $\text{H}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  şeklindeki şelat ürünü kararlı bir yapıya sahip değildir. Bu yorum, çözültelerin ısıtılması sırasında şelatın hidrolizlenerek tungstik asitleri ( $\text{H}_2\text{WO}_4$   $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) oluşturması nedeniyle yapılmıştır. Özellikle kaynama sıcaklığına ısıtılan çözültelerde tungstik asitlerin oluşumu oldukça hızlanmıştır. Tungstik asitlerin oluşumu teknik uygulama bakımından büyük önem arz etmektedir. Şelatın bozunması sırasında

bir yandan tungstik asitler oluşurken diğer yandan çözünürleştirme reaksiyonlarında reaktan olarak kullanılan  $H_2C_2O_4$  tekrar açığa çıkmaktadır. Tungstik asitlerin süzülerek ayrılmasından sonra elde edilen çözeltinin  $H_2C_2O_4$  içermesi ve bir sonraki çözünürleştirme işleminde tekrar kullanılacak olması prosesi kimyasal madde tüketimi olmadığı için son derece ekonomik yapmaktadır.

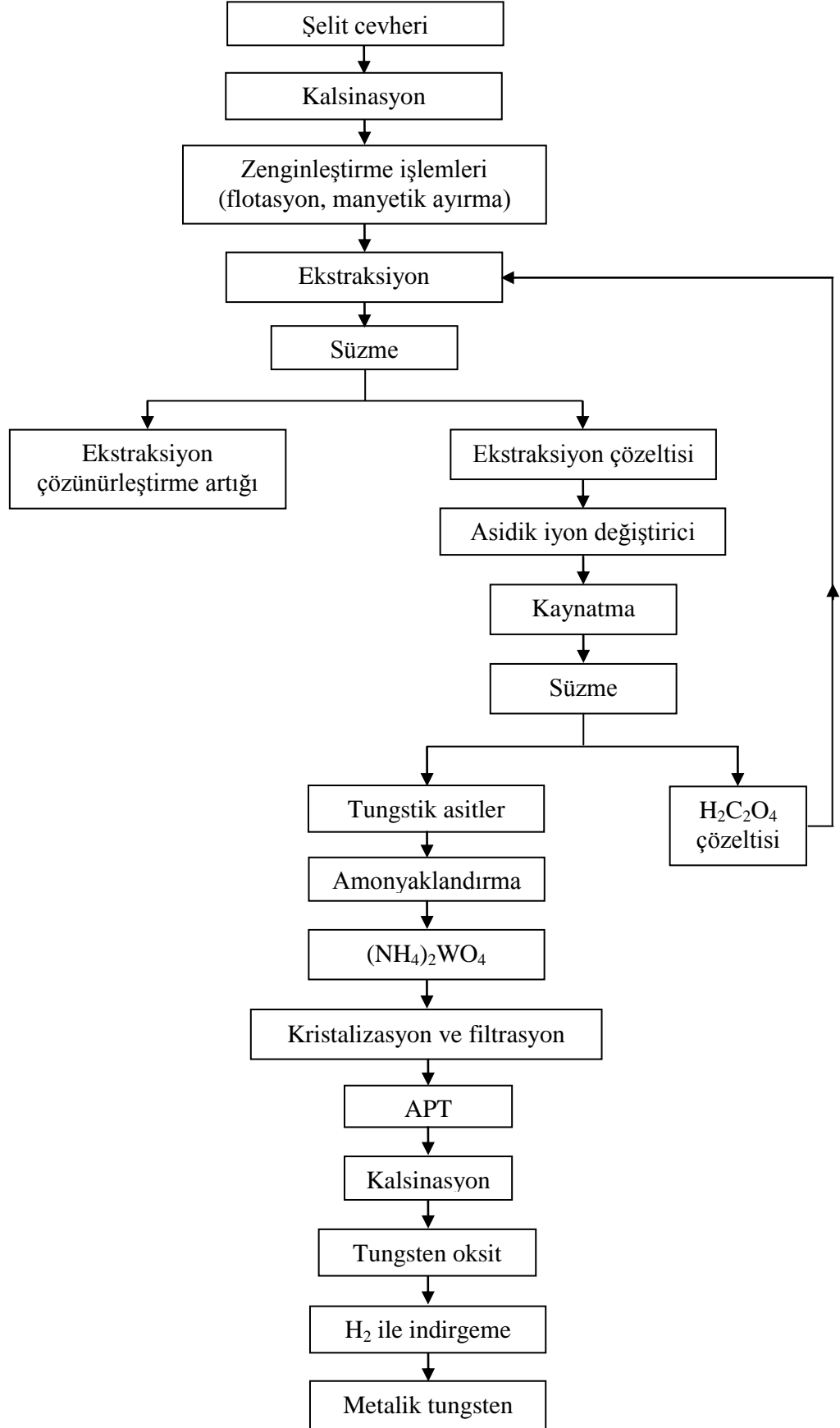
Çözünürleştirme sırasında çözeltiliye geçen demir, mangan ve magnezyumun anyonik iyon değiştiriciden geçirilerek tutulması elde edilecek hidroliz reaksiyonu ürünü olan tungstik asitlerin saf olarak elde edilmesine imkan sağlayacaktır. Benzer şekilde ara ürün olarak oluşan  $Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  ürününün de asidik iyon değiştiriciden geçirilmesi ile  $H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  şekline dönüştürülerek çözeltiliye alınabilmesi tungsten kayıplarını önleyecektir. Kalsiyumun tutulacak olması tungstik asitlerin saf olarak elde edilmesini sağlayacaktır.

Sıcakta hidroliz sonucu elde edilen tungstik asitlerin amonyaklandırma, kristalizasyon ve filtrasyon işlemleri ile amonyum para tungstata (APT) dönüştürülmesi mümkün olmaktadır. APT'nin kalsinasyonu ile elde edilen tungsten oksitlerin  $H_2$  ile indirgenmesi sonucu da metalik tungsten elde edilmektedir.

Son yıllarda sanayide geniş kullanım alanı bulması nedeni ile W metaline olan ilginin artmasının ülkemizdeki şelit cevherlerinin değerlendirilmesini zorunlu kılması beklenmektedir. Şelit cevherlerinin yeniden değerlendirilmesi durumunda ise bu çalışmada elde edilen deneysel verilerin proses geliştirmede önemli katkılar sağlayacağı ortadadır.

Bu çalışmada elde edilen bulgular ışığında önerilen proses şeması Şekil 5.6'da gösterilmiştir.





Şekil 5.6. Bu çalışma sonuçlarına göre önerilen metalik tungsten üretim prosesi

Bu çalışmada elde edilen önemli sonuçlar aşağıda özet halinde sunulmuştur:

- Şelit minerali  $H_2C_2O_4$  ile  $Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  ara şelat bileşiği üzerinden  $H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  şelat ürünü verecek şekilde iki kademede çözünürleşmektedir ([5.14] ve [5.15] reaksiyonları).
- Oluşan katı  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  ürünü yüksek sıcaklık ve  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonlarında reaksiyona girmemiş  $CaWO_4$  tanelerini çevreleyerek koruyucu/örtücü tabaka özelliği göstermekte ve belli bir fraksiyonel dönüşümden sonra reaksiyonun durmasına neden olmaktadır.
- $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  ara ürünün örtücü/koruyucu özellik göstermediği koşullar 298, 313 ve 328 K sıcaklık ve 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.
- Çözünürleştirme reaksiyonunun birinci kademesinde hız bağıntısının Langmuir – Hinshelwood tipi bir bağıntı ile gösterildiği ve reaksiyon hızının  $H_2C_2O_4$ 'ün konsantrasyonuna göre birinci mertebe ile sıfırıncı mertebe arasında bağımlı olduğu bulunmuştur.
- Çözünürleştirme reaksiyonunun 2. kademesinde hız bağıntısının  $Ca[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  ara şelat ürünü konsantrasyonuna göre 1. mertebeden olduğu bulunmuştur.
- Çözünürleştirme sırasında  $H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]$  şeklinde kimyasal formül yapısına sahip şelat bileşiği oluşturarak çözeltiliye geçen tungstenin tungstik asit olarak çöktürülmesi, çözeltilinin kaynatılması ile mümkün olmaktadır.
- Tungstik asitlerin kaynatılarak çöktürülmesi sonucu oluşan  $H_2C_2O_4$ 'ün proseste tekrar reaktan olarak kullanılabilmesi prosesin ekonomik olmasını sağlamaktadır.

## KAYNAKLAR

1. HABASHI, F., 2005, A Short History of Hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 79, 15-22.
2. ULLMANN'S Enc. of Industrial Chemistry, 2005, "Tungsten, Tungsten Alloys and Tungsten Compounds", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a27-229.
3. ENGHAG, P., 2004, *Encyclopedia of the Elements*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 3-527-30666-8.
4. DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu, 2001, *Antimuan-Tungsten-Nikel-Vanadyum-Molibden-Kalay-Manganez*, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik640.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 03/05/2010].
5. LASSNER, E., SCHUBERT, W.D., 1999, *Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 0-306-45053-4.
6. U. S. Geologic Survey, Minerals Information, Tungsten Statistics and Information, 2010, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tungsten/mcs-2010-tungs.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 12/05/2010].
7. SHAMSUDDIN, M., SOHN, H.Y., 1982, A Review of Tungsten Extraction Processes, *Hwahak Konghak*, 20 (5), 315-334.
8. AGAR, G.E., 1984, Scheelite Flotation Process, *U.S. Patent 4,488,959*.
9. OLIN, E.J., CARSON, H.B., BALL, B., 1982, Scheelite Flotation, *U.S. Patent 4,366,050*.
10. MARTINS, J.J., MOREIRA, A., COSTA, S.C., 2003, Leaching of Synthetic Scheelite by Hydrochloric Acid without the Formation of Tungstic Acid, *Hydrometallurgy*, 70, 131-141.
11. BELLINGHAM, A.I., 1976, Process for Separation of Tungsten and Molybdenum, *U.S. Patent 3,939,245*.
12. MACINNIS, M.B., KIM, T.K., 1981, Method for Removing Molybdenum from Tungstate Solutions by Solvent Extraction, *U.S. Patent 4,278,642*.

13. MACINNIS, M.B., KIM, T.K., 1981, Separating Molybdenum Values from an Aqueous Solution Containing Tungsten by Solvent Extraction, *U.S. Patent 4,288,413*.
14. GAUR, R.P.S., 2006, Modern Hydrometallurgical Production Methods for Tungsten, *Journal of Metals*, 58 (9), 45-49.
15. LASSNER, E., SCHUBERT, W.D., 1995, Tungsten Blue Oxide, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 13, 111-117.
16. VAN PUT, J.W., ZEGERS, T.W., 1991, Hydrogen Reduction of Ammonium Paratungstate into Tungsten Blue Oxide-Part I: Literature Review, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 11, 115-122.
17. CUI, C., BI, J., GAO, D., 2008, Room-Temperature Preparation of Highly Crystallized  $\text{CaWO}_4$  Film by a Galvanic Cell Method, *Materials Letters*, 62, 2222-2224.
18. WANG, Y., MA, J., TAO, J., ZHU, X., ZHOU, J., ZHAO, Z., XIE, L., TIAN, H., 2006, Synthesis of  $\text{CaWO}_4$  Nanoparticles by a Molten Salt Method, *Materials Letters*, 60, 291-293.
19. ZHAI, R., WANG, H., YAN, H., YOSHIMURA, M., 2006, Preparation of Crystalline  $\text{CaWO}_4$  Thin Films by Chemical Bath Deposition, *Journal of Crystal Growth*, 289, 647-651.
20. SHAO, Z., ZHANG, Q., LIU, T., CHEN, J., 2008, Computer Study of Intrinsic Defects in  $\text{CaWO}_4$ , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, 797-801.
21. BARTHA, L., KISS A.B., SZALAY T., 1995, Chemistry of Tungsten Oxide Bronzes, *Int. J. of Refractory Metals & Materials*, 13, 77-91.
22. FOUAD, N.E., NAHMAN, A.K.H., MOHAMED, M.A., ZAKI, M.S., 2000, Characterization of Ammonium Tungsten Bronze  $[(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3]$  in Thermal Decomposition Course of Ammonium Paratungstate, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56, 23-31.
23. HUO, L., ZHAO, H., MAUVY, F., FOURCADE, S., LABRUGERE, C., POUCHARD, M., GRENIER, J.C., 2004, Synthesis and Mixed Conductivity of Ammonium Tungsten Bronze with Tunneling Structures, *Solid State Sciences*, 6, 679-688.
24. MEERSON, G.A., KHAVSKII, N.N, 1961, Hydrometallurgic Heterogeneous Reaction Happened during the Grinding, *Izv. Akad.Nauk SSSR, otd Tekh. Nauk, Metall.* Topl. 5, 36-42.
25. LI, K.C., WANG, C.Y., 1947, *Tungsten*, 2<sup>nd</sup> ed, Reinhold Publishing, New York.

26. FIEBERG, M.M., COETZEE, C.F.B., 1986, The Recovery of Tungsten from South African Low-Grade Scheelite Concentrates, MINTEK, Report No: M164D, Published by the *Council for Mineral Technology*, 1-22.
27. YIH, S.W.H, WANG, C.I, 1979, *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Plenum Press, N.Y.- London.
28. VEZINA, J.A., GAW. W.A., LALIBERT, J.J. 1970, Continuous Recovery of Tungstic Trioxide, *European Patent*, 836441.
29. MIKHAILOV, V.A., POMOSHNIKOV, E.E., VOSSE'L, S.V., MAROVA, I.V., VASENIN, N.T., MAKAROV, E.P., EREMENKO, S.I., DULEPOV, E.V., AMFRIENKO, E.V., 1985, Investigation of Physical and Chemical Properties of Mechanically-Activated Tungsten Concentrates, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim. Nauk*, 4, 29-34.
30. ZELIKMAN, A.N., 1985, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim. Nauk*, 4, 23-29.
31. LI, H., LIN, M., SHI, Z., DAI, C., HE, Y., LI, J., HE, K., 1986, *Faming Zhuanli Shengning Gongkai Shiomingshu CN*, 85, 100, 350.
32. GURMEN, S., TIMUR, S., ARSLAN, C., DUMAN, I., 1999, Acid Leaching of Scheelite Concentrate and Production of Heteropoly-Tungstate Salt, *Hydrometallurgy*, 51, 227-238.
33. KAHRUMAN, C., YUSUFOGLU, I., 2006, Leaching Kinetics of Synthetic  $\text{CaWO}_4$  in HCl Solutions Containing  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as Chelating Agent, *Hydrometallurgy*, 81, 182-189.
34. General Electric, 1959, *London Patent* 818, 117.
35. HUBBARD, H.M., ACRES, G., KENNEDY, J.H., 1962, Process for the Extraction of Tungsten Values from Materials, *U.S. Patent* 3,047,361.
36. XUIN, G.H., YU, D.Y., SU, Y.F., 1986, Leaching of Scheelite by Hydrochloric Acid in the Presence of Phosphate, *Hydrometallurgy*, 16, 27- 40.
37. FORWARD, F.A., VIZSOLYI, A.I., 1965, Process for the Production of Tungstic Acid, *U.S. Patent* 3,193,347.
38. SURLS, J.P., 1968, Process for Recovery of Tungsten Values, Dow Chemical, *London Patent* 1,137,518.
39. TİMUR, S., 1989, *Uludağ Şelit Konsantrelerinin Şelat Yapıcı Hidroklorik Asid Liçi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
40. GÜR MEN, S., 1998, *Şelat Yapıcı Katkılı Asidik Liç Yoluyla Şelit Konsantrelerinden Volfram Tozu Üretimi*, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

41. MARTINS, J.I., 2003, Leaching of Synthetic Scheelite by Nitric Acid without the Formation of Tungstic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5031-5036.
42. DAVEY, T.R.A., 1990, Method of Extracting Tungsten Values from Tungsten Containing Ores, *U.S. Patent 4,910,000*.
43. POTASHNIKOV, Y.M., GAMOL'SKII, A.M., MOKHOSOEV, M.V., KOZLOVA, F.M., 1970, Kinetics of the Dissolution of Calcium Tungstate in Oxalate Acid Solution, *Zh. Neorg. Khim*, 15 (2), 502-508.
44. GMELINS Handbuch, 1974, Der Anorganischen Chemie, Wolfram, 8. Auflage, Springer – Verlag, 332-333.
45. BHATT, P.A., PAUL, P., 2008, Analysis of Urinary Stone Constituents Using Powder X-Ray Diffraction and FT-IR, *Journal of Chemical Sciences*, 120 (2), 267-273.
46. INGHAM, B., CHONG, S.V., TALLON, J.L., 2005, Layered Tungsten Oxide-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials: An Infrared and Raman Study, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (11), 4936-4940.
47. KUTI, L.M., BHELLA, S.S., THANGADURAI, V., 2009, Revisiting Tungsten Trioxide Hydrates (TTHs) Synthesis-Is There Anything New?, *Inorganic Chemistry*, 48 (14), 6804-6811.
48. LIDE, D.R. (ed.), 2008, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89<sup>th</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, FL., 0-8493-0478-4.
49. BALMER, M.E., SULZBERGER, B., 1999, Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2418-2424.
50. LEE, S.O., TRAN, T., JUNG, B.H., KIM, S.J., KIM, M.J., 2007, Dissolution of Iron Oxide Using Oxalic Acid, *Hydrometallurgy*, 87, 91-99.
51. OZAWA, T., 1965, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 38, 1881-1886.
52. ROSS, S.L., 1984, *Differential Equations*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 0-471-81450-4.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1979 yılında Bartın'da doğdum. 1996 yılında Bartın Lisesi'nden mezun oldum. 2001 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimimi tamamlayarak Metalurji Mühendisi ünvanını aldım. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programında yüksek lisans eğitimimi tamamladım. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimime başladım. 2002 yılından beri aynı kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.