

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK MANGAN ÜRETİMİNDE KULLANILAN MANGAN
SÜLFAT ÇÖZELTİSİNİN YÜKSEK KARBONLU FERROMANGANIN LİÇİ
YOLUYLA ELDESİ VE PROSES OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem KILIÇASLAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK MANGAN ÜRETİMİNDE KULLANILAN MANGAN
SÜLFAT ÇÖZELTİSİNİN YÜKSEK KARBONLU FERROMANGANIN LİÇİ
YOLUYLA ELDESİ VE PROSES OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Erdem KILIÇASLAN
(506101230)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101230 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Erdem KILIÇASLAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Elektrolitik Mangan Üretiminde Kullanılan Mangan Sülfat Çözeltisinin Yüksek Karbonlu Ferromanganın Liçi Yoluyla Eldesi Ve Proses Optimizasyonu**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Ercan AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **04 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Hayatımın her anında kilometrelerce uzaklarda olmalarına rağmen sağladıkları destek, duydukları güven ve benim için yaptıkları fedakârlıklardan ötürü babam Osman KILIÇASLAN'a, annem Fadime KILIÇASLAN'a ve abim Ergün KILIÇASLAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasının gerçekleşmesini sağlayan ve bu dönem zarfında gerek yüksek lisans öğrenimim gerekse tez çalışmam süresince gösterdiği ilgi, verdiği destek ve çalışmaya yaptığı katkılardan ötürü değerli hocam Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a en içten minnettarlığımı sunarım.

Tez çalışması süresince benden desteklerini ve katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'ya ve tez sürecinde desteğini esirgemeyip büyük bir sabırla sürekli yanımda olan, abim kadar kendime yakın gördüğüm Sayın Dr. Selim ERTÜRK'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında kimyasal analizleri büyük bir titizlikle yapan, laboratuvarı benimle paylaşan Kim. Müh. İnci KOL'a teşekkür ederim.

Yaşadığım mutlu ya da sıkıntılı anlarda bıkmadan sıkılmadan beni dinleyip, sevincimi hüznümü benimle birlikte yaşayan aynı laboratuvarı ve evi paylaştığım canım dostum Metalurji ve Malzeme Mühendisi Enis SEVİM'e teşekkürlerimi sunarım.

Yaptıkları desteklerden dolayı özellikle Yük. Malzeme Mühendisi Mustafa BAŞARAN ve Yük. Met. ve Malz. Müh. Levent KARTAL olmak üzere tez süresi boyunca birçok yönde ortak olduğum arkadaşlarım Cihan Emre MERZALI, Hasan KÖKEŞ ve Münevver KÖROĞLU'na teşekkür ederim.

Son olarak uzaklarda olmasına rağmen benim umudum, desteğim şuanda hayatımdaki kız arkadaşım ilerideki eşim olarak gördüğüm Ementi ÖZEN'e tüm minnettarlıklarımı ve sevgimi sunarım.

Haziran 2013

Erdem KILIÇASLAN
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. MANGAN.....	5
2.1 Mangan Hakkında Genel Bilgi.....	5
2.2 Mangan Cevherleri ve Mineralleri.....	6
2.3 Mangan Rezervleri.....	9
2.3.1 Dünya mangan rezervleri.....	9
2.3.2 Türkiye mangan rezervleri.....	12
2.4 Mangan Bileşikleri.....	13
2.4.1 İki değerlikli mangan bileşikleri.....	16
2.4.2 Üç değerlikli mangan bileşikleri.....	17
2.4.3 Dört değerlikli mangan bileşikleri.....	17
2.4.4 Beş değerlikli mangan bileşikleri.....	18
2.4.5 Altı değerlikli mangan bileşikleri.....	18
2.5 Manganın Kullanım Alanları.....	19
2.6 Manganın Ekonomik Önemi.....	21
3. MANGAN CEVHERLERİNİN ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	23
3.1 Boyuta Göre Sınıflandırarak Zenginleştirme.....	23
3.2 Özgül Ağırlık Farkı (Gravite) ile Zenginleştirme.....	24
3.3 Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme.....	27
3.4 Elektrostatik Ayırma ile Zenginleştirme.....	28
3.5 Flotasyon ile Zenginleştirme.....	29
3.6 Kimyasal Çözünürlük Farkı (Liç) ile Zenginleştirme.....	32
3.6.1 Liç öncesi işlemler.....	32
3.6.2 Liç yöntemleri.....	34
3.6.2.1 Yığın liç.....	34
3.6.2.2 Yerinde liç.....	35
3.6.2.3 Tank liç.....	36
3.6.2.4 Süzülme liç.....	38
4. MANGAN CEVHERLERİNDEN MANGANIN METALİK VE ALAŞIMLI HALDE ÜRETİMİ.....	39
4.1 Elektrolitik Mangan Üretimi.....	39
4.2 Alüminotermik Yöntem ile Mangan Üretimi.....	42
4.3 Ferromangan Olarak Üretimi ve Çeşitleri.....	43
4.3.1 Yüksek karbonlu ferromanganın üretimi.....	45

4.3.1.1 Yüksek fırında ferromangan üretimi.....	45
4.3.1.2 Elektrik ark fırınında ferromangan üretimi	45
4.3.2 Orta karbonlu ferromangan üretim yöntemi	46
4.3.2.1 Orta karbonlu ferromanganın silikotermik olarak üretimi	46
4.3.2.2 Yüksek karbonlu ferromangana oksijen ilavesi ile orta karbonlu ferromangan üretimi.....	47
4.3.3 Düşük karbonlu ferromanganın üretimi.....	48
4.4 Ferrosilikomangan Üretimi.....	48
5. ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	51
6. KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEM.....	61
6.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Deney Ekipmanlar	61
6.2 Deneylerin Yapılışı.....	66
6.3 Liç Kinetiğinin İncelenmesi.....	72
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....	75
7.1 Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi.....	75
7.2 Asit Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi	77
7.3 Katı/Sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi	79
7.4 Karıştırma Hızının Liç Verimine Etkisi	81
7.5 Optimum Koşulların Düşük Karbonlu Ferromangan Tozuna Uygulanması....	83
7.6 Liç Kinetiği	85
8. GENEL SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	93

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
EMM	: Elektrolitik Mangan Metali
XRD	: X Işınları Difraktometresi
CGB	: Crank-Ginstling ve Brounshtein Eşitliği

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Manganın özellikleri	5
Çizelge 2.2 : Manganın fazları ve kararlı oldukları sıcaklık aralıkları.....	6
Çizelge 2.3 : Manganın fazlar arası dönüşüm ısıları	6
Çizelge 2.4 : Bilinen mangan mineralleri ve fiziksel özellikleri	8
Çizelge 2.5 : Dünya genelinde mangan cevherinden mangan üretimleri	10
Çizelge 2.6 : Türkiye’de mangan cevherlerin bulunduğu iller ve rezerv miktarları ..	13
Çizelge 2.7 : 25°C’de bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik veriler	14
Çizelge 2.8 : Bazı mangan birleşiklerinin standart redüksiyon potansiyelleri	15
Çizelge 2.9 : Dört değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri.	18
Çizelge 4.1 : Elektrolitik mangan metalinin yüzdesel kimyasal analizi [%].....	40
Çizelge 4.2 : Ülkeler ve üretim yöntemine göre toplam üretim rakamları.....	44
Çizelge 6.1 : Yüksek karbonlu ferromanganezin yaş analiz sonuçları.....	62
Çizelge 6.2 : Düşük karbonlu ferromanganezin yaş analiz sonuçları	62
Çizelge 6.3 : Deneylerde incelenen parametreler ve değişim aralıkları.....	66
Çizelge 7.1 : Sıcaklığın liç verimine etkisi.	76
Çizelge 7.2 : Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi.	77
Çizelge 7.3 : Asit konsantrasyonunun değişiminin pH değişimine etkisi.	79
Çizelge 7.4 : Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi.....	80
Çizelge 7.5 : Katı/sıvı oranının pH değişimine etkisi.....	81
Çizelge 7.6 : Karıştırma hızının liç verimine etkisi	82
Çizelge 7.7 : Düşük karbonlu ferromanganın optimum koşullardaki liç verimi.	83

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Temel mangan kaynakları ve potansiyel mangan kaynaklarının üretim yöntemleri ve oluşan ürünleri gösteren akış şeması	2
Şekil 2.1 : Doğada bulunan bazı mangan mineralleri: (a) Manganit (b) Pirosulit (c) Psilomelan (d) Rodokrozit (e) Brounit (f) Todorikete.....	7
Şekil 2.2 : Ülkelere göre Dünya mangan üretimleri ve rezervleri	9
Şekil 2.3 : Yıllara göre dünya genelinde mangan üretimi değişimi	11
Şekil 2.4 : 2010 yılına ait ülkelere göre mangan üretimi dağılımı.....	11
Şekil 2.5 : Mangan bileşiklerinin 25°C'deki pH-potansiyel diyagramı.....	15
Şekil 2.6 : Altı değerlikli potasyum permanganatın üretimi için döner fırın.....	19
Şekil 3.1 : Boyuta göre sınıflandırma genel akış şeması	23
Şekil 3.2 : Pistonlu jig.....	25
Şekil 3.3 : Farklı özgül ağırlık ve boyuta sahip tanelerinin dizilişleri	26
Şekil 3.4 : Taşıma tipli manyetik ayırıcılarda manyetik ve manyetik olmayan malzemelerin ayrılması.....	27
Şekil 3.5 : (a) manyetik makaralı ayırıcı. (b) manyetik makaralı ayırıcının taşıma tipli ayırıcıya uyarlanması.....	28
Şekil 3.6 : Liç işlemi genel akım şeması	33
Şekil 3.7 : Düz bir zemin üzerine yapılan yığın liçinin enine kesiti	34
Şekil 3.8 : Yamaç üzerine yapılan yığın liçinin şematik görünümü	35
Şekil 3.9 : Yerinde liç uygulamasının şematik görünümü.....	36
Şekil 3.10 : Bergama-Ovacık tesislerinde kullanılan tank liçi uygulaması	37
Şekil 3.11: Puçaka tankının şematik olarak görünümü	37
Şekil 3.12 : Süzülme liçinin şematik görünümü	38
Şekil 4.1 : Dünya genelinde Çin'in üretmiş olduğu yıllara göre EMM yüzdeleri.	39
Şekil 4.2 : Sıcaklık-basınç denge diyagramı.....	41
Şekil 4.3 : 50°C'deki Mn-C-S-H ₂ O sisteminin Eh- pH diyagramı [28].	41
Şekil 6.1 : (a) Yüksek karbonlu ferromangan (b) Düşük karbonlu ferromangan.	61
Şekil 6.2 : Öğütme işleminden geçirilmiş; (a) yüksek karbonlu ferromangan tozu (b) düşük karbonlu ferromangan tozu.	62
Şekil 6.3 : Kullanılan PANanytical marka XRD cihazı.	63
Şekil 6.4 : Yüksek karbonlu ferromanganın XRD analiz grafiği.	63
Şekil 6.5 : Toz boyut analiz cihazı.	64
Şekil 6.6 : Yüksek ve düşük karbonlu ferromangan tozlarının toz boyut analizi.	64
Şekil 6.7 : Deneysel çalışmaların yapıldığı deney düzeneğinin şematik görünümü [1- Üç boyunlu cam reaktör 2- Isıtıcı sepet 3- Kontakt termometre 4- Sıcaklık kontrol cihazı 5- Cam karıştırıcı 6- Mekanik karıştırıcı 7- Spiral yoğunlaştırıcı düzenek].	65
Şekil 6.8 : Mangan geri kazanım veriminin zamana bağlı değişimi	67
Şekil 6.9 : Deneylerin yapıldığı liç deney düzeneği.....	68
Şekil 6.10 : Toz ilavesi ile köpürmelerin oluşumu.....	69
Şekil 6.11 : Numune filtrasyonun gerçekleştirildiği düzenek.....	70

Şekil 6.12 :	Nuçe erleni ve vakum pompası kullanılarak yapılan filtrasyon işlemi ..	71
Şekil 6.13 :	Etüvden alınan numuneler; (a) Yüksek karbonlu ferromangan liç keki(b) Düşük karbonlu ferromangan liç keki	71
Şekil 6.14 :	Sıvı bir reaktan ile çevrelenmiş bir katının büzülen çekirdek modeline göre şematik görünümü.....	72
Şekil 7.1 :	Farklı sıcaklık değerlerinde mangan geri kazanımının zamana bağlı değişimi.	76
Şekil 7.2 :	Farklı sıcaklık değerlerinde demir geri kazanımının zamana bağlı değişimi.	77
Şekil 7.3 :	Farklı asit konsantrasyonu değerlerinde mangan geri kazanımının zamana bağlı değişimi.....	78
Şekil 7.4 :	Farklı asit konsantrasyonu değerlerinde demir geri kazanımının zamana bağlı değişimi.....	79
Şekil 7.5 :	Farklı katı/sıvı oranlarında mangan geri kazanımının zamana bağlı değişimi	80
Şekil 7.6 :	Farklı katı/sıvı oranlarında demir geri kazanımının zamana bağlı değişimi.	81
Şekil 7.7 :	Farklı karıştırma hızlarında mangan geri kazanımının zamana bağlı değişimi.	82
Şekil 7.8 :	Farklı karıştırma hızlarında demir geri kazanımının zamana bağlı değişimi.	83
Şekil 7.9 :	Farklı karbon oranlarındaki ferromangan tozlarından mangan geri kazanımının zamana bağlı değişimi.	84
Şekil 7.10 :	Farklı karbon oranlarındaki ferromangan tozlarından demir geri kazanımının zamana bağlı değişimi.	84
Şekil 7.11 :	$[1-2/3X-(1-X)^{2/3}]$ -t değişim grafiği.....	85
Şekil 7.12 :	Arrhenius grafiği	86

ELEKTROLİTİK MANGAN ÜRETİMİNDE KULLANILAN MANGAN SÜLFAT ÇÖZELTİSİNİN YÜKSEK KARBONLU FERROMANGANIN LİÇİ YOLUYLA ELDESİ VE PROSES OPTİMİZASYONU

ÖZET

Mangan, eski tarihlerde ilk olarak cam ve seramik endüstrisinde çanak ve çömlekleri boyama işlemlerinde kullanılmıştır. Gelişen teknoloji ile beraber manganın kimyasal özellikleri ön plana çıkmış ve endüstriyel çağın başlangıcında ilk olarak kuru pil yapımında kullanılmıştır. Günümüzde ise teknolojik gelişimlere paralel gösteren ve önemi sürekli artan bir malzeme olmuştur. Manganın kullanım alanlardaki bu gelişmelerden dolayı yüksek saflıkta mangan üretimi üzerine akademik çalışmalar her geçen yıl artarak devam etmektedir.

Günümüzde demir çelik endüstrisinin de kullanımı çok önemli bir paya sahip mangan bunun dışında başlıca kimya, cam, seramik ve fotoğrafçılık endüstrilerinde de kullanım alanına sahiptir. Pirometalurjik ve hidrometalurjik yollarla üretimi her geçen gün yaygınlaşarak artan mangan pirometalurjik proseslerle genellikle yüksek mangan tenörüne sahip kaynaklara, hidrometalurjik yöntemler ise pirometalurjik yöntemlere göre daha ekonomik oluşundan dolayı düşük mangan tenörüne sahip kaynaklara uygulanmaktadır. Uygulanan hidrometalurjik yöntemler sonucu elde edilen ürünlerden biride elektrolitik mangandır.

Elektrolitik mangan üretiminde hidrometalurjik prosesler kullanılmaktadır. Bu hidrometalurjik işlemlerin önemli bir adımı olan liç işleminde çözeltiye alacak kimyasal olarak asitler ve alkaliler kullanılmakla beraber, en çok H_2SO_4 ve bazı tuzların kullanımı görülmektedir. H_2SO_4 'ün tercih edilmesindeki önemli noktalardan bir kaç çözme özelliğinin iyi olması, her zaman sağlanabilir olması ve ucuz olması şeklinde verilebilir.

Bu tez çalışmasında ise, liç işlemi uygulanacak hammadde olarak yüksek oranda mangan içeren yüksek karbonlu ferromangan kullanılmıştır. Bu proseste elektrolitik mangan üretiminin bir başka basamağı olan çözelti temizleme işleminde kullanılmak üzere $MnSO_4$ 'ca zengin çözeltinin makul ve mantıklı olan en yüksek verimle kazanılabilmesi ve proses optimizasyonunun sağlanması amaçlanmıştır. Optimizasyon deneylerinden elde edilen optimum koşullar düşük karbon içeriğine sahip ferromangan tozuna uygulanmıştır. Bu amaçla yüksek karbonlu ferromanganın öğütülmesi işlemi sonrası yapılan XRD analizi neticesinde yapıda mangan ve demirin karburlu fazda olduğu (Fe_3C ve Mn_5C_2) tespit edilmiş ve bu fazların H_2SO_4 içerisinde çözünürlüğü literatürde araştırılarak çözünebilir olduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda sıcaklık $40^\circ C$, $50^\circ C$, $60^\circ C$ ve $70^\circ C$, asit konsantrasyonu 1M, 1,5M ve 2M, katı/sıvı oranı 1/5, 1/7,5 ve 1/10, karıştırma hızı ise 500-700-900 devir/dk. alınarak 4 saat süre ile liç işlemi uygulanmıştır.

Deneyler sonunda $60^\circ C$ sıcaklıkta, 1,5M H_2SO_4 konsantrasyonu, 1/10 katı/sıvı oranı, 700 devir/dk. ve 4 saat deney süresi olarak belirlenen optimum deney koşullarında gerçekleştirilen deneylerde, yüksek karbonlu ferromangan tozundan, mangan

%95,09, demir %94,11 geri kazanım verimleri ile çözeltiye alınmıştır. Aynı optimum koşulların uygulandığı düşük karbonlu ferromangan tozundan ise mangan %92,8, demir %81,5 metal geri kazanım verimleri ile çözeltiye alınmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; en az metal geri kazanım oranının 4 saat deney süresince 60°C deney sıcaklığında, 1,5M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 1/5 katı/sıvı oranında ve 700 devir/dk. karıştırma hızında yapılan deneyde mangan %51,50, demir %15,08 geri kazanım verimiyle elde edilmiştir. En fazla metal geri kazanım oranını ise 4 saat deney süresince 70°C deney sıcaklığında, 2M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 1/10 katı/sıvı oranında ve 700 devir/dk. karıştırma hızında yapılan deneyde mangan %99,89, demir %99,93 geri kazanım verimiyle elde edilmiştir.

Sıcaklığın optimizasyonu için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin literatürde belirtilen Crank-Ginstling ve Brounshtein eşitliği (CGB) kinetik modeline uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjisi (E_a) 6,45 kJ/mol olarak bulunmuş ve yüksek karbonlu ferromangan tozunun H₂SO₄ ile liç işleminin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir.

PRODUCTION OF MnSO_4 SOLUTION, USED IN PRODUCTION OF ELECTROLYTIC MANGANESE BY USE OF HIGH CARBON FERROMANGANESE LEACHING PROCESSES AND PROCESS OPTIMIZATION

SUMMARY

Manganese is a relatively common element in earth's crust and it is the twelfth most abundant element and fourth most abundant of metals in commercial use. Pure manganese is a metallic element with specific gravity in the range 7.21-7.45 kg/dm³ the melting point of manganese is 1244°C while the boiling point is 2060°C. It can have valencies 1,2,3,4,6 and 7. The metal in pure form is greyish white, resembling that of iron but it is harder and very brittle. Manganese occurs in nature in the form of minerals, mainly oxides, carbonates and silicates.

In ancient days, manganese dioxide was used as painting pigment. The Egyptians and Romans used manganese in glassmaking, either to remove colour from glass or to add colour to it. In the 17th century, the very useful laboratory reagent potassium permanganate was produced by German chemist Johann Glauber. In the middle of 18th century, manganese dioxide was used in the manufacture of chlorine. In 1774, the Swedish chemist Carl Wilhelm Scheele was the first to recognize that manganese is a separate chemical element. In the beginning of the 19th century, scientists began to explore the use of manganese in steelmaking, with patents being granted for its use. In 1816, it was found that adding manganese to iron increases hardness without affecting its brittleness.

In recent days, manganese plays an important role in many fields, such as steel production, non-ferrous alloys, fertilizers and carbon zinc batteries and preparation of dietary additives.

There are two ways of production of manganese, which are hydrometallurgical and pyrometallurgical processes. Pyrometallurgical processes are usually selected for suitable metallic alloy forms by using metallurgical grade manganese ores which are very similar (>40 Mn) to iron pyrometallurgical and also because of high capital costs and high energy utilisation. Due to this reason, this high grade ore is used in pyrometallurgical processes. Production of manganese by using hydrometallurgical processes results in low capital costs. By using of hydrometallurgical process, one can produce different kind of manganese metal like electrolytic manganese dioxide. One of the end products of hydrometallurgy process is electrolytic manganese metal.

Nowadays, because of decreasing rich manganese ores, electrolytic manganese producers have turned to poor manganese ores. There are more than 230 electrolytic manganese enterprises in China and these enterprises are trying to find a way for having high grade manganese ores. It is so because production of the material with low grade ores is not economically beneficial. This is in particular to electrolytic manganese production enterprises which rely on purchasing Mn ores, giving limited

profits due to high cost of transportation, large volume of slags and huge consumption of sulphuric acid.

Due to small amount of slags with low pressure on the environment, the improvement of 1% of Mn grade results in the reduction of ores consumption by 200-250 kg in the production of electrolytic manganese products per ton and sulphuric acid by 50-80 kg.

One of the most important and basic steps in the production of electrolytic manganese processes is the leaching step. In the process of leaching, solution substance is used like that of acid which is usually H_2SO_4 , alkalis, and some kind of salts. These chemicals are cheap, readily available and being a good solvent, but in these chemical materials thanks to its being of cheap, readily available, H_2SO_4 is more useful than other chemicals.

Aim of this study is to production of $MnSO_4$ solution, which is used in production of electrolytic manganese by use of high carbon ferromanganese leaching process and process optimization. For this aim, before experimental studies, high carbon ferromanganese are crushed and ground to the required particle size, then ferromanganese powder is characterized by powder X-ray diffraction to define mineoralogical composition. The obtained diffractogram was identical to standart diffraction mineral paterrns. From the XRD pattern, two main carbide minerals are shown which are iron carbide and manganese carbide (Fe_3C and Mn_5C_2). According to characterization of powder, investigation of solubility of these compounds in H_2SO_4 and finally after literature researches, it is found that these compounds are soluable in H_2SO_4 . Before starting experimental studies, high carbon ferromanganese was also chemicially analyzed by AAS for its major and minor elements. Result of this analysis is 77,4% Mn, 14,56% Fe, 6,93% C, 0,056% S, 0,186% Al, 0,38 % Si, 0,0062% Co, 0,0062% Cu, 0,35% Mg, 0,003% Ni.

In experimental studies, leaching tempratures; 40°C, 50°C, 60°C and 70°C, H_2SO_4 concentration; 1M,1,5M and 2M, solid/liquid ratio; 1/5, 1/7.5 and 1/10, stirring speed; 500-700-900 r/min. are taken and leaciing time is taken 4 hours for all through these studies.

Leaching experiments were carried out in a 1000 ml three-neck flask. Thermostatically controlled heater was used for giving heat to the system and system was stirred with mechanical stirring. In experiments, firstly H_2SO_4 was added to system and under striring for preventing to overflow. Also high carbon ferromanganese is slowly added to the system. Because of exothermic reaction in flask, during first few minutes of leaching period, temperature is higher than preferred test temperature but few minutes later temprature started to decrease and comes to preferred test temperature. At the end of 4 hours, slurry is filtered, residue is washed carefully with distilled water. Filtered solution is send to an AAS machine for analyses of measurement of Fe and Mn contents in leached solution. According to all results that we derive from AAS, the leaching efficiency is calculated and all results are recorded.

Concluding experimental studies, the optimal leaching conditions are determined as 1,5M H_2SO_4 concentration, 1/10 solid/liquid ratio, 700 r/min. for 4 hours (240 min.) and at 60°C The manganese and iron were recovered 95.09% Mn and 94.11% Fe leaching efficiency. The same optimized conditions were applied to the the low carbon ferromanganese and manganese was recovered 92.8%, iron was recovered

81.5% leaching efficiency. As seen from the results high carbon ferromanganese is more available than low carbon ferromanganese for recovering precious metal.

According to the results, during the all experiments the highest metal recovery of 99.89% Mn and 99.93% Fe were observed at leaching conditions 2M H_2SO_4 concentration, 1/10 solid/liquid ratio, 700 r/min. for 4 hours (240 min.) at 70 °C leaching temperature.

The lowest recovery of 51.50% Mn and 15.08% Fe were observed at leaching conditions of 1,5M H_2SO_4 concentration, 1/5 solid/liquid ratio, 700 r/min. for 4 hours (240 min.) at 60°C leaching temperature.

On increasing of temperature, H_2SO_4 concentration and stirring speed, the amount of metal into the solution automatically increases. It is to be noted that stirring speed is not as influential as temperature and H_2SO_4 concentration.

After the optimization tests of temperature, the results of this temperature tests are carried out in kinetic model of Crank-Ginstling and Brounshtein equation (CGB). After the determined kinetic theory calculations and curves were drawn and calculated. Finally activation energy (E_a) was found 6,45 kJ/mol. This result shows us that after leaching of high ferromanganese with in H_2SO_4 is diffusion controlled not chemical controlled.

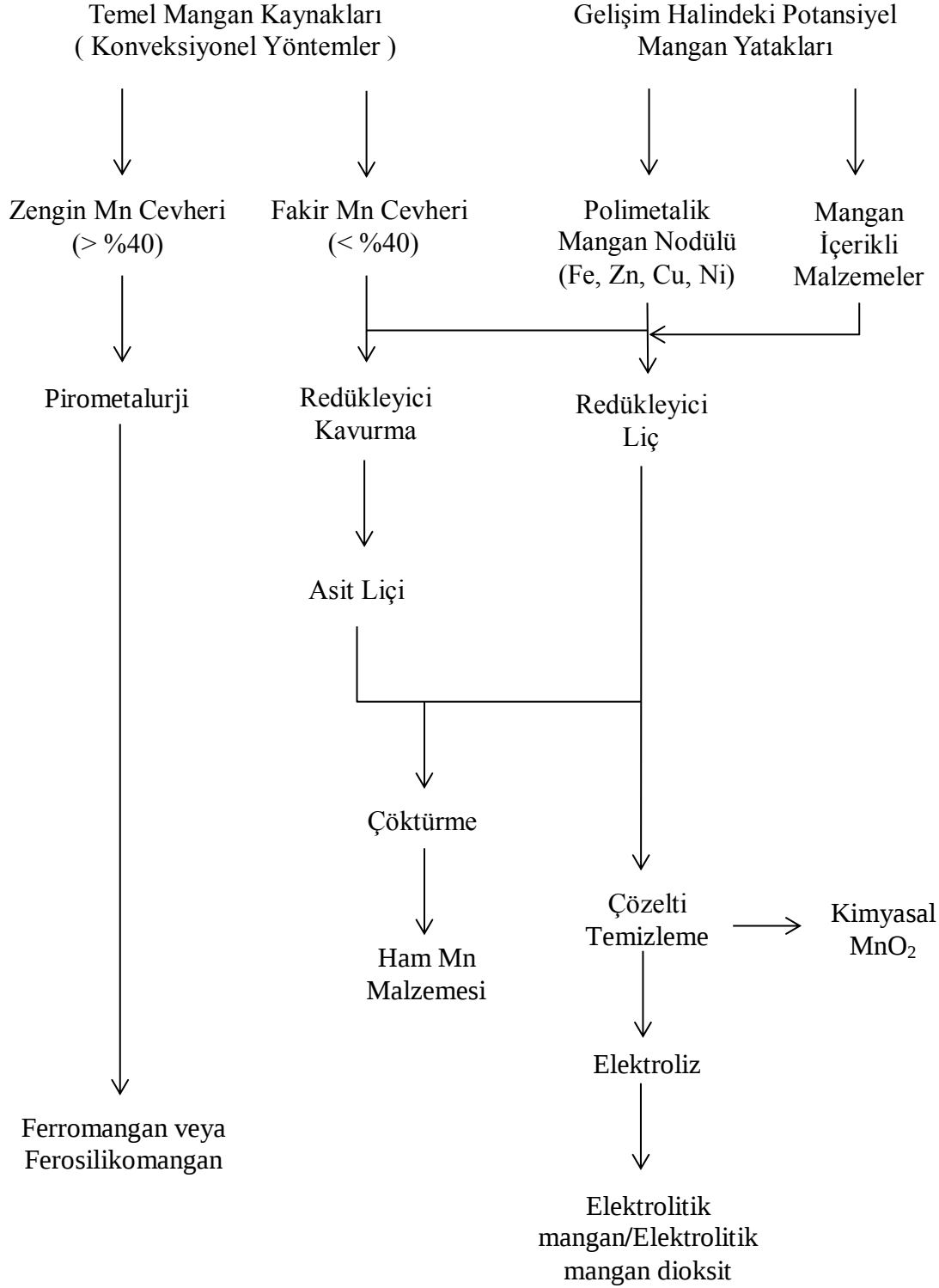
1. GİRİŞ VE AMAÇ

Mangan cevherleri eski devirlerde çanak çömlek yüzeylerinin kahverengi olarak sırlanmasında kullanılmaktaydı. 1770 yılında cevherlerin içerisinde yeni bir metalin mevcut olduğu düşüncesi ortaya atılmış ve 17.yy'ın ortalarında Alman kimyacı Johan Glauber MnO_2 'den, laboratuvarlarda geniş bir kullanım alanı bulan permanganat (MnO_4^-) üretimini gerçekleştirmiştir. Bu üretim manganın ilk tek başına bulunan bileşiğidir. İsveçli bilim adamı Carl Wilhelm Schele 18.yy ortalarında yapmış olduğu çalışma ile mangan oksitten klor üretim prosesini gerçekleştirmiştir. Fakat Schele ve diğer kimyacılar bu döneme kadar manganı saf halde elde edememiştir. Aynı yüzyıl içerisinde 1774 yılında Johan Gottlieb Gahn manganın diokistli bileşiğini karbon ile redüklemeye yolu ile saf olmayan mangan örneği üretmeyi başarmıştır. 19.yy'ın başlarında ise (1816) mangan ilavesinin çeliğin üzerine etkileri incelenilmeye başlanmış ve mangan ilavesi ile kırılkan olmayan sert demir üretimi gerçekleştirilmiştir. MnO_2 ilk olarak Leclanche'nin 1868 yılında geliştirdiği kuru pil sisteminde birincil katod bileşeni olarak kullanılmıştır. 1990'ların başında ise en çok kullanılan mangan bileşiği MnO_2 olmuş ve günümüzdeki önemide artarak devam etmektedir [1].

Mangan demir-çelik endüstrisinin yeni gelişme dönemlerinde önemli rol oynamıştır. Manganın demir-çelik endüstrisinde oksijen ve kükürt ile çok iyi birleştiğinden iyi bir kükürt ve oksijen giderici olarak kullanılmaktadır. Demir içerisindeki karbon ve azot çözünürlüğünü azaltarak, çeliğin tane yapısını ufaltır, mukavemet ve tokluğu arttırmaktadır. Demir dışı alaşımlarda mangan süneklik, mukavemet ve sıcak haddeleme özelliklerinin artırılmasında kullanılmaktadır. Alaşım malzemesi olarak kullanımı yaygın olan mangan, alüminyum alaşımlarında ve bakır alaşımlarında alaşım yapıcı olarak kullanılırken diğer mangan bileşikler ise taşınabilir pil sanayisi ve ayrıca kimya, cam, seramik ve fotoğrafçılık sanayisinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Günümüzde mangan üretimi yüksek ve düşük tenörlü cevherlerden, deniz nodüllerinden veya ikincil kaynaklardan (atık piller) gerçekleştirilmektedir.

Manganın üretim yönteminde pirometalurjik, hidrometalurjik prosesler veya her iki prosesin ortak kullanıldığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Düşük ve yüksek mangan cevherlerinden manganın kazanımı akım şeması şeklinde Şekil 1.1’de verilmiştir [2].



Şekil 1.1 : Temel ve potansiyel mangan kaynaklarından çeşitli yöntemler ile farklı son ürünlerin üretimini gösteren akım şeması [2].

Mangana olan talebin artışı ile manganca zengin kaynaklar (>%40 Mn) pirometalurjik üretim için uygun olsa da manganca fakir olan kaynaklar ve ikincil kaynaklar ise pirometalurjik proseslerdeki yüksek sermaye ve üretim maliyetleri sebebiyle ekonomik olmayıp bu kaynaklar için hidrometalurjik yöntemler pirometalurjik üretim yöntemlerine göre daha uygun olarak görülmektedir.

Uygulanan hidrometalurjik prosesler sonucunda çıkan ürünlerden biride elektrolitik mangandır. Elektrolitik mangan metali, oksijen giderici ve minimum demir ve karbon istenen demir dışı metallerin özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda otomat çeliklerinin birçok çeşidinde ve yassı haddelenmiş düşük karbonlu çelik levhalarda kullanılmaktadır. Bimetalik sıcaklık ayarlama aletlerinde kullanılan bazı Cu-Mn alaşımları sadece elektrolitik manganazden yapılır [3].

Elektrolitik mangan üretiminin en temel üretim basamaklarından biride liç işlemidir. Liç işleminde çözeltiye alacak madde olarak asitler ve alkaliler kullanılabilmekle beraber, en çok H_2SO_4 ve bazı tuzlar kullanılmaktadır. Sülfürik asitin tercih edilmesini çözme özelliğinin iyi olması, her zaman sağlanabilir olması ve ucuz olması gibi sayılabilecek sebeplerden dolayıdır.

Günümüzde zengin mangan tenörüne sahip kaynakların giderek azalması neticesinde şartlar üreticileri düşük mangan tenörüne sahip kaynaklara yöneltmiştir. Düşük tenörlü bu kaynaklar 230'dan fazla elektrolitik mangan üretimi yapan şirketi bulunan ve elektrolitik mangan metalinin üretiminde lokomotif görevi gören Çin gibi sektöründe ileride bulunan ülkelerde sorun olmuştur. Yüksek taşıma maliyetleri, yüksek oranda gang minerali içermeleri ve buna bağlı olarak kullanılan kimyasalların miktarının artışı gibi sebeplere bağlı olarak ekonomik bir yarar getirmediği düşünülmektedir. Üretici şirketleri olabildiğince yüksek tenörlü mangan kaynaklarından elektrolitik mangan metalinin üretimine geri sürüklemektedir [3].

Bu tez çalışmasında ise, liç işlemi uygulanacak hammadde olarak yüksek oranda mangan içeren yüksek karbonlu ferromangan kullanılarak Şekil 1.1'de görüldüğü üzere elektrolitik mangan üretiminin bir başka basamağı olan çözelti temizleme işleminde kullanılmak üzere $MnSO_4$ 'ca zengin çözeltinin makul ve mantıklı olan en yüksek verimle kazanılabilmesi ve proses optimizasyonunun sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaca uygun olarak deneysel çalışmalar tasarlanmış ve bu tasarı üzerinden deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tasarlanan deneylerde ferromangan tozları farklı sıcaklıklarda, asit konsantrasyonlarında, katı/sıvı oranlarında ve karıştırma hızlarında liç işlemine tabi tutulmuş ve liç işlemi sonunda optimum koşulların elde edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen optimum koşullar daha sonra yüksek karbonlu ferromangana göre mangan içeriği olarak daha fakir olan düşük karbonlu ferromangan tozuna uygulanmış ve bu tozunda nasıl bir karakterisitik ve verim sağladığının tespiti amaçlanmıştır.

2. MANGAN

2.1 Mangan Hakkında Genel Bilgi

Mangan, periyodik cetvelin 7. grubunda yer almaktadır. Yerkabuğunda 12. en çok bulunan ve oran olarak %0,1 oranında bulunan mangan günümüzde vazgeçilmez bir hammadde olarak kullanılmakta olup demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. En çok bilinen izotopları ^{51}Mn , ^{52}Mn , ^{54}Mn , ^{55}Mn ve ^{56}Mn dir. Fakat sadece ^{55}Mn kararlı olarak doğada bulunmaktadır. Manganın valans değerleri doğada +2, +3, +4 ve +7 olarak bulunmaktadır. +2 değerlikli oksidi oldukça bazik karakter göstermektedir ve zayıf olan asitlerde mangan tuzları verecek şekilde çözünmektedir. Manganın bazı özelliklerine Çizelge 2.1’de yer verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Manganın özellikleri [4].

<i>Özellikler</i>	<i>Özelliklerin Değerleri ve Birimleri</i>
Atom numarası	25
Atom ağırlığı	54,93
Kristal yapısı	Kompleks kübik
Atomik hacmi	1,39 cm ³ / mol
Yoğunluk [@20°C]	7,43 g/cm ³
Ergime sıcaklığı	1244°C
Kaynama sıcaklığı	2150°C
Ergime ısısı	3500 cal/mol
Ergime entropisi	2.31 cal/derece
Standart elektrot potansiyeli	1,134 V
Sıkıştırılabilirlik	8,4 x 10 ⁻⁷
Katılma çekmesi	%1,7
Manyetik alınganlık	1,21 x 10 ⁻⁷ m ³ /kg
Sertlik [Moh’s skalasında]	5,0
Kafes parametresi	8,903 Å
Manyetik hassasiyeti [cgs]	8·10 ⁻⁶

Manganın fazları ve kararlı oldukları sıcaklık aralıkları aşağıda Çizelge 2.2’de ve dönüşüm ısıları ise Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Manganın fazları ve kararlı oldukları sıcaklık aralıkları [4].

<i>Fazlar</i>	<i>Değişim Sıcaklık Aralıkları</i>
α	0 °C’den 727 °C’a kadar kararlı
β	727 °C’den 1101 °C’a kadar kararlı
γ	1101 °C’den 1137 °C’a kadar kararlı
δ	1137 °C’den 1244 °C’a kadar kararlı

Çizelge 2.3 : Manganın fazlar arası dönüşüm ısıları [4].

α ’dan β ’ya	535 cal/mol
β ’dan γ ’ya	545 cal/mol
γ ’dan δ ’ya	430 cal/mol

Kimyasal olarak saf mangan, mangan dioksitin kalsiyum, magnezyum veya alkali metaller ile redüksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Ayrıca saf mangan üretiminde elektrolitik bir yolda mevcuttur. Mangan oksit toprak alkali metallerin hibritleri ile redüklendiğinde %99,999 oranında metalik mangan üretimi mümkündür [4].

2.2 Mangan Cevherleri ve Mineralleri

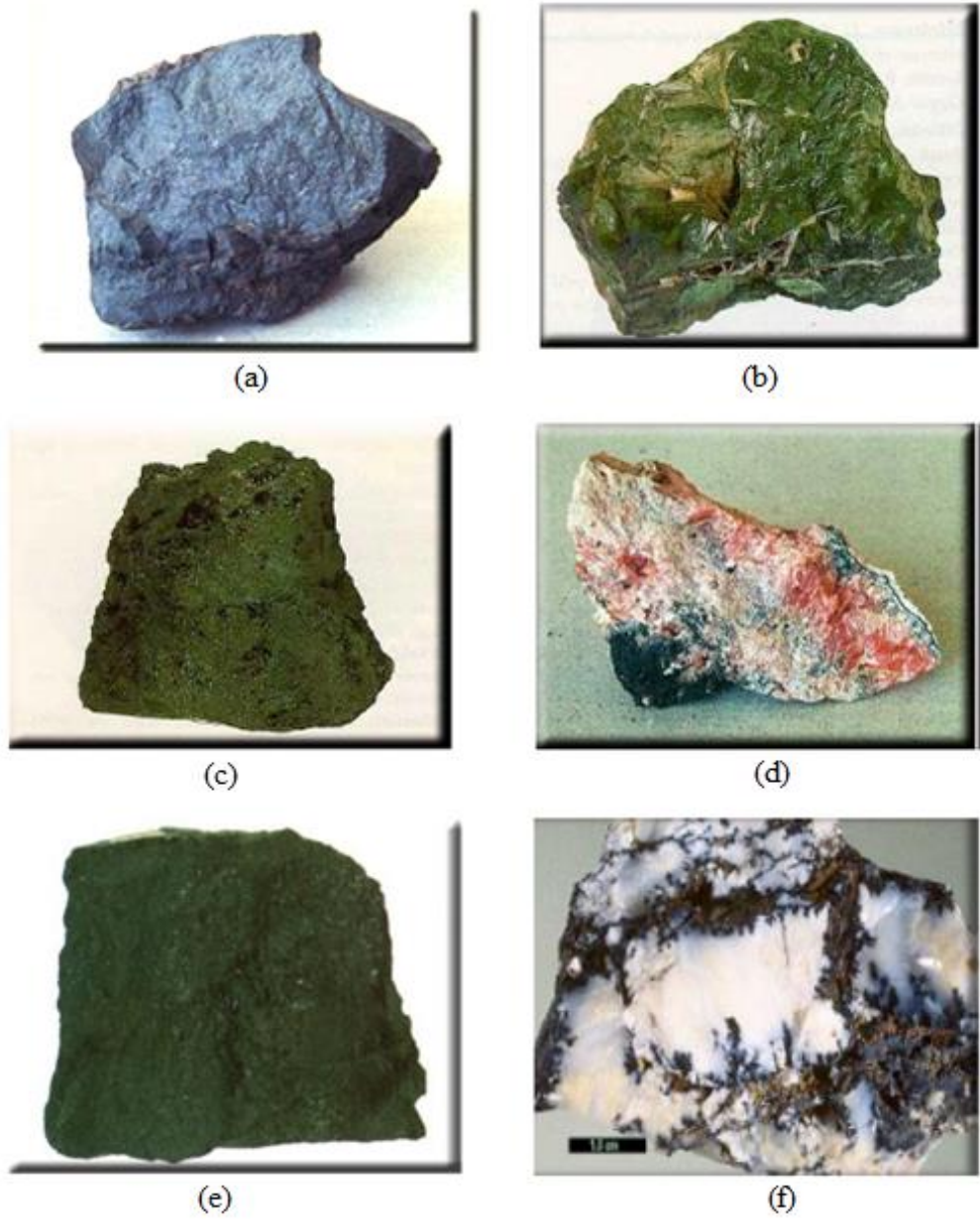
Mangan geniş olarak oksit olarak depolanmış kristalin kayaçların içerisinde oluşmaktadır. Doğada üçyüzden fazla çeşit mangan minerali bilinmektedir bunların çoğu oksit, hidrat, dehidrat, karbonat ve silikat formda bulunmaktadır.

Mangan bir cevher içerisinde genel olarak oksijenli bileşikler olarak bulunmaktadır. Mangan dioksit bunların içerisinde normal sıcaklık ve basınçta en kararlı olanların başında gelmektedir. Bu şartlar aynı şekilde olduğunda mangan monoksit en kararsız ve bundan dolayı ise mangan monoksit bileşimine tekabül eden mineraller yok denecek kadar azdır.

Mangan bileşikleri içerdikleri mangan içeriğine göre sınıflandırılmışlardır. Mangan cevheri olabilmesi için bir cevherin genel olarak en azından %35 mangan içermesi gerekmektedir. Eğer cevher %10-35 arası mangan içeriyor ise bu cevhere demirli mangan cevheri, %5-10 arası mangan içeriyor ise manganlı demir cevheri ve %5 in altında mangan içeriğine sahip ve içerik genel olarak demir içeriyorsa buna demir cevheri denilmektedir. Mangan cevherleri aynı zamanda metalürjik, batarya

teknolojilerine uygunluk ve kimyasal olarak yüksek kalitede cevherler olarakta sınıflandırılmaktadır. Metalurjik cevherler ferromangan yapımında, manganlı alaşım ürünlerinde veya kimyasal olarak kullanılmaktadır. Batarya üretiminde kullanılan cevherler doğal veya yapaydır ve çeşitli safsızlıklar ile bulunduran mangan oksitlerdir. Kimyasal kalitedeki mangan oksit cevherleri içerisindeki mangan, demir ve silika içeriğine bağlı olarak farklı gruplara ayrılıp sınıflandırılırlar ve doğada birçok çeşit mangan minerali bulunmaktadır [5].

Bunlardan bazılarını aşağıdaki Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1 : Doğada bulunan bazı mangan mineralleri: (a) Manganit (b) Pirosulit (c) Psilomelan (d) Rodokrozit (e) Brounit (f) Todorikete [6].

Aşağıdaki Çizelge 2.4'te çoğunlukla bilinen mangan mineralleri, onların kimyasal kompozisyonları, fiziksel özellikleri ve kristal yapıları görülmektedir.

Çizelge 2.4 : Bilinen mangan mineralleri ve fiziksel özellikleri [4,5].

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	% Mn	Sertlik [Mohs]	Yoğunluk [g/cm ³]	Kristal Sistemi
Hausmanit	Mn ₃ O ₄	72	5-5,5	4,7-5	Tetragonal
Braunit	Mn ₂ Mn ₆ SiO ₁₂	66,6	6-6.5	4,8	Tetragonal
Piroluzit	MnO ₂	63,2	2-2,5	4,8-5,6	Kübik
Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62,5	4	4,2-4,4	Rombohedral
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₆ (OH) ₄	45-60	2,5	3,9	---
Rodokrosit	MnCO ₃	47,8	3,5-4,5	3,3-3,6	Hekzagonal
Kriptomelan	KMn ₈ O ₆	45-60	5-6	4.3	---
Rhodonit	MnSiO ₃	42	5-5,5	3,5-3,7	Triklirik
Biksbitt	Mn ₂ Fe ₂ O ₃	30-40	6	5	---
Jakopsitt	Fe ₂ MnO ₄	24	6	4.8	---

Hausmanit: Bu mineral kahverengimsi siyah bir renkte ve opak bir mineraldir.

Piroluzit: Piroluzit içerik olarak %60-63 arası mangan ve bazı durumlarda yapıya bağlı kimyasal olarak çeşitli miktarlarda su içermektedir. Bu mineral geniş olarak %20 mangan-demir alaşımı içeren yüksek manganlı pik, ferromangan ve mangan-bronz alaşımı gibi çeşitli alaşım türlerinin üretiminde kullanılmaktadır.

Manganit: Manganit elik grisi rengine, orta sertlikte ve metalik parlaklığa sahip bir mineraldir.

Psilomelan: Psilomelan içerik olarak %70-80 arası manganlı oksit bileşiği içerip bunun %10-15 civarında oksijen bulundurmaktadır. Sertlik olarak Moh's sertlik skalasına göre 2,5 sertlik değerinde, elik grisi rengine ve amorf halde bulunan bir mineraldir.

Rodokrozit: Rodokrozit manganın en ünlü karbonat mineralidir. Rengi pembe olup camsı bir parlaklığa sahiptir. Sertlik olarak Moh's skalasına göre 3,5-4,5 arasında yer almaktadır.

Rhodonit: Minerallerin piroksin grubunun bir üyesidir. Dik açılı prizmatik klivaj düzlemleri vardır. Rhodonit genel olarak rodokrozit ile meydana gelmektedir.

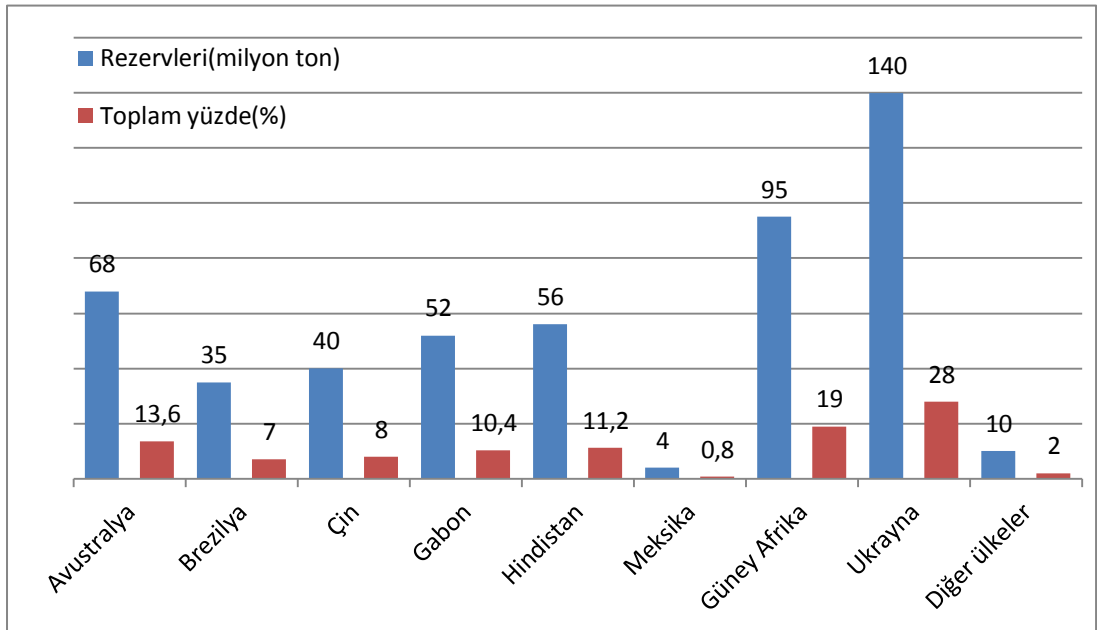
Biksbitt: Biksbitt %30-40 arası mangan içermektedir. Metalik koyu siyah bir renkte olan değerli bir mineraldir. Koleksiyoncular tarafından aranan mineraldir [4,5].

2.3 Mangan Rezervleri

2.3.1 Dünya mangan rezervleri

Dünyanın genel olarak mangan ihtiyacını karşılayan ülkeler Avustralya, Brezilya Çin, Gabon, Hindistan ve Güney Afrika'dır. Amerika Birleşik Devletleri'nin kaynakları yüksek olmasına rağmen bu kaynakların düşük tenör içeriğine (% 0,6-12) sahip olmasından dolayı Amerika Birleşik Devletleri elinde bulunan rezervlerden mangan üretimini 1970 yılında cevherlerin stok amacı ile kullanılmamasına ve buna bağlı olarak ta cevherlerinden mangan metal üretimini durdurmaya karar vermiştir [7].

Aşağıdaki Şekil 2.2'de dünya genelin mangan üretiminde söz sahibi ve bundan dolayı yine mangan üretiminde ekonomik olarak güçlü olarak bilinen ülkelerin tahmin edilen sahip oldukları rezervleri ve toplam yüzdesinin analizini vermektedir [8].



Şekil 2.2 : Ülkelere göre Dünya mangan üretimleri ve rezervleri [8].

Dünyada mangan cevherlerinden mangan üretimi 2005 yılından 2006 yılına geçişte sadece %8 oranında artarken son yıllara bakıldığında bu oran 2010 yılı içerisinde 2009 yılına göre brüt ağırlıkta %26'lık ciddi bir artış göstererek 14,2 milyon ton

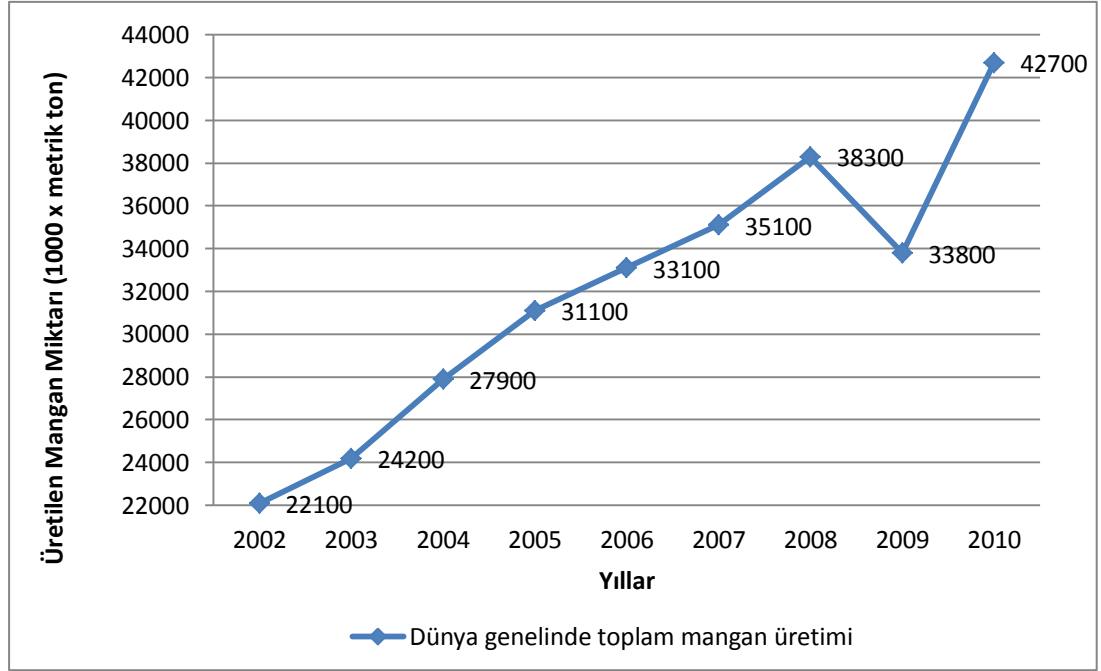
olmuştur. Manganın %95'i sadece mangan üretiminde söz sahibi 10 ülke tarafından üretilmiştir. Mangan üretiminde lider olan ülkeleri ve üretim oranlarını azalan şekilde sıralanırsa Avustralya (%21), Güney Afrika (%20), Çin (%18), Gabon (%10), Hindistan (%7) olarak belirlenmiştir. Çizelge 2.5'de ülkelere göre mangan üretim miktarlarını göstermektedir. Bu tabloda görülmektedir ki Çin, Güney Afrika ve Avustralya gibi ülkeler mangan üretiminde oldukça büyük bir paya sahiptir[9].

Verileri incelediğimizde 2010 yılında dünya genelinde toplam mangan cevherinden mangan üretiminde lider olarak Çin'in olduğunu anlaşılmaktadır. Çin'in cevherlerden mangan üretimi her yıl düzenli olarak artış gösterirken en yakın takipçisi olan Güney Afrika'nın mangan cevherinden mangan üretimi yüksek bir artış göstermemiş olup 2009 yılında üretim miktarı düşüp 2010 yılında tekrardan eski üretim rakamlarına gelmiştir.

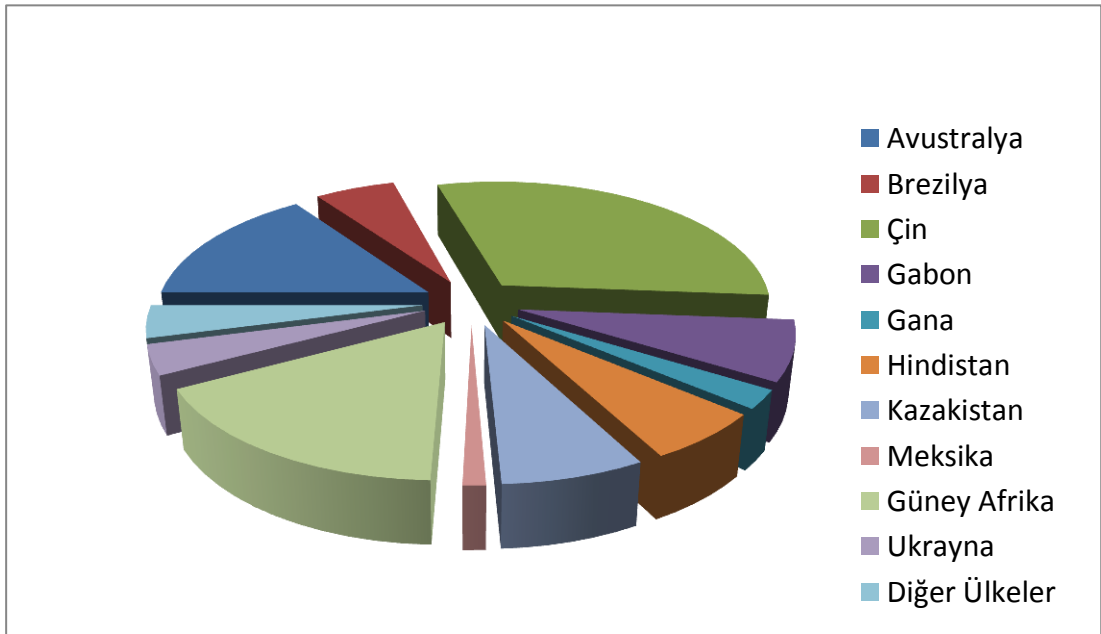
Çizelge 2.5 : Dünya genelinde mangan cevherinden mangan üretimleri [9].

Ülkeler	Mangan içeriği (%)	2006	2007	2008	2009	2010
Avustralya	37-53	4556	5289	4812	4451	6465
Brezilya	33-51	3390	1570	3160	2350	2400
Çin	20-30	8000	10000	11000	12000	13000
Gabon	45-53	3000	3300	3250	1992	3201
Gana	32-34	1659	1173	1261	1007	1000
Hindistan	10-54	2084	2300	2400	2500	2600
Kazakistan	20-30	2531	2482	2485	2457	3042
Meksika	36-37	346	423	472	330	485
Güney Afrika	30- 48	5213	5996	6807	4576	7172
Ukrayna	30-35	1606	1720	1447	932	1589
Diğer Ülkeler	-	752	865	1220	1180	1720
Toplam	-	33100	35100	38300	33800	42700
Yıllara göre mangan üretim birimi 1000 x metrik ton cinsindendir.						

Yıllara bağı mangan üretiminin değışimi Şekil 2.3'te görölmektedir. Şekile bakıldığında anlaşılacağı üzere 2002 ve 2008 yılları arasında mangan üretimi düzenli bir şekilde artış gösterirken 2009 yılındaki düşüşten sonra mangan üretimi son yılların en üst düzeyi olan 42.700.000 metrik tona ulaşmıştır. Öte yandan elimizde olan en güncel verileri incelediğimizde 2010 yılına ait ölkelere göre mangan cevher üretimi dağılımı Şekil 2.4'de görölmektedir.



Şekil 2.3 : Yıllara göre dünya genelinde mangan üretimi değışimi [9].



Şekil 2.4 : 2010 yılına ait ölkelere göre mangan üretim dağılımı [9].

Yıllara göre mangan üretimi artış göstermesine rağmen mangan üretiminde önemli bir potansiyel olarak görülen bir diğer mangan kaynağı da mavi suların dibinde çok geniş bir şekilde bulunan derin deniz nodülleridir. Okyanusların 5-7 km derinlerinde, milyonlarca metrik ton halde nodüller dağılmış şekilde okyanusun üzerine çıkarılmayı beklemektedir. Bu nodüllerin metal içerikleri çok geniş olarak değişiklik göstermekte ve şimdiden yüksek metal içerikli nodüller Kuzey Pasifik Okyanusun derinliklerinde, içerisindeki değerli metal miktar sırası ile nikel, bakır ve kobalt olsa da manganın geniş bir dağılım göstermesi ile de gelecekte çok önemli bir konuma gelecektir.

2.3.2 Türkiye mangan rezervleri

Ülkemizde mangan yataklarına, hidrotermal ve sedimenter olarak oluşmuş şekilde birçok yerde rastlanmaktadır. Buna karşı Türkiye’de global olarak dikkate değer mangan cevher yatakları bulunmamaktadır. MTA enstitüsünün mangan yataklarının yerini ve miktarını belirlemek için yürüttüğü birkaç çalışma vardır. Bu çalışmalarda görülmektedir ki, demirli mangan cevherlerinin bulunduğu ve bunların kapasitesinin de yaklaşık 4,6 milyon ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunların arasında en büyük rezervi yaklaşık 4 milyon ton ile Denizli Tavas’taki mangan cevheri teşkil etmektedir. Bu cevherden yıllık yaklaşık olarak 20.000 ton mangan çıkarılmaktadır. Diğer kalan yaklaşık olarak 600.000 tonluk kısım ise Türkiye’nin farklı bölgelerinde bulunan mangan cevherlerinin toplamıdır. Ancak bu değerler Dünya mangan yatakları ile karşılaştırıldığında düşük kalmaktadır. Türkiye’deki ana mangan yatakları aşağıdaki Çizelge 2.6’da görüldüğü üzere; Denizli-Tavas, Gaziantep-Musabeyli, Erzincan-Kemaliye, Zonguldak-Ereğli, Artvin-Borçka’da bulunmaktadır. Erzincan çevresinde bulunan mangan cevherleri hidrotermal kökenli kaynaklardır. Bu cevherler ülkemizde bulunan en kaliteli mangan yataklarıdır. Bunun dışında ise Çöpler, Dilli ve Kekik Pınarı mangan bölgelerinde bu alanların en önemlileri olarak bilinmektedir. Günümüzde Çöpler ve Keki Pınarı bölgelerinde mangan cevheri tükenmiştir.

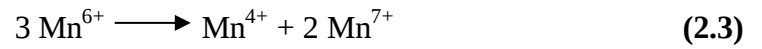
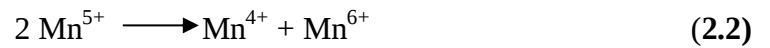
Zonguldak Ereğli çevresindeki mangan cevherleri Üst Kretase aglomeralarının üzerindeki tüfit ve kumtaşlarının içerisinde yer almaktadır. Bu bölgede bulunan cevher yataklarının içerisinde en önemlisi Ereğli-Ramazanlı-Kızılamba bölgesinde bulunan mangan sahalarıdır fakat Denizli-Tavas-Ulukent bölgesinde bulunan mangan yatakları ile kıyaslanamayacak düzeydedir [10].

Çizelge 2.6 : Türkiye’de mangan cevherlerinin bulunduğu iller ve rezerv miktarları [10].

Cevherin Bulunduğu İl	Rezerv Miktarı [Bin ton]
Denizli	4013,2
Gaziantep	195,9
Artvin	134,8
Adana	77,5
Trabzon	55,85
Muğla	29
Erzincan	25
Zonguldak	23
Rize	8,5
Toplam	4560,75

2.4 Mangan Bileşikleri

Mangan oksidasyon durumuna geçişinde bazik özelliği azalmaktadır. Bu duruma MnO_2 ’dan Mn_2O_7 ’ye geçişi örnek olarak verilebilir. Oksidasyonlar, yüksek valans durumuna geçmeye daha fazla eğilimlidir ve ayrıca yüksek valanstaki mangan iyonları bol miktarda aşağıda görülen **Denklem 2.1-2.3**’te görüldüğü gibi disproporsiyonlaşma yaparlar.



Manganın bazı bileşiklerine ait termodinamik veriler Çizelge 2.7’de, standart elektrot potansiyelleri Çizelge 2.8’de ve 25°C’de sulu mangan bileşikleri için pH-potansiyel diyagramı Şekil 2.5’de gösterilmiştir.

Hidrojen, nitrojen, silisyum, karbon gibi elementler mangan ile bileşik oluşturmaktadırlar.

Hidrojen, mangan ile hidrür yapacak şekilde reaksiyona girmez fakat yine de mangan içerisinde bir derece çözünürlüğe sahiptir.

Nitrojen, 740°C üzeri sıcaklıklarda katı eriyik oluşturmaktadır ve bu durum MnN , Mn_6N_5 , Mn_3N_2 , Mn_2N ve Mn_4N gibi nitrürlerde geçerlidir.

Silisyum, mangan ile Mn_3Si , Mn_5Si_3 gibi bileşikler oluşturur. Bu oluşturulan bileşiklerin ısı direnç özellikleri çok yüksektir [11].

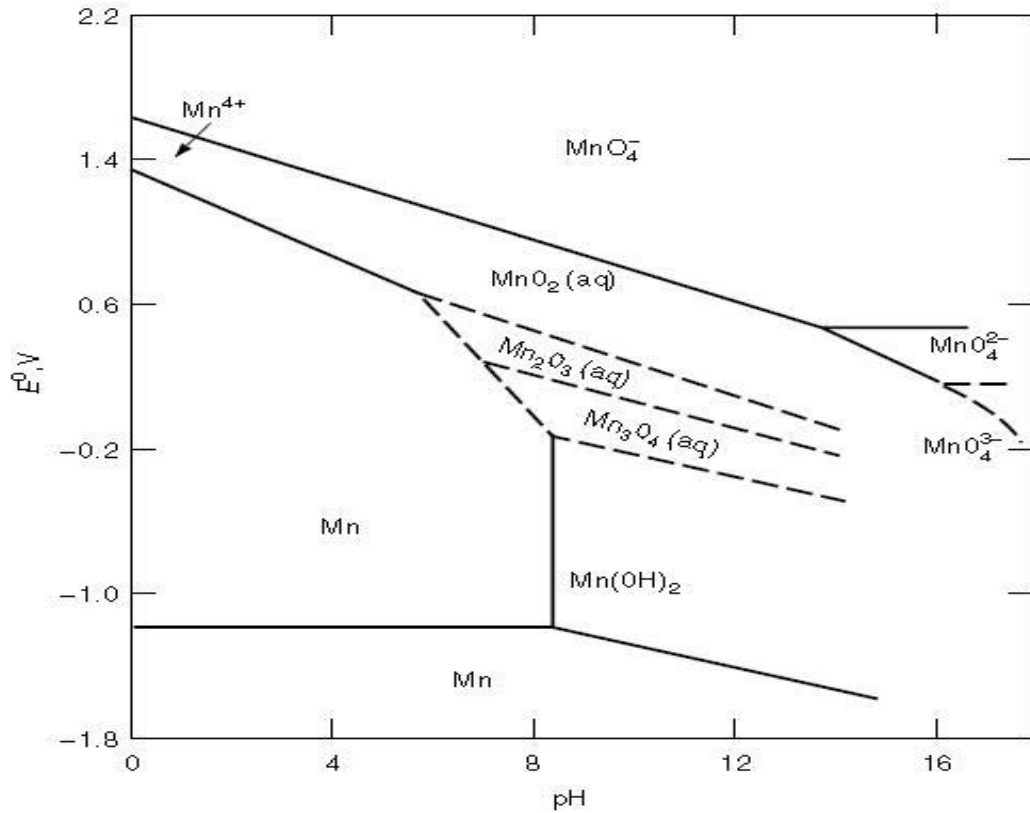
Çizelge 2.7 : 25 °C’de bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik veriler [11].

Bileşik	Oluşum Isısı [kJ/mol]	Oluşum Serbest Enerjisi [kJ/mol]	Entropi [J/mol.K]
$\text{Mn}^+_{(g)}$	1001,9		
$\text{Mn}^{2+}_{(g)}$	2511,1		
$\text{Mn}^{2+}_{(s)}$	-221,6	-230,5	-71,1
$\text{MnSO}_{3(s)}$	-1116,5	-987,8	37,7
$\text{Mn}^{3+}_{(s)}$		-87,9	
$\text{MnO}_{(s)}$		-531,4	
$\text{MnO}_4^{2-}_{(s)}$	-655,9	-504,2	58,6
$\text{MnO}_4^{-}_{(s)}$	-542,5	-450,2	194,6
MnO	-383,9	-362,8	59,8
Mn_2O_3	-955,9	-879,1	110,5
Mn_3O_4	-1385,2	-1281,1	154,0
MnO_2	-521,5	-465,7	53,1
Mn(OH)_2	-697,7	619,2	96,2
Mn(OH)_3	-92,7	-795,0	100,4
MnF_2	-795,0	748,9	93,1
MnCl_2	-483,7	-443,1	118,2
MnBr_2	-387,4	-372,4	138,1
MnI_2	-268,6	-272,0	154,8
$\text{Mn(IO}_3)_2$	-674,9	-522,6	255,2
MnS	-207,1	-211,3	78,2
MnSO_4	-1066,5	958,6	112,1
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1377,4	1212,9	154,8
MnCO_3	-895,4	-820,0	85,8
Mn CO_3	-882,8	-811,7	113,0
KMnO_4	-839,3	-739,7	171,5
BaMnO_4	-1225,9	-1121,3	154,8
$\text{Mn(NO}_3)_2$	-698,7		

Karbon, manganın eriyik hali ile Mn_{23}C_6 , Mn_3C , Mn_7C_3 , Mn_2C_7 gibi karbür bileşikleri oluşturmaktadır. Mangan trikarbürün su ile reaksiyonu sonucu %75 H_2 , %12-15 CH_4 ve %6-8 etilenden oluşur. Bu olay, sıvı hidrokarbonların üretimi için dizayn edilmiş fuel-alloy prosesi için önemli bir faktördür.

Çizelge 2.8 : Bazı mangan bileşiklerinin standart redüksiyon potansiyelleri [11].

Reaksiyonlar (Asidik Çözelti)	Potansiyel, (E^0) [V]
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,70
Reaksiyonlar (Bazik Çözelti)	Potansiyel, E^0 , V
$\text{Mn}(\text{OH})_{2(c)} + 2e^- \longrightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,56
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 6\text{OH}^-$	0,34
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,59
$\text{MnO}_4^- + e^- \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{g} - \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,19
$\text{MnSO}_4^{2-} + e^- \longrightarrow \text{MnO}_4^{3-}$	0,27



Şekil 2.5 : Mangan bileşiklerinin 25°C'deki pH-potansiyel diyagramı [11].

2.4.1 İki değerlikli mangan bileşikleri

Bazik şartlarda hemen oksitlenen ve asidik çözeltilerde kararlı halde bulunan iki değerlikli mangan doğal olarak doğada en çok çözünebilen halidir. Genel olarak pembe renkte bulunmasına karşı MnS yeşil renkte, $Mn(OH)_2$ ise beyaz renktedir.

Bazı sulardan ve atık sularından manganın giderilmesi açısından Mn^{2+} iyonunun oksitlenebilirliği önemlidir ve bu oksitlenebilirlik baziklik derecesine bağlıdır. Manganın 2 değerlikli bileşikleri, bazik çözeltilerden çöktürülmüş olan hidroksit ve karbonatın $MnO(OH)$ 'ı oksitleme eğilimi olmasına rağmen oldukça kararlıdır. İki değerlikli manganın, klorürleri, nitratları ve sülfatları suda çözünmekle birlikte karbonat, hidroksit ve oksitleri suda nadiren çözünürler. Nötral ve asidik sulu çözeltilerde iki değerlikli mangan katyonu $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ halinde oluşur. Çözünmüş iki değerlikli Mn katyonunun çözünmeyen daha yüksek değerlikli oksit hidratlara göre oksidasyonu, artan hidroksil iyon konsantrasyonu ile hızlanır [11,12].

Mangan dioksit: Yüksek değerlikli mangan oksitlerin CO , H_2 , C gibi redükleyici ajanlar kullanılarak veya termal yollar ile parçalanmasıyla doğada manganosit olarak bulunan MnO üretilmektedir. Bu bileşik doğada manganosit olarak bulunmakta ve suda çözünmeyen bir yapıda olup mineral asitlerinde çözülebilmektedir. MnO_2 , parlak yeşil renktedir ve atmosferik şartlarda kararlı yapıdadır. MnO_2 , $MnSO_4$, $MnCl_2$ ve elektrolitik MnO_2 gibi bileşiklerin oluşumunda önemli rol oynar [11,12].

Mangan hidroksit: $Mn(OH)_2$, suda çözünebilirliği az olan zayıf amfoterik bazdır. $Mn(OH)_2$ doğada pirokoroit minerali halinde bulunur. Sentetik olarak mangan klorür ve potasyum hidroksitin reaksiyonu sonucu elde edilebilir [12,13].

Mangan sülfat: Mangan karbonat cevherleri sülfürik asitte çözülebilir halledirler ve bu cevherlerin asitte çözülmesiyle mangan sülfat üretimi gerçekleştirilebilmekte ayrıca bunun dışında mangansülfat üretimi MnO_2 'in aynı şekilde sülfürik asit içerisinde çözündürülmesiyle de üretilir. Tetrahidratı, kontrollü ısıtma ile kolayca monohidrat yapıya dönüştürülebilir.

Mangan nitrat: Mangan nitrat, MnO_2 veya $MnCO_3$ 'ün seyreltik nitrik asitle reaksiyonu sonucu elde edilir. $Mn(NO_3)_2$ anhidrid tuz halinde bulunur. Monohidrat ve trihidratının ergime noktası $35,5^\circ C$, tetrahidratın ve heksahidratın ise $25,8^\circ C$ 'dir. $Mn(NO_3)_2$, suda çok kolay çözünür ve $180^\circ C$ 'de mangan dioksit, oksit ve nitrojen olarak dekompoze olur [11,12].

Mangan karbonat: Suda çözünebilen 2 değerliğe sahip mangan tuzları alkali veya amanyum karbonat kullanılarak çöktürülmesiyle üretimi gerçekleştirilmektedir. Proses sonundaki saflık derecesi önemli olup bunu mangan sülfatın kalitesi ve oluşan karbonatın formu belirler prosesin devamındaki çöktürme işlemlerinin ardından $MnCO_3$ 'ın filtrasyonu gerçekleştirilir ve fazla karbonat ile yıkanır. Son olarak oluşabilecek oksidasyonun önüne geçmek için maksimum 120°C'de dikkatli bir biçimde kurutularak üretimi gerçekleştirilir [12,13].

2.4.2 Üç değerlikli mangan bileşikleri

Üç değerlikli mangan iyonu kararsız bir yapıdadır. Mn^{3+} iyonuna iki değerlikli mangan iyonunun sulu mangan dört oksit ($MnO_2 \cdot 2H_2O$) oluşturacak şekilde disproporsiyonlaşması ve bazik çözeltiler içerisinde $[MnO(OH)]$ şeklinde hidroliz olmasıyla Mn^{3+} iyonu sulu mangan(III) oksit olarak çözeltide bulundurulabilirler ve stabilize etmek içinde 400-450 g/l civarında asit konsantrasyonu gerekmektedir.

Mn^{3+} , uygun bileşiklerinin oksidasyonu veya yüksek derecede oksitlenmiş bileşiklerinin redüksiyonu ile üretilebilir. 3 değerlikli mangan bileşiklerinin katı formdaki rengi kırmızı ve yeşil arasında değişir. Sulu çözeltilerinin çoğu kırmızımsı mor renktedir. Basit 3 değerlikli mangan bileşiklerinden $MnPO_4 \cdot H_2O$ zeytin yeşili, $Mn_2(SO_4)_3$ koyu yeşil, MnF_3 kırmızımsı mor renklerindedir [11,12].

2.4.3 Dört değerlikli mangan bileşikleri

Dioksit formda olan mangan bileşiği diğer mangan bileşikleri ile kıyaslandığında en önemli olanıdır ve doğada pirolusit olarak bulunan siyah renkte bir mineraldir. Buna nazaran çözeltilerden çöktürülerek elde edilen hidratlı bir form şeklinde olanları da vardır. MnO_2 bileşiği iyi bir iletken olup iletkenlik değeri $0.15 \Omega^{-1}$ dir. Kararlı bir yapıda bulunduğu için suda çözünürlüğü yoktur.

4 değerlikli mangan amfoterik olup tuzlarda katyon, bileşiklerde anyon manganit olarak bulunmaktadır. Manganitler, çok zayıf manganlı asit tuzlarıdır. Potasyum permanganat içeren konsantre alkali çözeltisinde hidratlı dioksit olarak elde edilir.

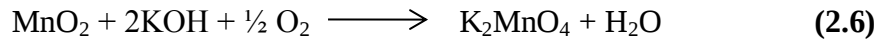
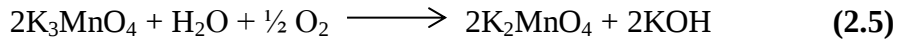
Başlıca Mn^{4+} kompleksleri K_2MnX_6 şeklindedir. X burada kolayca hidroliz olabilen florür, klorür, siyanür ve iyodat şeklinde olabilir. K_2MnF_6 hekzaflorürü, sarı hekzagonal kristaller şeklindedir. Aşağıda Çizelge 2.9'da dört değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri verilmiştir [11,13].

Çizelge 2.9 : Dört değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri [11].

Bileşik	Formül	Görünüm	Yoğunluk [g/cm ³]	Ergime noktası [°C]	Çözünürlük
Pentamangan Oktaoksit	Mn ₅ O ₈	Siyah katı	4,85 [20°C]	550	Suda Çözünmez
β- Mangan (IV) Oksit	MnO ₂	Siyahtan griye, kristal katı	5.026	535	Suda çözünmez
Potasyum Manganat (IV)	K ₂ MnO ₃	Siyah	3,071 [25°C]	1100	Suda dekompoze olur

2.4.4 Beş değerlikli mangan bileşikleri

Manganın beş değerlikli olduğu ilk olarak 1940'lı yıllarda fark edilmiş ve o dönem içerisinde Mn⁴⁺ ve Mn⁶⁺'nın bir karışımı olarak nitelendirilmiştir. Beş değerlikli manganın oksijen anyonu MnO₄³⁻ şeklindedir. Beş değerlikli mangan bileşikleri arasında en önemlisi potasyum permanganat üretiminde ara ürün olarak kullanılan ve ilk üretim zamanlarında teorigin üçte ikisi şeklinde randıman alınan KMnO₄ tür.



Permanganat oluşumu için reaksiyon şartları olumlu olmasına karşın K₃MnO₄'ten K₂MnO₄'e oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için daha düşük sıcaklık, KOH konsantrasyonu ve daha yüksek H₂O konsantrasyonu gerekmektedir. Oluşum reaksiyonları **Denklem 2.4-2.6**'da verilmiştir [11].

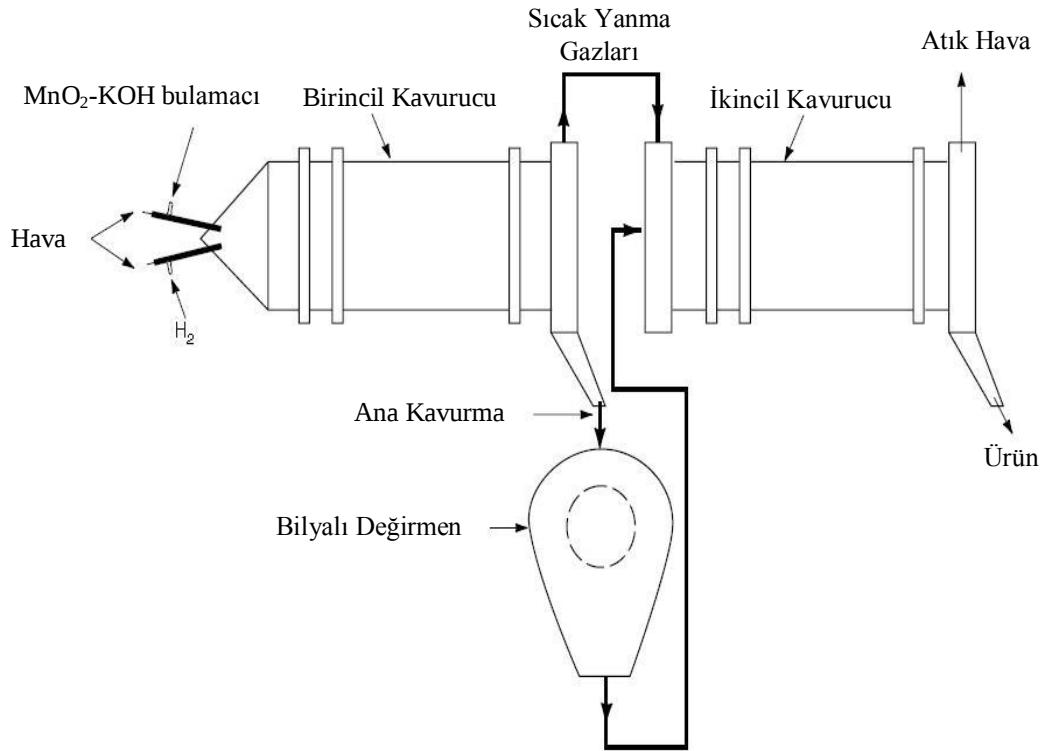
2.4.5 Altı değerlikli mangan bileşikleri

Mn⁶⁺ iyonu Na, K, Rb, Cs, Ba ve Sr gibi alkali ve toprak alkali metallerin tuzları tarafından manganik asit (H₂MnSO₄) olarak temsil edilmektedir. Manganın altı değerlikli tuzları laboratuvar koşullarında karbon dioksit dışındaki kuvvetli bir alkali ile ısıtılması ile üretilmektedir.

Baryum manganat (VI) suda çözünmemektedir ve KMnO₄'ün Ba(OH)₂ çözeltisinde dekompozisyonu sonucu üretilir veya K₂MnO₄ çözeltisine BaCl₂ eklenerek BaMnO₄ çöktürülmüş olarak alınır. Böylelikle bu çözeltinin eklenmesi sonucunda son ürün olarak olmasada BaMnO₄ olarak üetimi gerçekleştirilir.

Potasyum permanganat bir kaç aşamalı ergitme reaksiyonları sonucunda üretilir. Metalik manganın veya buna alternatif daha uygun olabilecek ferromanganın KOH ile anodik oksidasyonu sonucunda da üretimi gerçekleştirilmektedir. Potasyum permanganatın üretiminin gerçekleştirildiği döner fırın aşağıda Şekil 2.6'da verilmiştir.

K_2MnO_4 'ün 2M KOH'da çözünürlüğü (oda koşullarında) 220 g/l'dir. Alkali konsantrasyonunun artması ile çözünürlük azalır. Potasyum manganat(VI), organik solventlerde çözünmez. Saf potasyum manganat(VI), termal olarak 600°C'ye kadar stabildir [11-13].



Şekil 2.6 : Altı değerlikli potasyum permanganatın üretimi için döner fırın [11].

2.5 Manganın Kullanım Alanları

Kimyasal bileşen olarak kullanılan ürünler ve kuru pillerin yapımında kullanılan mangan genel olarak en çok demir çelik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten gübre üretiminde, kaynak bölgelerinde, elektronik parçaların üretiminde, cam yapımında, renkli çinilerin üretiminde kullanılmaktadır ayrıca tıpta kullanılan birçok kimyasalın üretiminde de mangan geniş olarak kullanım alanına sahiptir.

Metalürjide, manganın çeliğe ilavesinde kükürde olan ilgisinin demire göre daha fazla olmasından dolayı kullanılmakta ayrıca malzemenin dövülebilirliğini arttırdığı

gibi süneklik ve sıcak haddeleme özelliklerinin de olumlu yönde etkilemektedir. Çeliğe vermiş olduğu sertlik ve dayanıklılık sayesinde çelik üretiminde yaygın kullanımı olan manganın karbon çeliği gibi bazı çeliklerde mangan içeriği %1'in altındadır. Bazı özel üretim çeliklerde ise amacına bağlı kalınarak (daha sert ve aşınmaya karşı dirençli) çelik içerisindeki mangan oranı %3-12 arasında değişebilmektedir.

İçerisinde demir içermeyen alaşımların (alüminyum, bakır ve magnezyum) üretiminde kullanılan mangan sertleştirici etki göstermektedir. Bu üretim adımlarında elektroliz yapılarak %99,9 saflıkta üretilen mangan kullanılmaktadır. Mangan ilavesi ile üretilen alüminyum alaşımları korozyona karşı iyi bir direnç göstermektedir. Bakıra mangan ilavesi ile üretilen alaşımlar ise türbinlerin yapımında kullanılmaktadır.

Metalürjide ayrıca elektrolitik veya kimyasal mangan dioksit şeklinde üretimi gerçekleştirilerek diğer endüstrilerde hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek oranda mangan içeren cevherlerin sülfürik asit ile liç işlemi yapılarak mangan sülfat olarak üretimi daha sonrasında saflaştırma ve elektroliz işlemi sonucunda kimyasal veya elektrolitik mangan olarak üretimi gerçekleştirilmektedir.

Metalürji dışı kullanım alanı oldukça yaygın olan mangan, cam sanayisinde renk verici olarak kullanılmaktadır. Demirden kaynaklanan yeşil rengi yok etmek veya siyah renk vermek için kullanılmaktadır.

Seramiklerde ise aynı şekilde renk değiştirici veya renk verici olarak ayrıca da bağlayıcı özelliğinin artırılması için kullanılır.

Fotoğrafçılıkta eskiye nazaran teknolojinin gelişimi ile beraber elektronik fotoğrafçılığın artması nedeniyle kullanımı azalmaktadır. Bu endüstride, film banyosu içerisindeki oksitleyici olarak bulunan kimyasalların bünyesinde kullanılmaktadır.

Gübre üretiminde, mangan oranı az olan topraklara mangan oksit veya sülfatlı formları gübre olarak verilmiş ve toprak manganca zenginleştirilmiştir. Bu sayede özellikle yaz meyvelerinin üretiminde yüksek eriyebilirliğinden faydalanılarak mangan gübre şeklinde verilmiş ve üretime katkı sağlamıştır. Diğer yandan ise nitratların indirgenmesinde gerekli olduğu için hayvanların yapısında yer

almaktadır. Fazla bulunması durumunda bitkilerde ve hayvanlarda zehir etkisi yapmaktadır.

Manganın metalürji dışı en önemli kullanım alanı pil üretimidir. Bu amaçla esas olarak aktive edilmiş mangan dioksit tercih edilir. MnO_2 kuru pillerde katot yapımında kullanılır ve tipik alkalın pillerde bir depolarizer olarak elektrolit solüsyonunda katodun etrafında toplanan hidrojeni suya dönüştürerek okside eder. Bu işlem pilin kullanım süresini arttırır. Aktif mangan dioksit, 600–800°C'ye kadar ısıtılmış olan cevherin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir.

Kuvvetli bir oksidant olan potasyum permanganat ve diğer manganatlar organik kimyada oksitleyici olarak, gaz ve havanın kokusunun temizliğinde, tekstil ve boya sanayiinde, tıpta dezenfektan olarak ve şehir sularının temizlenmesinde kullanılır. Yangına dayanıklı boya yapımında, boya ve verniklerdeki kurutucuların üretiminde de mangan bileşiklerinden yaygınca faydalanılır [14].

2.6 Manganın Ekonomik Önemi

Mangan kendisine çok geniş olarak metalürji, kimya ve batarya üretimi alanlarında yer bulmaktadır. Haddeleme ve dövülme özellikleri kazanılabilmesi için çeliğe mangan katılmakta olup bu nedenle çelik üretiminde adı geçen en önemli metaldir. Ayrıca mangan çeliğe uzama kabiliyeti kazandırdığı için demir yolu yapımında kesişme noktaları ve makaslarda kısacası önemli rol oynayan kısımlarda kullanılır.

Kimya sanayisinde, $KMnO_4$ olarak kullanılmakta pil üretiminde ise polarizatör görevi görmektedir. Pilin anot karbon kısmının çevresinde bulunan MnO_2 akım devamlılığını sağlamakta ve doğada bulunan metaller içerisinde oksijenini verebilen ve MnO_2 'den daha ekonomik bir madde henüz bulunamamıştır.

Ülkemizde demir-çelik endüstrisi için kullanılan mangan kendi cevherlerimizden temin edilebilmektedir. Bu kullanılan cevherlerimizi mangan içeriği %30-35 arasında değişim göstermektedir

Ülkemizin mangan tüketim değerleri dünyadaki tüketim değerleriyle yakınlık göstermektedir. Dünya genelinde mangan oksit cevherinin %10-13'ü kimya ve pil, %11 civarında ise metalürji sektöründe kullanılmaktadır. Bu sektörler için üretilen mangan Dünya genelinde ortalama %30 mangan içeren cevher bulunduğundan dolayı cevher hazırlama ve bir takım metalürjik proseslerin ardından

zenginleştirilerek kullanım bulmaktadır. Kimya ve pil üretimi endüstrilerinde kullanımda olan manganın %20'si ülkemizdeki mangan rezervlerinden çıkarılan tüvanan cevherlerden ya da el ile cevher zenginleştirme işlemi kullanılarak karşılanabilmektedir. Kimya ve pil endüstrisinin ihtiyacı olan %80'lik kısmı ve ferromangan ihtiyacının neredeyse tamamı dışarıdan karşılanmakta yurdumuzda çok az miktarda bir ferromangan üretimi olsa da bu oran dikkate alınamayacak kadar düşük bir rakam olduğu için tamamının dışarıdan alındığını söylemek doğru olur.

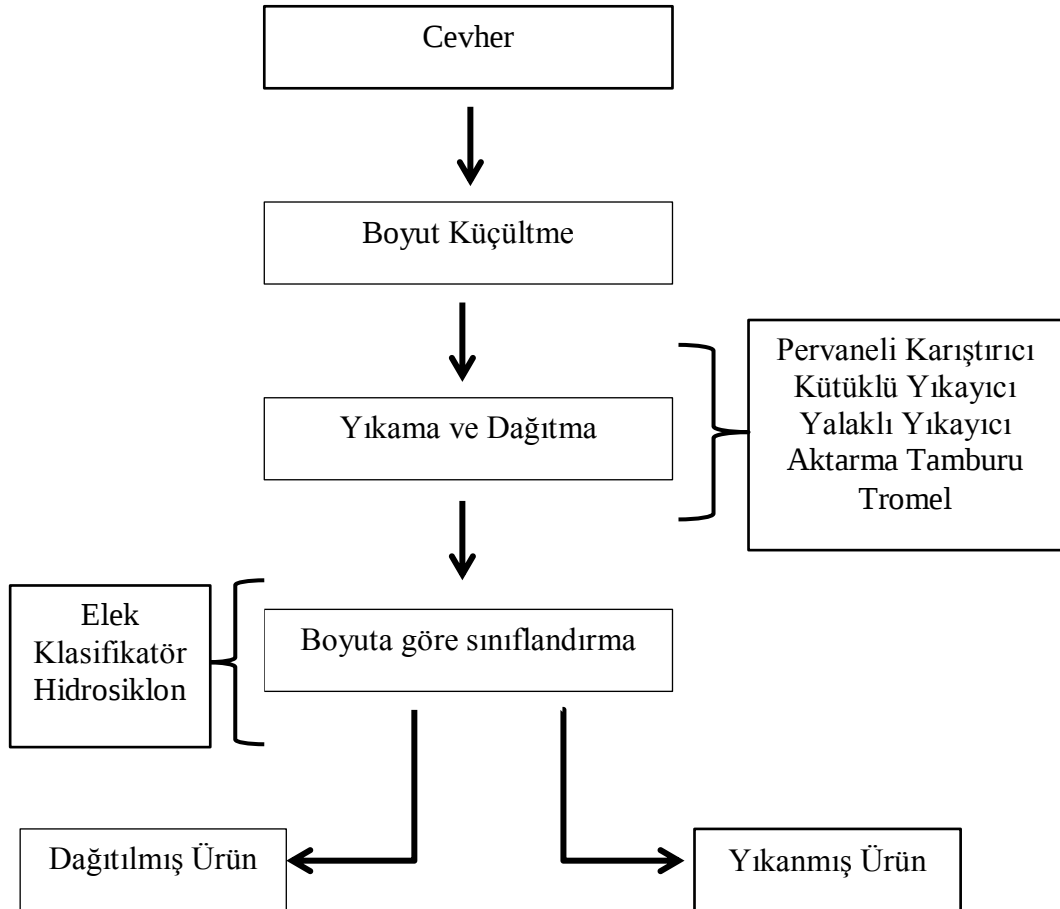
Ferromanganın dışarıdan ithal edilmesi sonucu ülkemizin bu alaşım malzemesine ödediği tutar 10 milyon doları aşmaktadır. Bu ithal ürüne yapılan ödemeler ve demir çelik endüstrisinin her geçen yıl artarak devam eden ferromangan taleplerini karşılamak üzere Ulukent (Denizli/Tavas) mangan rezervi tam kapasite ile çalıştırılarak mangan gereksinimi için demir-çelik fabrikaları beslenmesi gerekmektedir. Talebin yetersizliği söz konusu olması durumunda manganlı demir yatakları bulunan diğer mangan kaynakları kullanımı ek kaynak olarak uygun görülmektedir. Bu yataklardan 200.000 ton civarında manganlı demir cevheri üretilip Kardemir fabrikasının mangan gereksinimi karşılanmaya çalışılmaktadır [10,15].

3. MANGAN CEVHERLERİNİN ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

3.1 Boyuta Göre Sınıflandırarak Zenginleştirme

Cevher boyut küçültme işlemine tabi tutulduğunda cevheri oluşturan mineraller dayanıklılık, dilinim, kırılış şekli ve ısı ile dağılma gibi yapısal farklılıklara bağlı olarak boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirilebilmektedir. Örneğin mika gibi sert mineraller levha veya çubuk şeklinde kırıldıkları için bu şekilde bir zenginleştirmeye tabi tutulurlar. Nabit bakırda kırılınca levha haline gelmekte ve eleme ile iri boyutlarda klasifikasyonu gerçekleştirilmekte ayrıca metalürji için önem teşekkül eden kömür çok kırılğan olduğu için kırılarak düşük boyutlarda elek altında toplanabilmektedir [16].

Boyuta göre sınıflandırmanın genel akım şeması Şekil 3.1 'de görülmektedir.



Şekil 3.1 : Boyuta göre sınıflandırma genel akış şeması [17]

Bir maden otomatik ayıklamaya tabi tutularak boyuta göre sınıflandırma yapılacaksa;

- Ayıklanacak mineraller arasında kesin özellik farkı olmalı,
- Tane boyutu 0,5-20 cm boyutlarında olmalı,
- Cevher taneleri birbiriyle yakın boyutlarda olmalı
- Tane yüzeylerini temizlemek için ayıklama öncesi yıkama yapılmalıdır.

Bu koşullar altında yapılacak boyuta göre ayırma işlemi verimli bir şekilde gerçekleştirilmiş olacaktır [17].

Ülkemizin Trakya manganez oksitlerinin zenginleştirilmesinde bu yöntemle olanak yoktur. Bu yöntem kullanımında genel olarak fazla oranda limonit ve kil içeren cevherlerde uygulanmaktadır. Bu yöntem doğrudan doğruya kullanıldığı gibi ayrıca flotasyon ile zenginleştirme ve özgül ağırlık farkına dayalı zenginleştirmeye de yardımcı olarak kullanılmaktadır [18].

3.2 Özgül Ağırlık Farkı (Gravite) ile Zenginleştirme

Özgül ağırlık farkına göre zenginleştirmedeki durum mineral tanelerinin sahip oldukları farklı özgül ağırlıklarından dolayı akışkan bir ortam içerisinde yaptıkları farklı hareketlere dayanarak birbirinden ayrılmasına dayanmaktadır. Bu minerallerin farklı hareket etmesinden yararlanılarak gerçekleştirilen bu ayırtırmaya özgül ağırlık farkı (gravite) ile zenginleştirme denilir. Bu yöntemde akışkan ortam olarak genellikle su kullanılsa da bazen sudan daha ağır olan bir akışkan veya havada kullanılmaktadır [16,17].

Gravite zenginleştirilmesinde minerallerin birbirinden ayrılmasını sadece özgül ağırlık etkilememektedir. Bunun yanı sıra; minerallerin şekli, büyüklüğü, hızı ayrıca akışkan ortamın viskozitesi ve yoğunluğuda etkin rol oynamaktadır.

Özgül ağırlığa göre zenginleştirmede aşağıda verilen üç çeşit akışkan ortam kullanılmaktadır.

- 1) Durgun ortam (ağır ortam)
- 2) Düşey hareketli ortam (jig)
- 3) Tabaka halinde eğimli akan ortam (oluk, spiral, masa v.b.)

Durgun ortam zenginleştirmesinde ağır bir akışkan ortam içerisinde minerallerin yüzme ve batma yoluyla yapılan zenginleştirme işlemine durgun ortam (ağır ortam)

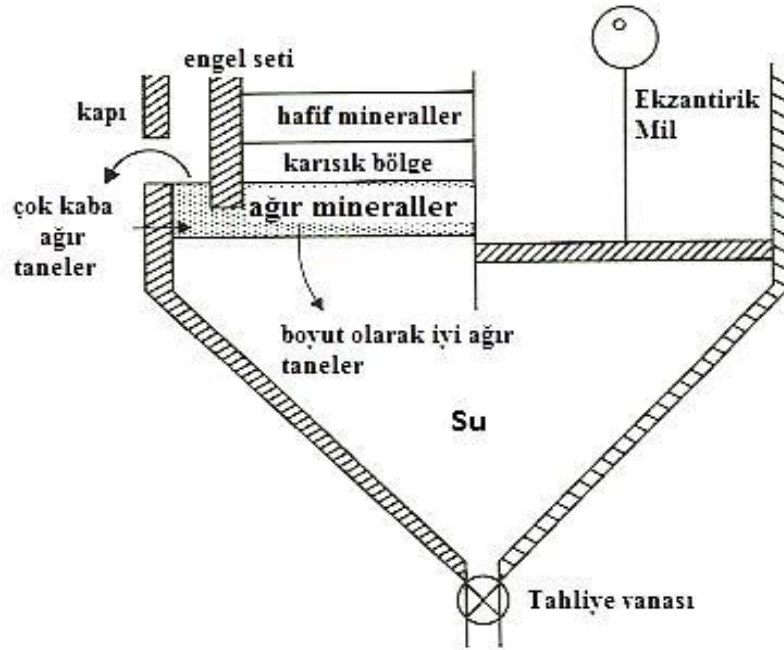
zenginleştirilmesi denilmektedir. Bazı kaynaklarda bunun ismi yüzdürme-batırma veya ağır sıvı ile zenginleştirme işlemi olarakta geçmektedir.

Bu zenginleştirme işleminde ayırma kriteri aşağıda verilen **Denklem 3.1** ile yapılmaktadır. Burada ayırma kriteri 1,45 olan limit bir değerdir. Bu yapılan işlem bu değer üzerinde çıkması durumunda ayırıştırma kolay bu değerden düşük çıkması durumunda ise imkânsızdır.

$$\text{Ayırma kriteri : } k = \frac{g_1 - g}{g_2 - g} \quad \begin{array}{l} g_1 = \text{Ağır mineralin özgül ağırlığı} \\ g_2 = \text{Hafif mineralin özgül ağırlığı} \\ g = \text{Ortamın özgül ağırlığı} \end{array} \quad (3.1)$$

Düşey hareketli ortam ile zenginleştirmede ise; özgül ağırlık farkı mineral tanelerinin düşey hareketli bir akışkan ortam içerisinde yapılan işlem sonucunda ayırıştırılarak zenginleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Bir diğer adıyla jig ile zenginleştirmedir.

Bu zenginleştirme işleminde kullanılan cihazlara jig denilmektedir. Endüstride kullanılan iki tip jig vardır. Bunlar pistonlu ve diyaframlı olmak üzere ikiye ayrılır. Aşağıdaki Şekil 3.2’de pistonlu jigin şematik şekli görülmektedir.

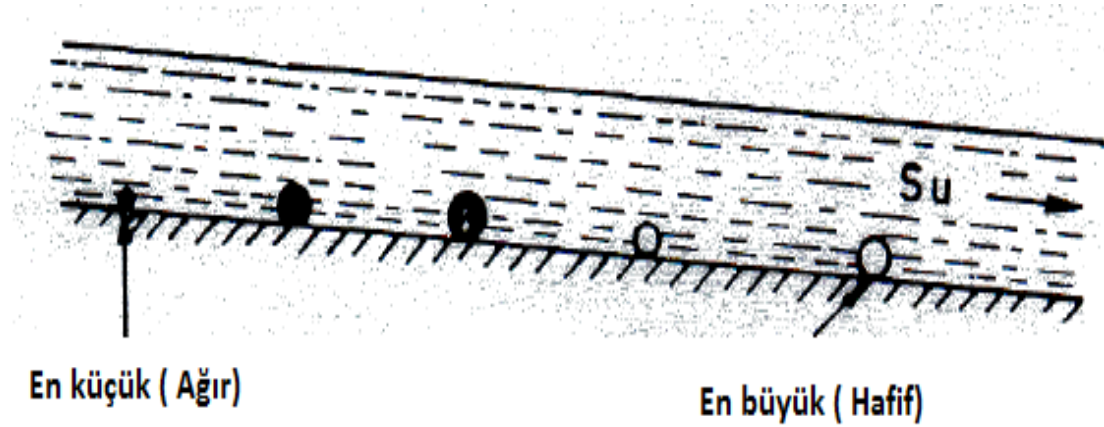


Şekil 3.2 : Pistonlu jig [19].

Jigin sağ kısmında bulunan eksantirik mile bağlı olan piston aşağı yukarı doğru hareket etmektedir. Aşağı hareketi esnasında suya basınç yaparak jigin sol kısmında beslenmiş cevher içindeki hafif ve ağır mineraller yukarıya doğru harekete geçer bu

hareketle hafif olanlar yukarıda ağır olanlar ise aşağıda kalırlar. Bu hareket sonunda ağır tanelerin en inceleri emme hareketiyle en alta, ağır ve iri taneler bunların bir üstüne, onların üzerine ince hafifler ve en üstte hafif tanelerin irileri yerleşir. Böylelikle özgül ağırlığına göre mineraller ayrılmış olmaktadır.

Tabaka halinde eğimli akan ortam ile zenginleştirmede ise; küçük boyutlarda olan minerallerin zenginleştirilmesi yapılmaktadır. Bu taneler yataya yakın bir eğimi olan yüzeyde, ince bir tabaka halinde akan bir akışkan ortam içerisinde, özgül ağırlıklarının farkından yararlanılarak yapılan zenginleştirme işlemidir [16]. Akışkan ortam içerisinde yuvarlanan mineraller yuvarlanma hareketinin de etkisi göz önüne alındığında özgül ağırlık olarak bir birinden farklı olan tanelerin suyun akış yönündeki dizilişleri aşağıdaki Şekil 3.3'teki gibi olacaktır. Bu akış yönüne göre suyun yuvarlanmaya etkisi en çok iri tanelerde olacağından dolayı en iri ve hafif taneler en önde, en ağır ve küçük taneler ise en arkada olacaktır [17].



Şekil 3.3 : Farklı özgül ağırlık ve boyuta sahip tanelerinin dizilişleri [17].

Ülkemizin Trakya yöresi manganez cevherlerinin özgül ağırlığı 3,5 ile 5,0 arasındadır. Cevher içerisinde bulunan silis, kalsit ve dolomitin özgül ağırlığı ise 2,5-2,8 arasında değişiklik göstermektedir. Bu özgül ağırlığı farkından dolayı bu yöntem ülkemizdeki cevherlere uygulanması uygun görülmektedir. Özgül ağırlık farkından yararlanılarak bir zenginleştirme işlemi gerçekleştirilecekse bu da elimizde bulunan cevherlerde serbest tane oranı yüksek olduğundan dolayı ağır ortam ile zenginleştirme yerine daha küçük tane boyutlarına uygulanan jig ile zenginleştirme veya tabaka halinde akışkan ortam içerisinde zenginleştirme daha uygun olacaktır. Bu yöntemler direkt olarak kullanılacağı gibi aynı zamanda flotasyon veya manyetik ayırma yöntemleriyle beraberde kullanılabilir [18].

3.3 Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme

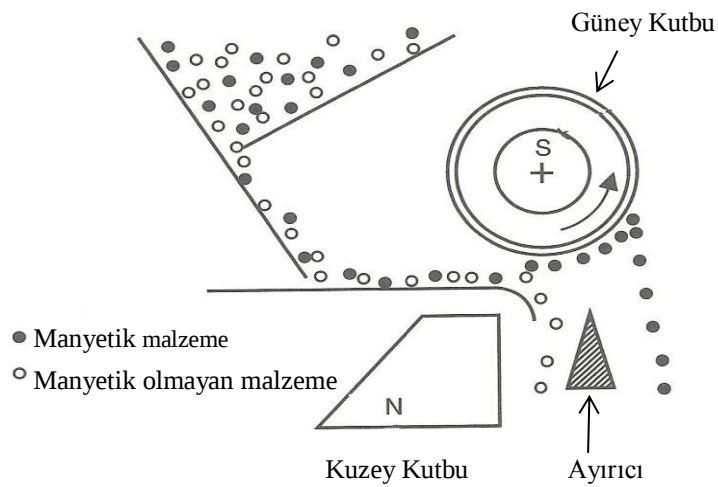
Bazı minerallerin zenginleştirme işlemi bu minerallerin manyetik duyarlılıklarından yararlanılarak manyetik bir alan içerisinde veya üzerinden geçirilerek ayrılmasıyla yapılabilmektedir. Bu şekilde yapılan işleme manyetik ayırma ile zenginleştirme işlemi denilir. Manyetik saha içerisinde bulunan serbestleşmiş mineral bu alandaki kuvvet hatları boyunca çekilirler (paramanyetik cisimler çekilirken diamanyetik cisimler itilir).

Manyetik ayırma yöntemlerinin kullanıldığı maddelerin başında kaçak demir parçalarının ayrılması ve manyetik cevherlerin konsantrasyonu gelir. Bunları kavrulmuş hematit, limonit, siderit cevherleri takip etmekte ayrıca kromit, wolframit, garnet, rutil ve manganez mineralleride aynı şekilde ayırtırmaya tabi tutulabilir [20]. Manyetik ayırıcılar çalışma ortamlarına göre kuru ve yaş manyetik ayırıcılar diye ikiye ayrılmaktadır.

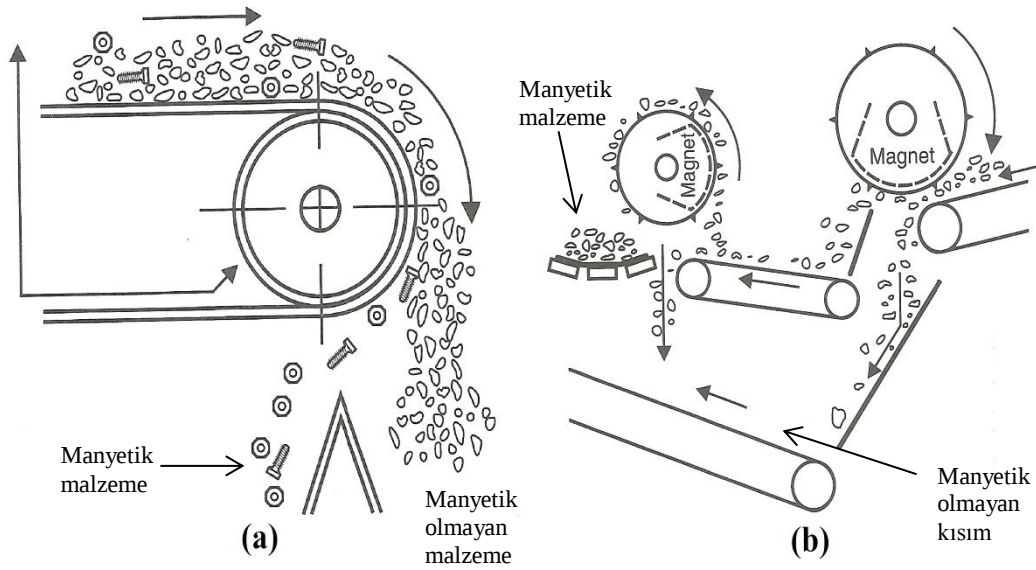
Kullanış amacına göre ise; zenginleştirici, koruyucu ve ağır ortamın tekrardan zenginleştirilmesinde kullanılan manyetik ayırıcı olarak üçe ayrılmaktadır.

Manyetik alanın şiddetine göre ise; düşük alan şiddetli ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar olarak ikiye ayrılmaktadır.

Yapısal özelliklerine göre ise; makaralı, tamburlu, bantlı, diskli manyetik ayırıcılar olmak üzere 4 ana grupta toplanmaktadır. Aşağıda Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te bazı manyetik ayırıcı şekilleri görülmektedir.



Şekil 3.4 : Taşıma tipli manyetik ayırıcılarda manyetik ve manyetik olmayan malzemelerin ayrılması [19].



Şekil 3.5 : (a) manyetik makaralı ayırıcı. (b) manyetik makaralı ayırıcının taşıma tipli ayırıcıya uyarlanması [19].

Taşıma tipli manyetik ayırıcılarda manyetik özelliğine göre kuru ve serbest tane yapısında olan granül veya toz şeklindeki malzemelerin çok iyi bir şekilde ayrıştırması yapılabilmektedir. Bu tip manyetik ayırıcılarda manyetik olmayan tozların içerisinde kalan manyetik tozlar, tozun serbest halde düşüşü gerçekleştiğinden dolayı tekrar manyetik alana maruz kalarak iyi bir şekilde ayrıştırılması sağlanır [19].

Ülkemizin Trakya bölgesinde bulunan mangan cevherlerinden manyetik duyarlılığına göre mangan kazanmak için öncelikle mangan minerallerinin manyetik duyarlılığı ve mangan minerali yanında bulunan silis ve kalsitin duyarlılıklarını vermekte fayda vardır. Mangan mineralinin duyarlılığı 1,36 ile 2,61 arasında değişmektedir. Silisin duyarlılığı 0,37 ve kalsitin duyarlılığı ise 0,003'tür. Manyetik duyarlılık farklarına bakıldığında aralarındaki farkın yeterli olduğu ve manyetik yöntem (yüksek alan şiddeti) ile başarılı olabilme şansı Trakya bölgesindeki bulunan mangan cevherleri için çok fazladır [18].

3.4 Elektrostatik Ayırma ile Zenginleştirme

Elektrostatik ayırmada temel prensip mineraller arasındaki iletkenlik farkına dayanarak ayrıştırma yapılmasıdır. Mineraller yüksek gerilim altında, statik bir yük

kazanıp bu yükü bir süre depo etme özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu yükü depo edebilen mineral taneleri eğer üzerinde hareket ettikleri metal silindire elektron yüklerini iletebilirlerse silindirden ayrılarak düşerler buna karşın iletkenliği zayıf mineral taneleri üzerlerindeki yükü daha geç bırakacakları için bunlar zemine yapışır ve silindirle beraber dönerler elektrotun etkisi geçtikten sonra ayrı bi yerde toplanırlar. Bu ayırıştırma işlemi yapılırken taneler dar bir boyut aralığında ve kuru olmaları gerekmektedir değilse amacına uygun bir zenginleştirme işlemi gerçekleştirmek mümkün değildir [19].

Minerallere elektirik yükü yüklenmesi altı farklı şekilde yapılabilmektedir. Bunlar;

- Kondüksiyon (iletim) ile yükleme
- İyon (gaz iyonu) bombardımanı ile yükleme
- Sürtünme ile yükleme
- Piro-elektirik yükleme
- Piyezo-elektirik yükleme
- Işık veya radyasyon iletkenliği

Elektrostatik ayırma ile zenginleştirmenin amacı temel olarak minerallerin izolasyonu ile minerallerin ayrılması ve ayrıca tozlardan arındırmak için yapılmaktadır [16].

3.5 Flotasyon ile Zenginleştirme

Flotasyon temel olarak ayrılması zor olan çok ince tanelere uygulanan bir liç yöntemidir. Bu yöntemde ayırma işlemi çok ince mineral parçacıklarının yüzey özelliklerine veya çeşitli reaktiflerle yüzey özelliklerinin değiştirilmesine bağlı olarak hava kabarcıklarına tutunmasıyla gerçekleştirilir. Bu özellikleri göstermeyen diğer mineraller ise ıslandıktan sonra batarlar.

Flatasyonun ilk bakır, kurşun, çinko minerallerinin kazanılmasında kullanılmıştır. Günümüzde nikel, kobalt, rhenium gibi metaller bakır, kurşun, çinko cevher yataklarının yan ürünü olarak elde edilmiştir. Bunların dışında flotosyan (köpüklü yüzdürme) ile kazanılan diğer metalik mineraller mangan, krom, kolombium, vanadyum, germanyum, antimuan, bizmut, volfram sayılabilir. Flotasyonun bu derece geniş bir kullanım alanı bulmasına yüksek tenörlü cevherlerin tüketişi, bazı cevherlerin tane büyüklüğü ve serbestleşmesi bakımından sadece flotasyonla zenginleştirilebilmesi sebep olmakta fakat diğer zenginleştirme yöntemleriyle

kıyaslanacak olursa gravite ve manyetik ayırma gibi metotlara göre daha pahalıdır. Buna karşı hidrometalurjik proseslere göre karşılaştırma yapılırsa daha uygun olduğu görülür. Bunun neticesi olarak flotasyon uygun olup düşük randıman sağlanan zenginleştirme yöntemleri ile pahalı olup yüksek randıman sağlayan kimyasal yöntemler arasında geniş bir kullanım alanı oluşturur.

Flotasyon yönteminin gerçekleştirilmesinde sırası ile şu işlemler uygulanır [21].

- Cevherlerin maksimum 0,2-0,5 mm gibi bir boyuta öğütülmesi
- Sulandırma işlemini %15-35 arası katı içerecek şekilde yapılması
- Pülpe bir veya birkaç çeşit inorganik kontrol reaktifinin ilavesi
- Mineral yüzeyini kaplayıp toplayıcıya yapışmasını sağlayacak reaktifin ilavesi
- Hava kabarcığının dayanımını arttıran köpürtücü reaktifin ilavesi
- Karıştırma veya basınçlı bir şekilde verilen hava yolu ile köpürmenin sağlanması
- Mineralleri taşıyan köpük bölgesinin ve yapışmayan mineralleri içeren pülpün birbirinden ayrılması

Mangan mineralleri içerisinde rodokrozit silisli olduğundan dolayı fazla ekonomik değildir. Rodokrozit, flotasyonla konsantre haline getirebilir bir halde olduğu için ve ayrıca kalsine edilerek yüksek dereceli mangan oksitler verdiği için çok aranan bir mangan mineralidir. Rodokrozitin diğer gang minerallerinden ayrılması çok zor olmayan bir flotasyon prosesidir. Rodokrozitin yanında bulunan sülfürler ve silikatlar için öncelikle sülfürler normal sülfür flotasyonu ile ayrılır. İkinci basamak olarak ise sabun ve yağ asitleri ile rodokrozit yüzdürülerek silikat artıktaki bırakılır. Flotasyon konsantresi sonunda kalsine işlemine tabi tutulur ve %60 mangan tenörlü konsantre elde edilir [16,21].

Mangan oksitlerin flotasyonunda çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Genellikle kristallenen oksitler daha kolay yüzmelerine karşın gözenekli yüzey yapısını sahip olduklarından dolayı fazla miktarda yağ asidi ve sabun kullanılmasına neden olurlar bunun sonucunda köpük kontrolü dahada zorlaşır. Mangan oksitlerin flotasyonunda pülp nötr bir yağ ile müdahale edilerek oksitli minerallerin gözeneklerinin kullanılan yağ ile dolması sağlanır kullanılan bu yağ fazla köpüğün oluşmasının önüne geçtiği gibi gereken kollektör ihtiyacını da minimize eder.

Flotasyon ile zenginleştirilmiş mangan minerali çelik yapımında kullanılır. Çelik yapımında flotasyon konsantreleri peletlendikten sonra kullanılır. Peletlenmiş konsantrede mangan içeriği %48 olarak istenir bununla beraber demir %6'dan daha az, fosfor %0,12'den az, kurşun, çinko ve bakırın toplamı ise %1'den az olmalıdır [22].

Ülkemizin Trakya bölgesinde bulunan mangan oksitlerin değerlendirilmesinde cevherin serbestleşme boyutu göz önüne alındığında flotasyon ile zenginleştirme (köpüklü yüzdürme) yönteminin en uygun olarak tercih edilebilir olduğu düşünülmektedir.

Oksit köpüklü yüzdürmedeki problemlerden bir diğeri belirli bir gang minerali ve mangan minerallerinin şlamlaşmaya yönelmesidir. Mangan cevherleri içerisinde genellikle bulunan kil ve demir buna neden olmaktadır bundan dolayı öncelikle bu 10 mikronun altındaki boyutlardaki şlamı gidermek için slime yöntemini uygulayarak şlamı alınmış numunenin flotoasyon selektivitesi artırılmış olur. Buna karşın bu işlem sırasında yüzen kısımda mangan kaybı genellikle fazladır yani bundan dolayı bu yapılan şlamsızlaştırma her zaman ekonomik olmayabilir. Şlamlı mangan oksitlerin yüzdürülmesi Amerika gibi ülkelerde çok yaygın olarak kullanılmış ve %12,4 mangan içeren cevherler %28 oranına getirilmesini sağlayan bir yöntem olmuştur.

Şlamlı mangan oksitlerin flotasyonunda gang içeriği önemli olup kil, demir oksitler, silikat mineralleri içeren mangan oksit cevherlerinin zenginleştirilmesi basittir. Fakat buna karşın kalsit gangi içeren cevherlerin flotasyon ile zenginleştirilmesi imkânsızdır. Bu tür mangan oksit cevherlerine tersinir köpüklü yüzdürme uygulanır. Bu proseste mangan oksitlerin yüzmesini engellemek için NaOH ve Na_2SiO_3 kullanılmakta ve kalsitin yüzdürülmesi için oleik asit (emülsifiye halde) kullanılmaktadır.

Trakya bölgesinde bulunan mangan cevherlerinde kalsit oranı yüksek oranda olduğu bilindiğinden dolayı bu yöntem ile gang malzemesi olan kalsitin yüzdürülmesi sağlanacaktır. Daha sonra gerekmesi durumunda pH düşürülerek mangan oksitler yağ asitleri ile yüzdürülebilir. Sonuç olarak bu yöntem kullanılarak Trakya mangan cevherlerinden bu yöntem kullanılarak mangan zenginleştirilmesi diğer pahalı yöntemlere nazaran kolay ve ekonomik olarak uygulanabilir [18].

3.6 Kimyasal Çözünürlük Farkı (Liç) ile Zenginleştirme

Bir cevheri meydana getiren değerli metalin veya metallerin selektif bir biçimde çözündürülerek kazanılması işlemine liç denilir. Kimyasal zenginleştirmedeki temel amaç kimyasal reaktifler ile bir cevheri muamele ederek, cevherin içermiş olduğu kıymetli metalleri ya da mineralleri kimyasal yapılarını değiştirmek suretiyle kazanmaktır.

Liç yöntemiyle metal kazanılması 20. yüzyılın başlarında siyanür ile altın ve gümüşün kazanılmasıyla en çok başvurulan bir yöntem olmuştur. Cevherlerden kıymetli metal ya da elementlerin zenginleştirilmesinde liç yönteminden önce fiziksel ayırma yöntemleri kullanımıyla ekonomik olarak gerçekleştirilmekteydi. Fakat artık günümüzde zengin cevherlerin kalmaması ile fiziksel yöntemlere başvurularak yapılan zenginleştirme işlemleri teknik yönlerden problemler teşkil ettiği gibi aynı zamanda da maliyetin yükselmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda değerli metallerin ve nadir toprak metallerinin kazanılmasında teknolojik ve ekonomik açıdan en geçerli yöntem liç olarak görülmekte cevherlerden alüminyum, uranyum, titanyum, sodyum, potasyum, altın, gümüş, mangan gibi sayılabilecek metallerin kazanılmasında artan bir şekilde kullanılan bir yöntem olmuştur [16].

3.6.1 Liç öncesi işlemler

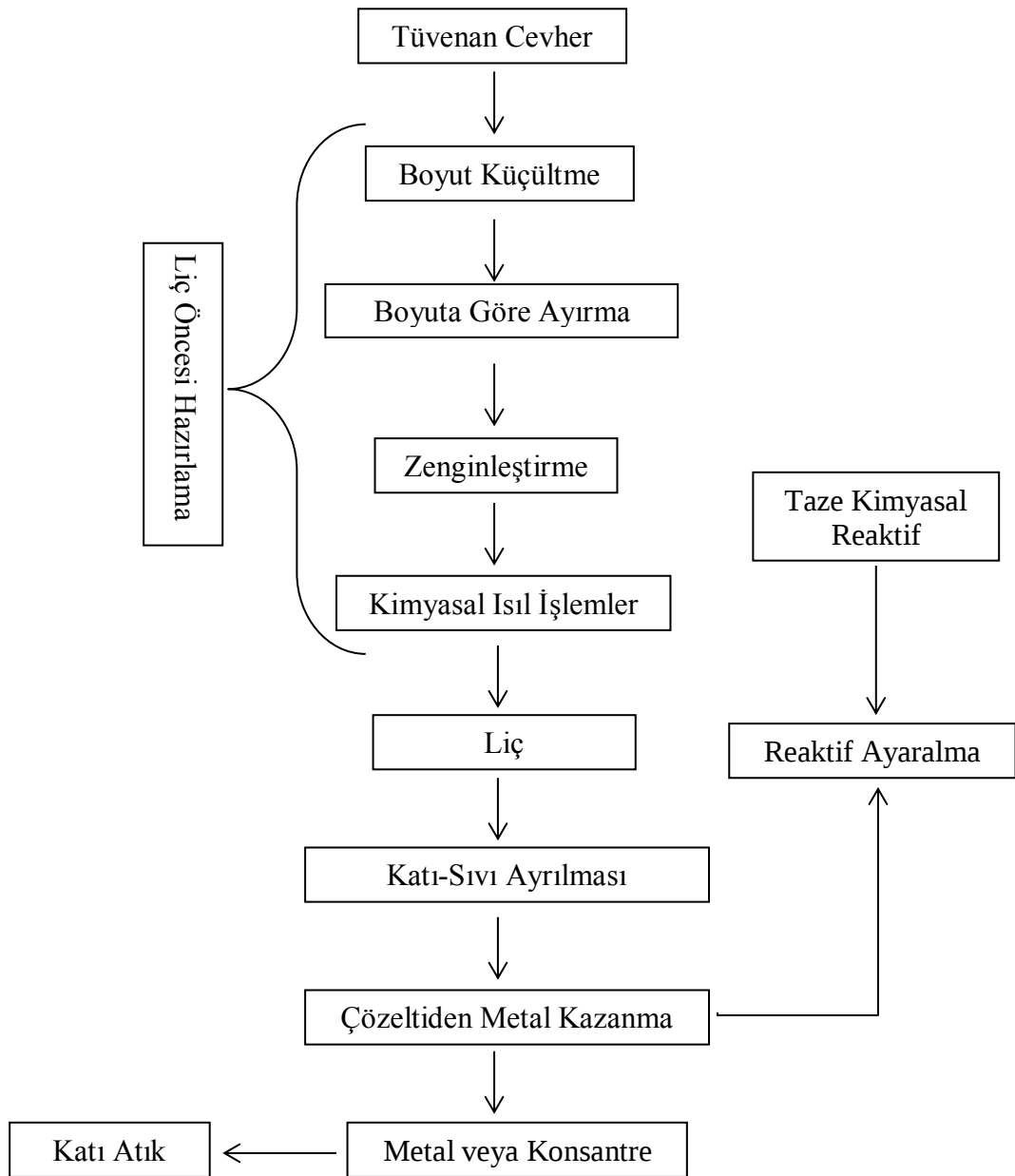
Liç işlemi uygulanmadan önce kıymetli metallerin çözeltiye geçmesi için cevherin içerisinde bulunan değerli metallerin çözeltiyle temasının sağlanması gerekmektedir. Bunun içinde bazı işlemler uygulanması gerekmektedir. Liç öncesi işlemleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür [16].

- Boyut küçültme işlemleri (kıрма, öğütme)
- Boyuta göre ayırma işlemleri (eleme ve klasifikasyon)
- Zenginleştirme işlemleri
- Kimyasal işlemler (oksitleme, klorürleştirme gibi)
- Isıl işlemler (kalsinasyon)

Yapılan bu işlemler sayesinde çözünmenin kolaylaşmasının yanı sıra işlemlerin daha az miktarda malzeme kullanılarak yapılmasını sağlamakta ve işlemlerin akışını zorlaştıran istenmeyen emprütelerin bu şekilde giderimi sağlanılarak bir sonraki proses için uygun ürün eldesi gerçekleştirilmektedir.

Liç öncesinde uygulanan ısıt işlemleri sayesinde liç veriminin artırımında çok önemli bir etki sağlamaktadır. Çözelti içerisinde çözünürlüğe negatif bir etki yapan refrakter özellikli malzemeler genel olarak uygulanacak liç yöntemine (asidik veya bazik) ve amaca bağlı olarak oksitleştirici, sülfatlaştırıcı, klorürleştirici gibi bazı kavurma şekillerine tabi tutularak bu değerlerin çözünür hale geçmesi sağlanmaktadır [16,21].

Temel olarak çözültiden alma ve çözültiden kazanma prosesini kapsayan liç işlemleri aşağıda Şekil 3.6’da verilmiştir [17].



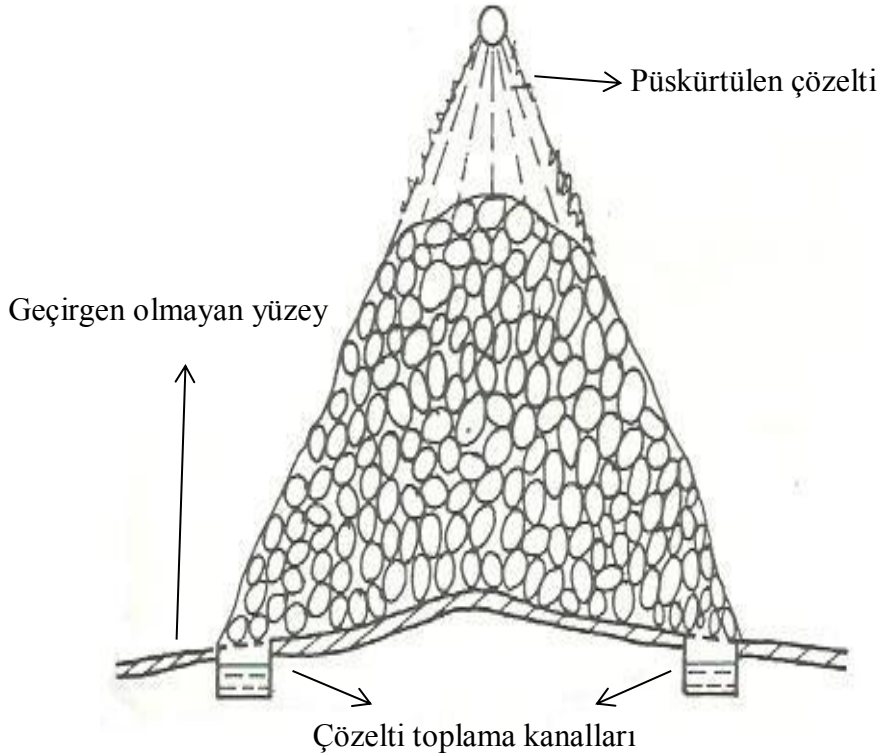
Şekil 3.6 : Liç işlemleri genel akım şeması [17].

3.6.2 Liç Yöntemleri

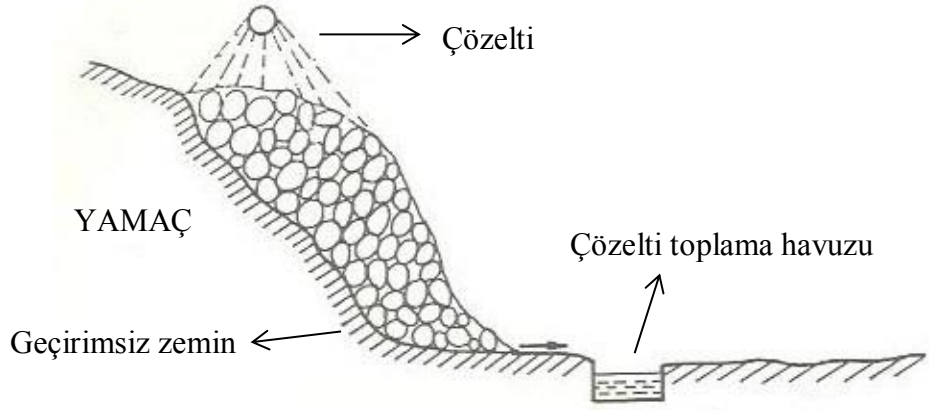
Liç işlemine tabi tutulacak malzemenin çeşidine göre ve malzemeye liç çözeltisinin temas ettirilme şekline göre liç işlemleri isimler almaktadır.

3.6.2.1 Yığın liçi

Yığın liçinde 15 cm altında olan ince tane boyutunda cevherler kullanılır. Cevher özel toplama kanallarıyla donatılmış zemin üzerine yığılır ve yığılmış cevherin üzeri devamlı olarak liç yapılacak cevhere bağlı kalınarak su, asitli su veya ferrik sülfat çözeltisi gibi liç çözeltileriyle doldurulur veya yağmur şeklinde püskürtülerek dağıtılır. Yığın liçi yapılacak yüzey Şekil 3.7’de düz bir zeminde veya Şekil 3.8’de görüldüğü gibi yamaç şeklinde olabilir. Burada dikkat edilmesi gereken kademe liç çözeltisine geçmiş sıvıyı taşıyan kanallar dışında liç edilmiş çözeltinin zemine geçmesini önlemek için asfalt, çimento veya kille kaplama yapılarak kanallar dışına çözeltinin kaybının engellenmiş olmasıdır. Bu kanallarda toplanan çözeltiler daha sonra dışarıya aktarılır eğer çözelti istenilen düzeyin altında ise tekrar sisteme eklenir.



Şekil 3.7 : Düz bir zemin üzerine yapılan yığın liçinin enine kesiti [21].



Şekil 3.8 : Yamaç üzerine yapılan yığın liçinin şematik görünümü [21].

Yığın liçinde dikkat edilmesi gereken en önemli durumlardan biri yığındaki iri ve ince cevher tanelerinin düzgün bir biçimde dağılmış olmasıdır. Tane boyut aralığının yüksek olması durumunda liç çözeltisi boşluklarda birikir veya zemine varmadan sistemi terk ederler dolayısıyla verimsiz bir liç işlemi yapılmış olur. Bu karşılaşılabilecek duruma kısa devre denilmektedir. Bunun önüne geçmek için bağlayıcı kullanılarak tanelerin birbirine tutunmasını sağlamak gerekmektedir. Bu tutunmayı sağlamak için bentonit gibi bağlayıcı özellikli malzemeler kullanılmaktadır. Bentonit dışında bağlayıcı olarak kireç ve portland çimentosunda kullanılmaktadır. Bu şekilde yığın liçi uygulanan cevherlerdeki liç veriminin %60 oranında arttırılması mümkün olmaktadır [21-23].

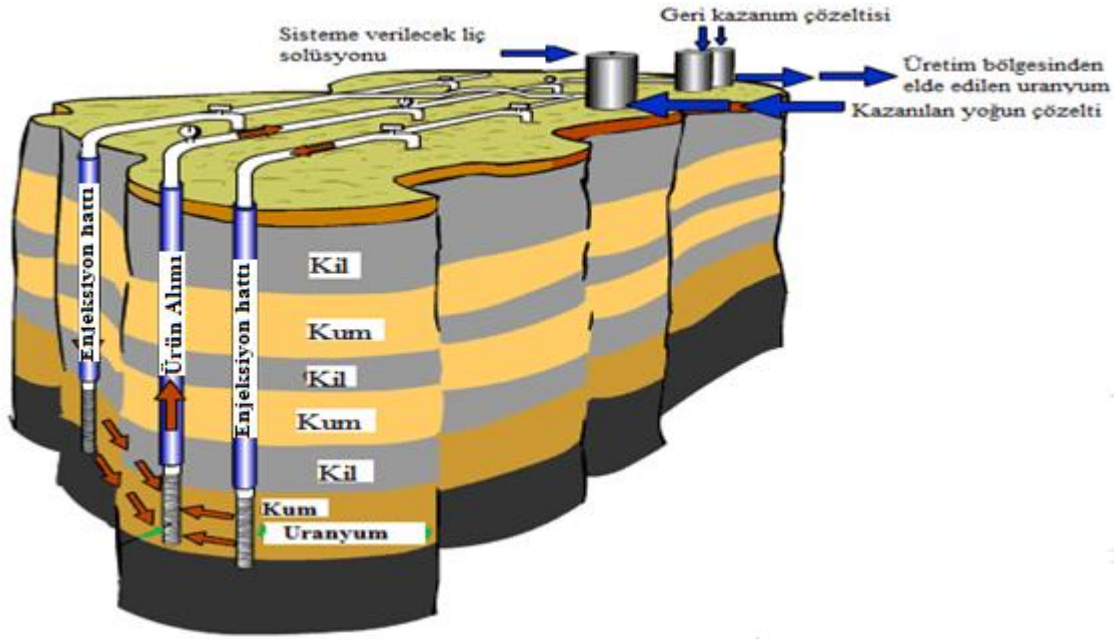
Yığın liçi prosesi basit ve ucuz bir uygulama olmasına karşın çok hızlı ilerlemeyen bir proses olduğu için çok uzun zaman alabilir [21].

3.6.2.2 Yerinde liç

Yerinde liç genel olarak liç çözeltisinin kolaylıkla dolaşabileceği veya kullanılmayan maden ocaklarındaki kazanılmamış cevherlerin kazanılmasında kullanılır. Bu maden ocaklarındaki kıymetli metal oranı hem azdır (düşük tenörlü) hem de dağınıktır. Bundan dolayı konveksiyonel madencilik yöntemleri yerine bu değerli madenleri yerinde liç yöntemi kullanılarak çözeltiliye alınır [23].

Bu yöntemde uygunluğuna göre asidik veya bazik liç çözeltisi cevher yatağının üst tarafından verilir. Üstten verilen bu çözelti çatlaklardan aşağı süzülür ve metalleri çözerek dibe kadar iner. Dibe inmiş yüklü çözelti yeryüzünü basılarak değerlendirilirler.

Yerinde liç yöntemine gösterilebilecek bir uygulama Şekil 3.9’da gösterildiği üzere Kanada’nın Ontorio şehrinde bulunan Elliot gölündeki Stanrock uranyum madenlerinden uranyum kazanımıdır. Şekilde liç çözeltisi yukarıda anlatıldığı şekilde öncelikle liç yapılacak bölgeye basılmakta liç çözeltisi aşağı inerken temas ettiği cevherdeki uranyumları çözeltiye geçirmekte daha sonra en dipteki toplanan zengin liç çözeltisi yeryüzüne basılarak değerlendirilmek üzere kullanılmaktadır [21,23].



Şekil 3.9 : Yerinde liç uygulamasının şematik görünümü [24].

3.6.2.3 Tank liçi

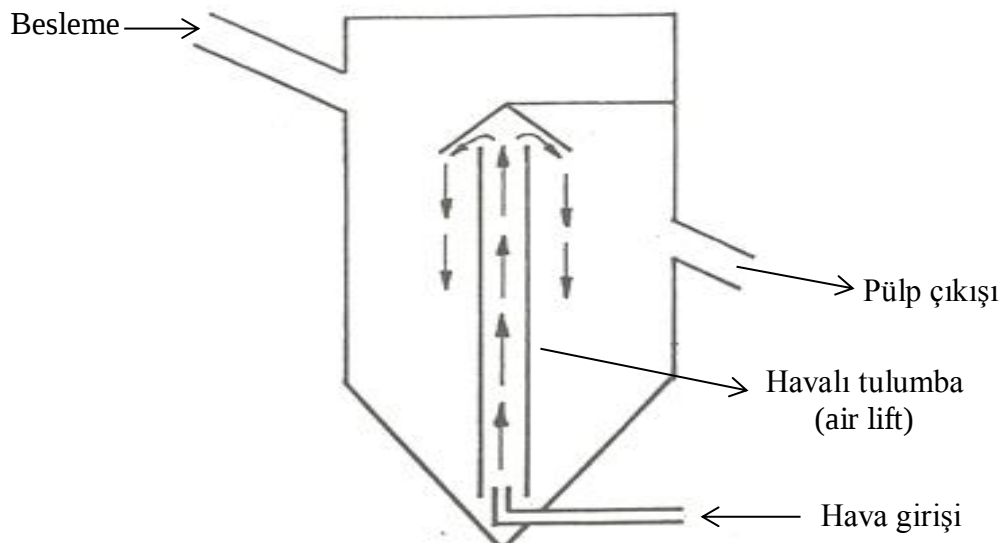
Tank liçi diğer liç prosesleri olan yığın ve yerinde liç tekniklerine göre hem gerekli yatırım maliyetleri hem de işletmesi açısından çok daha pahalıdır fakat çok ince boyutlarda serbest kalan kıymetli metallerin liç işlemi uygulanırken karıştırılması sonucu liç çözeltisinin kolay bir biçimde değerli olan metalin üzerine difüzyon olmasını buna bağlı olarakta liç süresinin kısalmasını sağlar. Boyut olarak genellikle 0,5 mm’nin altındaki tozların liçinde sıklıkla uygulanan bir yöntemdir. Uygulama yöntemi olarak tankın içerisinde olan pülp, pervane veya hava ile karıştırılıp çözeltiye değerli metallerin geçmesi esasına dayanır [21,23]. Çinko sülfürlü cevher konsantrelerinde tank liçi yöntemi kullanılarak %80’den daha fazla çinko kazanılmıştır. Ayrıca yine bu yöntem altın cevherlerinin biyoliçinde de uygulama bulan başarılı bir yöntemdir [23]. Ülkemizde de altın madenciliği üzerine

yurtdışından birçok firma araştırmada bulunup Bergama-Ovacık'ta siyanürle altın kazanım tesisi kurulmuştur. Şekil 3.10'da görülen bu tesiste tank liçi tekniği kullanılmıştır.



Şekil 3.10 : Bergama-Ovacık tesislerinde kullanılan tank liçi uygulaması [25].

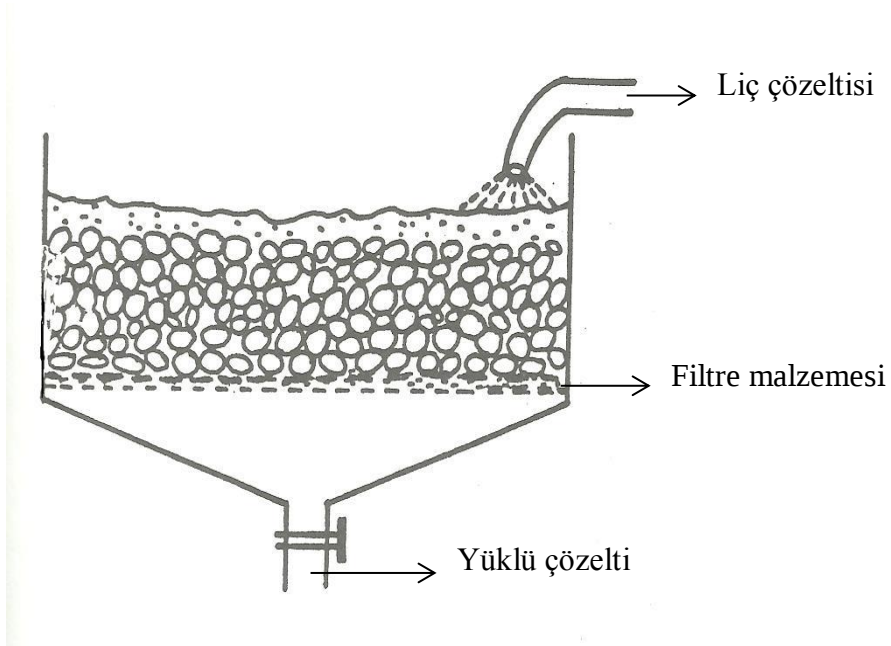
Tank liçi tekniğinin gelişimine bakılacak olursa teknolojinin ilerlemesiyle beraber hem hava hemde pervane ile karıştırma yapan tanklar geliştirilmiştir. Havalı karıştırma ile zenginleştirme gerçekleştirilen bu tanklara paçuka tankı denilmekte ve Şekil 3.11'de şematik bir şekilde gösterilmektedir. Havalı tanklar dışında otoklav adında atmosfer basıncının dahada üzerine çıkılabilen tanklarda da liç işlemi yapılabilmektedir [21].



Şekil 3.11 : Paçuka tankının şematik olarak görünümü [21].

3.6.2.4 Süzölme liçi

Süzölme liçin genel işleyişi olarak yığın liçine benzerlik göstermektedir. Yığın liçinden farklı olarak süzölme liçi tank içerisinde veya tekne (vat) içerisinde gerçekleştirilir. Süzölme liçinde toz boyutu olarak 0,1-5 mm arası ve genel olarak zengin tenöre sahip cevherlere uygulanmaktadır. Bu tekniğin şematik görünümü aşağıda Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12 : Süzölme liçinin şematik görünümü [20].

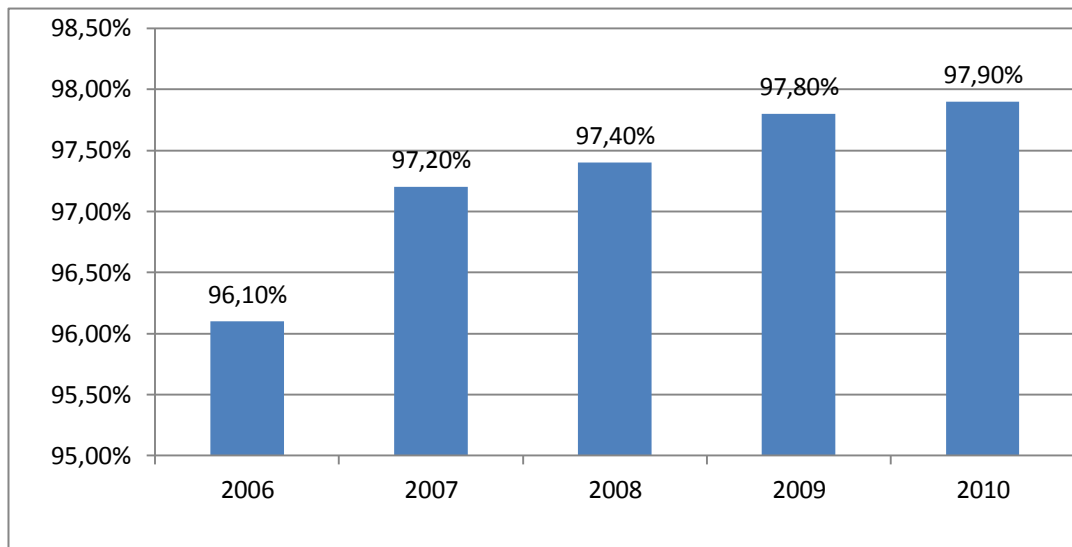
Bu yöntemin uygulanmasında tabanında filtre bulunduran bir tekne veya tank içerisine cevher dağıtılır ve üzerine liç çözeltisi dağıtılarak aşağıya doğru süzülmesi sağlanır. Süzülen çözelti tankın dibinde toplanır. Bu biriken çözeltinin tekrardan zenginleştirilmesi gerekmesi durumunda yan tanka alınıp tekrar işlem uygulanır veya tekrardan aynı sisteme ilave edilir. Süzölme liçi yoğun olarak bakır, altın ve uranyum zenginleştirilmesinde kullanılmakta olup günümüzde yerini karıştırma liçine devretmektedir [21].

4. MANGAN CEVHERLERİNDEN MANGANIN METALİK VE ALAŞIMLI HALDE ÜRETİMİ

4.1 Elektrolitik Mangan Üretimi

Mangan tuzlarından elektroliz işlemi ile elektrolitik mangan üretme ilk olarak 1854 yılında yapılmıştır. O dönemden günümüze araştırmacılar tarafından birçok yöntem denenerek üretilmeye çalışılmış araştırmalar sonucu olarakta birçok patent alınmıştır. Elektrolitik manganı üretebilmek için endüstriyel çaptaki ilk deneyler SSCB ve ABD tarafından 1938 yılında başlatılmış ve en iyi netice olarak mangan sülfatın ($MnSO_4$) amanyum tuzlarından elektrolizi ile elde edilmiştir [4].

Günümüzde Çin dünya geneline bakıldığında elektrolitik mangan metali (EMM) üretiminin büyük bir oranını ucuz bir şekilde laboratuvar kurulabilmesi, mangan cevher fiyatlarının ucuz oluşu, sanayi üretimi için sağlanan elektriğin ucuz oluşu ve ayrıca sahip olduğu kaynakların zenginliği yönünden 2010 yılı itibariyle 12,2 milyon ton EMM üretimiyle liderlik yapmaktadır. Çin Şekil 4.1’de görüldüğü üzere son yıllarda pek bir artış olmamasına rağmen EMM üretiminde yine de yükselen bir artış göstermektedir [26].



Şekil 4.1 : Dünya genelinde Çin’in üretmiş olduğu yıllara göre EMM yüzdeleri [26].

Üretilen elektrolitik mangan metalinin sahip olması gereken kimyasal analiz sonuçları Uluslararası Mangan Enstitüsü'nün yıllık gözden geçirme verilerine göre göre aşağıdaki Çizelge 4.1'deki gibidir.

Çizelge 4.1 : Elektrolitik mangan metalinin yüzdesel kimyasal analizi [%] [27].

Fe	Cu	As	Co	Ni	Pb	S	C	H ₂
0,0015	0,0010	0,0005	0,0025	0,0025	0,0025	0,0170	0,0020	0,0150

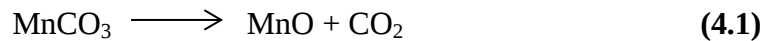
Elektrolitik manganın üretiminde yapılan işlemler basamak haline getirilirse bunları 5 basamakta özetlemek mümkündür.

- Mangan cevherinin liç kademesi için redüklenmesi
- Asit liçi
- Çözeltinin temizlenmesi
- Elektroliz
- Ürünün nihai işlenmesi

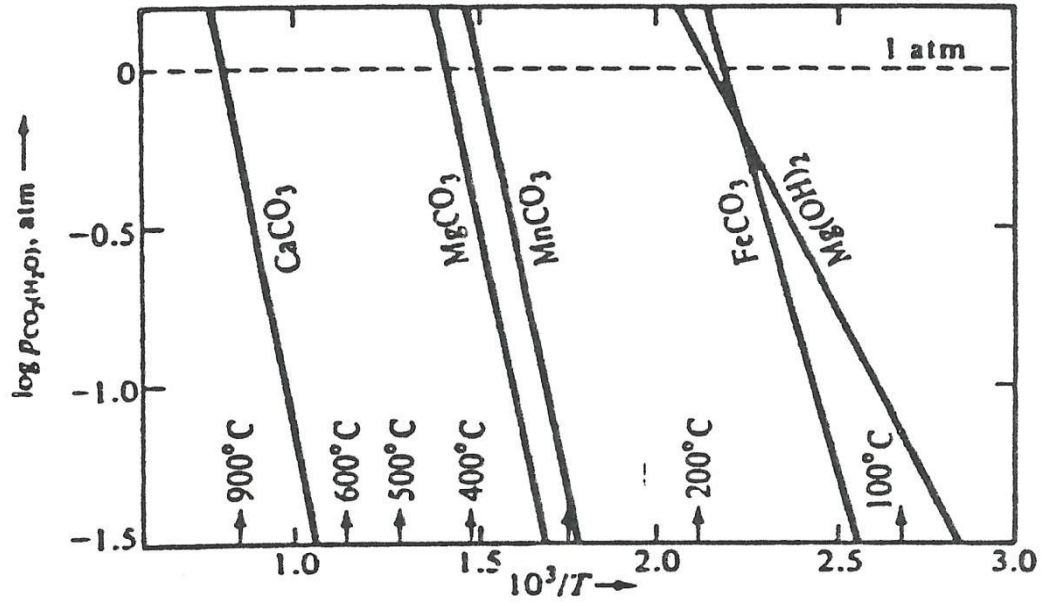
Redükleyici kavurma prosesi yüksek oksitli mangan cevherinin asit ile reaksiyon verecek şekle getirilmesidir. Kurutulmuş cevher ve kok karışımı döner bir fırına verilir ve burada 700-900°C aralığında kavurma prosesi uygulanır. Tekrardan oksitlenme ihtimaline karşı helezok besleyicide 100 °C'ye kadar soğutulur.

Yüksek sıcaklıkta karbonatların parçalanması gerçekleştirilir ve oksit oluşumu sağlanır. Kalsinasyon işlemine etki eden en önemli faktör parçalanma için gerekli olan ısıнын sağlanmasıdır. Yapılan bu kalsinasyon işlemi genellikle döner fırınlarda veya akışkan yataklı reaktörlerde gerçekleştirilmektedir.

Kalsinasyon işlemi sayesinde mangan karbonatlı halinden oksitli hale dönüştürülmüş olur ayrıca iki değerlikli demir oksitlerinde üç değerli demir oksite dönüşümü sağlanmış olur ve demirin çözünürlüğü çalışılan pH aralığında çözeltiye geçme oranında böylelikle azaltılmış olur ve kalsinasyon sonucunda reaksiyon aşağıda verilen **Denklem 4.1**'deki gibi gerçekleşmiş olur.

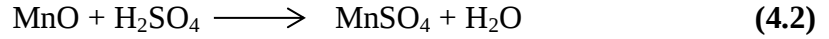


Şekil 4.2'de mangan karbonatın mangan oksite dönüşümündeki basıncın sıcaklıkla değişimini görülmektedir. Manganın parçalanması CO₂ kısmi basıncının bir fonksiyonudur [28].

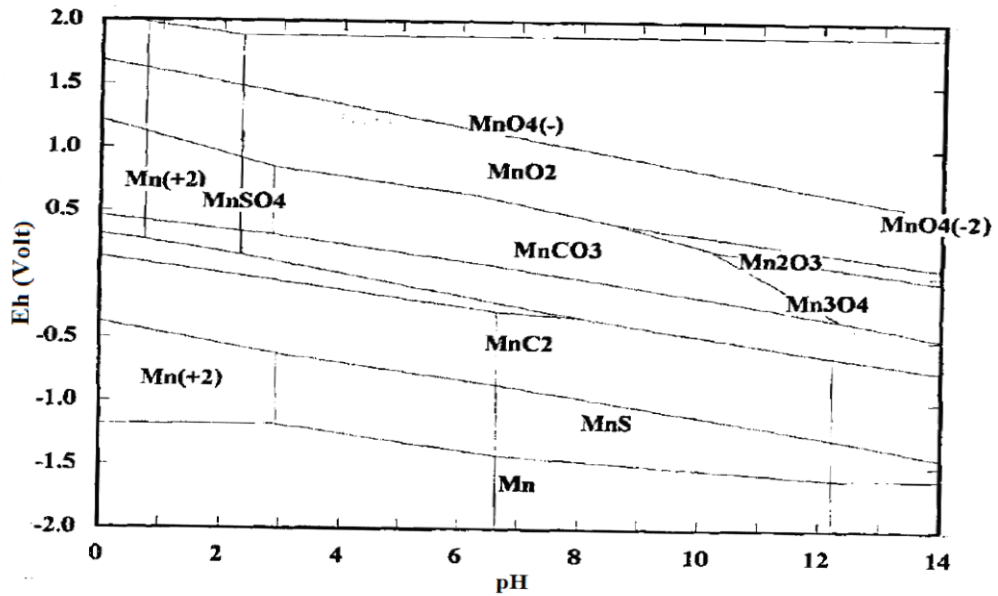


Şekil 4.2 : Sıcaklık-basınç denge diyagramı [28].

Redüksiyon sonucu oluşan oksitli form **Denklem 4.2**'deki reaksiyon boyunca sülfürik asit ile liç edilerek çözeltiye geçirilmektedir.



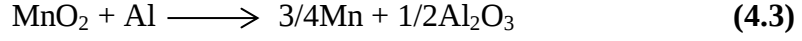
Çözeltinin pH'ı diğer metallerinde çözeltiye geçmesiyle yükselmektedir. Yükselen pH ile Şekil 4.3'te görüldüğü üzere pH değeri 3'ün üzerinde mangan çözünürlüğü kaybolmaktadır.



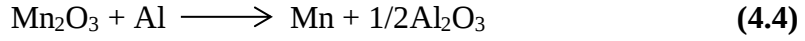
Şekil 4.3 : 50°C'deki Mn-C-S-H₂O sisteminin Eh- pH diyagramı [28].

4.2 Alüminotermik Yöntem ile Mangan Üretimi

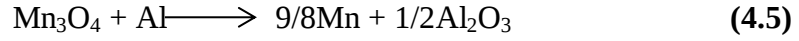
Bu proses ısı ile reaktif metalin ona göre da az reaktif olan bir metalle termit reaksiyonu sonucu üretimine dayanmaktadır. Mangan oksitlerin alüminyum ile reaksiyonu sırasında oluşan muhtemel reaksiyonlar **Denklem4.3-4.6**'da verildiği üzere;



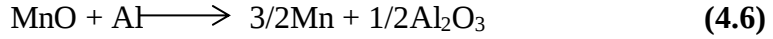
$$\Delta H = - 447 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = - 357,1 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = - 316,5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = - 316,5 \text{ kJ/mol}$$

şeklindedir.

Reaksiyon ısı 272 kJ/mol ve 314 kJ/mol aralığında olması reaksiyon devamlılığı için önemli olup sistemin patlamamasını sağlar. Bu yüzden bazı cevherler için aynı boyutlardaki başka mangan cevherleriyle reaksiyonuna gerek duyulmaktadır. Günümüzdeki durumlarda redükleyici atmosfer altında kalsine edilerek cevherlerin redüklenmesine gerek duyulmaktadır.

Kalsiyum oksit, cürufun akışını hızlandırmak, cüruf ve metalin iyi bir şekilde ayrıştırılmasını gerçekleştirmek için ilave edilmekte ayrıca metal içerisindeki silisin azalmasını sağlamaktadır.

Mangan üretiminde alüminotermik yolun kullanılması basit teknoloji kullanımı, düşük yatırım maliyetleri yönünden uygun görülmekte fakat avantajları yanında dezavantaj olarak alüminyumun ve manganın toz olarak kullanılmasıyla atmosfere gaz çıkışının olması, alüminyumun pahalı olması gibi sebeplerde dezavantaj olarak görülmektedir. Bu bağlamda sonuç olarak alüminotermik yöntem ile mangan üretiminde avantajların getirdiği katkılar ile beraber dez avantajların getirdiği kayıplarda göz önünde bulundurulmalıdır [1].

4.3 Ferromangan Olarak Üretimi ve Çeşitleri

Ferromangan çeşitlerine göre yapılan sınıflandırmayı aşağıda maddeler halinde görebiliriz [29,30].

1. Düşük karbonlu ferromangan: Kritik karbon içeriği gerektiren çelik ürünleri için kullanılmaktadır. Bu ferromangan çeşidinde içerik olarak %85-90 Mn, %0,07-0,075 C Düşük karbonlu ferromangan içerik olarak %10'dan az karbon içermesi gereken paslanmaz çelik ürünlerinde kullanıma uygundur.

2. Orta karbonlu ferromangan: bu alaşım elementi içerik olarak %80-85 Mn, %1,4-1,6 C içerir ve maksimum %1,5 silisyum bulundurabilir. Orta karbonlu ferromangan genellikle düşük karbonlu ferromangan üretimi ve Hadfield mangan çeliğinin üretiminde kullanılmaktadır.

3. Yüksek karbonlu ferromangan: Bu alaşım elementi %78-82 Mn %7,5 C ve %1,1 Si içerir. Yüksek karbonlu ferromangan karbonun redükleme özelliğinden faydalanılarak yüksek fırınlarda ve elektrik ark fırınlarında üretimi gerçekleştirilmektedir. Demir çelik endüstrisinde oksijen giderici, kükürt giderici ve alaşımlama ajanı olarak kullanılır.

4. Düşük demir içerikli ferromangan: bu ferromangan çeşidi saf mangan metalinin içerisinde olup olmaması önemli olmayan ve yüksek mangan ve düşük demir içeriği istenilen Nikel, alüminyum ve bakır üretim endüstrilerinde kullanılmaktadır. İçerik olarak ise %85-90 Mn, %1,9 Fe %2,8 Si ve %6 C içermektedir.

5. MS (Machining screw)ferromangan: Bu ferromangan çeşidi %80 Mn, %1,25-1,50 arası karbon içeriğine sahiptir

6. DQ (Çekme nitelikli) ferromangan: Bu ferromangan %86 Mn, %0,45 C ve %0,16 P içermektedir. Kullanım alanı olarak yapı alanındaki paslanmaz ve alaşımlı çeliklerde kullanılmaktadırlar.

Yukarıda belirtilen ferromangan çeşitleri ya elektrikli fırınlarda ya da yüksek fırınlarda geniş çapta üretimleri mevcuttur. Çizelge 4.2'de Dünya'da ferromangan üretiminde önde gelen ülkelerinin elektrikli fırın ve yüksek fırından gerçekleştirdikleri yıllara göre mangan üretim miktarlarını görülmektedir [9]. Mangan üretimi genel olarak bazı ülkelerin elinde olduğu, diğer ülkelerin ise bu ülkelere bağlı olduğu ve ayrıca mangan cevherlerinin hangi ülkelere yoğun bir biçimde bulunduğu da bu grafikten çıkarılabilecek diğer sonuçlar olabilir.

Çizelge 4.2 : Ülkeler ve üretim yöntemine göre toplam üretim rakamları [9].

Ülkeler	2009		2010	
	Yüksek Fırın	Elektrikli Fırın	Yüksek Fırın	Elektrikli Fırın
Avustralya	-	87.000	-	136.000
Brezilya	-	75.000	-	103.000
Çin	350.000	2.070.000	350.000	2.300.000
Fransa	-	46.000	-	138.000
Güney Afrika	-	260.000	-	530.000
Hindistan	-	389.465	-	390.000
İtalya	-	5.500	-	17.000
Japonya	-	361.375	-	453.265
Kore	-	250.000	-	250.000
Meksika	-	42.492	-	42.000
Norveç	-	205.000	-	297.000
Rusya	88.000	98.700	171.600	147.900
Ukrayna	-	129.400	-	280.100
TOPLAM	438.000	4.019.932	521.600	5.084.265

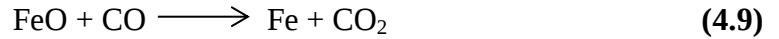
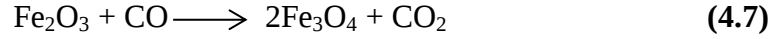
Mangan cevherlerinden ferromangan üretiminde, demirin pirometalurjik olarak üretimine benzeyen çeşitli pirometalurjik prosesler kullanılarak metalik alaşım formlarına dönüştürülmektedir. Ferromangan üretim prosesinde, mangan cevheri redüktant olarak karbon formu ve flaks malzemesi ile beraber redüksiyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve alaşım oluşumunun sağlanabilmesi için 1200°C'nin üzerinde bir ergitme işlemi gerçekleştirilerek üretilmektedir.

Standart düzeyde bir ferromangan yüksek fırın veya elektrikli fırınlar kullanılarak üretilmektedir. Yüksek karbonlu ferromanganın üretiminde üç yol vardır. Bu yöntemler yüksek fırında ferromangan üretimi, DS (discard slag) ile elektrikli fırınlardan üretim yöntemi, HMS ile elektrikli fırınlardan üretim yöntemidir. Orta karbonlu ferromangan ise dekarbürizasyon yoluyla veya silikomangan alaşımının içinde bulunan silisyum ile birtakım redoks reaksiyonları gerçekleştirilerek üretilmektedir. Düşük karbonlu ferromangan ise mangan cevheri ve düşük karbonlu silikomanganın birbiriyle reaksiyonu sonucunda üretimi gerçekleştirilebilmektedir [2].

4.3.1 Yüksek karbonlu ferromanganın üretimi

4.3.1.1 Yüksek fırında ferromangan üretimi

Yüksek karbonlu ferromanganın yüksek fırında üretimi dökme demirin yüksek fırında üretimine benzerlik göstermektedir fakat bu iki proses arasında çok önemli farklılıklar vardır. Demir oksitler yüksek fırının şaft bölgesinde karbon monoksit tarafından aşağıda **Denklem 4.7-4.9**'daki reaksiyonlara göre redüklenmektedir.



Manganlı oksitler ise yüksek fırının kalbi denilen bölgede katı karbon tarafından aşağıdaki verilen **Denklem 4.10** ve **Denklem 4.11**'deki reaksiyonlar yönünde redüklenmesi gerçekleşmektedir.



Bu nedenle yüksek fırında dökme demir üretimine göre yüksek fırından ferromangan üretiminde daha fazla kömüre ihtiyaç vardır.

Dolomit ve kireçtaşı şarj edilmesi durumunda redüksiyon için gerekli olan mangan oksit aktivitesini arttırmaktadır. Dikkatli kontrol edilen ve daha üniform şarj karışımı ilavesinde mangan kazanımı %90'ın üzerine çıkmakta ve kok oranı 1,5 olarak kayıtlarda bulunmaktadır [31].

4.3.1.2 Elektrik ark fırınında ferromangan üretimi

Yüksek fırında veya elektrikli fırınlarda bir ürün elde ederken ergitme işlemi için termal bir enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu enerji kok kullanılarak veya elektrik kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Fakat günümüzde ülkelerin çoğunda enerji kaynağı olarak kokun kullanılması elektrik enerjisine kıyasla daha pahalı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Sermaye yeterliliğine bakıldığında yeni bir tesis için elektrikli fırınlarla yapılan prosesler daha elverişli ve tercih edilebilir görünmektedir. Bunu Çizelge 4.2'de görmek mümkündür. Bu araştırma sonucu yapılmış tabloda açıkça görülmektedir ki ülkeler elektrikli fırınları yüksek fırınlara göre daha fazla tercih etmektedir. Bu bağlamda elektrikli fırınların kullanımı artmakta ve buda elektrikli fırının önemini her geçen gün daha hızlı bir biçimde arttırmaktadır.

Yüksek karbonlu ferromangan üretiminde önemli bir olay da fırın tasarım parametreleridir. Bu parametreler; elektrot çapı ve mesafesi, ocak çapı, pota derinliği, gerilim aralığıdır. Çoğu elektrikli fırınların dışı kaplanmış şekildedir. Bu kaplama düşük sermaye ve düşük enerji ile aynı üretimin yapılmasını sağlar. Potalar, iç astarı karbon bloklar ve refrakter özelliği olan oksit tuğlalarla kaplı çelik gövdelidir. Fırının haznesi de benzer şekilde kaplanmıştır fakat daha kalın karbon bloklar ile örülmüştür. Elektrik enerjisi ergitme reaksiyonlarının gerçekleşmesi için kendiliğinden pişen tipte Soderberg elektrotları gibi üç karbon elektrot tarafından verilmektedir.

Başarılı bir ergitme işleminde cüruf kompozisyonu göz önünde tutulacak önemli bir faktördür. Cüruf kompozisyonunun ergime sıcaklığı, mangan geri kazanımı, mangan içerisindeki silis miktarı gibi parametrelerin üzerinde etkisi vardır. Cevherin harmanlanması veya flaks yapıcı reaktanların eklenmesi arzu edilen cüruf kompozisyonu için genellikle önemlidir [32].

4.3.2 Orta karbonlu ferromangan üretim yöntemi

Orta karbonlu ferromangan %75-80 Mn ve %1-1,5 C içermektedir. Orta karbonlu ferromangan yüksek karbonlu ferromangana oksijen ilavesiyle karbondan arındırılarak veya silikotermik yollarla üretilmektedir [32].

4.3.2.1 Orta karbonlu ferromanganın silikotermik olarak üretimi

Orta karbonlu ferromanganın üretimini silikotermik yollarla gerçekleştirmek için yüksek kalitedeki cüruf veya mangan cevheri ve kireç içeren eriyik %15-30 arası silisyum içeren silikomangan ile temas ettirilir. Bu proseste alaşım içerisindeki silisyum redükleyici ajan olarak davranır ve eriyik içerisindeki mangan oksiti aşağıda Denklem 4.12’de verilen reaksiyona göre redükler.



Kireç ilavesinin nedeni doğru eriyik içerisinde bulunan SiO_2 ’nin aktivitesini azaltmak ve böylelikle reaksiyonu sağa doğru gidişini kolaylaştırmaktır. Cüruf içerisindeki CaO ve SiO_2 ’nin oranı iyi bir redüksiyon olabilmesi için 1,5’ten daha iyi bir değerde olmalıdır. Karbon ilavesi metal fazı arttırdığı için proses içerisinde karbon bulunmaktadır. Üretilen bir ferromanganda %1 karbon bulunmaktadır. Böylelikle Orta karbonlu ferromanganın silikotermik üretimi gerçekleşmiş olur.

Bu prosesler elektrik ark fırınlarında gerçekleştirilmekte ve bu fırınlar magnezit tuğlalarla örülmüş bu sayede yüksek sıcaklıklarda problem olmadan çalışılmasına olanak sağlanmıştır. Proses sonunda bu fırınlar yana yatırılarak cüruf ve metal birbirinden ayrılmaktadır.

Silikotermik redüksiyon prosesi yüksek karbonlu ferromanganın dekarbürizasyonuna göre daha fazla yoğun enerji ihtiyacı duymakta fakat buna nazaran artı olarak en sonundaki bulunan karbon içeriği silikomanganın ilk anındaki karbon içeriği tarafından limitli olduğu için avantajlıdır [33].

4.3.2.2 Yüksek karbonlu ferromangana oksijen ilavesi ile orta karbonlu ferromangan üretimi

Union Carbide tarafından patentlenmiş MOR prosesinde, yüksek karbonlu ferromangan çelik üretim prosesine benzer bir şekilde bazik oksijen fırını içerisinde dekarbüze edilmiştir. Bununla beraber ferromangan üretim olayında diğer prosese göre belirli ayırt edici sonuçlar çıkmıştır öncelikle refrakter aşınması daha belirgin gözlemlenmiş, son oluşan alaşımın dökülmesi daha zor olmuş, manganın buhar basıncı daha yüksek görülmüş, daha yüksek hacim ve sıcaklıkta gaz çıkışı olmuştur.

MOR prosesine göre, oksijen eriyik yüksek karbonlu ferromangan üzerine üflenmiş ve sıcaklık 1300°C'den 1750°C'ye ulaşmıştır. Prosesin ilk bölümlerinde oksijenin çoğu manganı oksitlemek için kullanılmış ve sıcaklık 1300°C'den 1550°C'ye ulaşmıştır. Bundan sonra karbon hızlı bir şekilde oksitlenmiş ve sıcaklık artarak 1650°C'ye ulaşmıştır. Proses 1750°C'de durdurulmuştur ve karbon miktarı %1,3 olmuştur. MOR prosesi kullanılarak manganın geri kazanımı %80 civarlarında tutulmuş ve mangan kaybıda buharlaşmadan dolayı %13 mangan oksitlenmesinden dolayı cürufa giden mangan miktarı %5, diğer kayıplar ve sıçramalar %2 olarak belirlenmiştir.

MOR prosesi silikotermik prosesi üzerinde çok avantaja sahiptir. Bunlar sırasıyla;

- Düşük enerji harcaması
- Daha düşük yatırım harcaması
- Daha düşük üretim maliyetleri
- Daha iyi esnekliktir
- Daha fazla kullanılabilirlik
- Daha üretken çalışma sağlamasıdır.

Bunların yanı sıra ana dezavantajı karbon oranının %1,3'ün daha altına indirilemediğinden dolayı orta karbonlu ferromangan üretiminde bu prosesin tercih edilmesini kısıtlamaktadır [34].

4.3.3 Düşük karbonlu ferromanganın üretimi

Düşük karbonlu ferromangan miktar olarak %76-92 Mn ve %0,5-0,75 C içermektedir. Düşük karbonlu ferromanganın üretiminde yüksek karbonlu ferromanganın dekarbürizasyonu ile çok yüksek mangan kayıplarına engel olamadan gerçekleştirmek mümkün değildir. Bu proses kesinlikle silikotermik redüksiyon prosesi olmalıdır. Bu proses orta karbonlu ferromanganın silikotermik yol ile üretimine benzemektedir aşağıdaki şartlar altında üretimin gerçekleştirilmesi halinde proses sonunda ferromangan %85-90 Mn, %0,2 C ve %1,2 Si içermektedir. Bu üretim koşulları; [26].

- Kalsine edilmiş mangan cevher miktarı 1200-1300 kg
- Silikomangan miktarı 750-800 kg
- Kalsiyum oksit miktarı 1000-1100 kg
- Elektrotlar 8-10 kg
- Elektrik enerjisi 1700-2600 kW·h

4.4 Ferrosilikomangan Üretimi

Ferrosilikomangan çelik endüstrisinde alaşımlayıcı ürün ve deoksidant olarak kullanılmasının dışında karbon içeriği düşük ferromanganez üretiminde de kullanılmaktadır.

Ferrosilikomanganın ergitme prosesi ferromanganın elektrik ark fırınlarındaki ergitme prosesine benzerlik göstermektedir. Fakat fark olarak daha fazla kuvars ve gerekli olması durumundada cüruf içerir. Ayrıca fırına verilen elektrik yükü daha az olup fırın potası, elektot çapı ve elektrotlar arası mesafe ferromangan üretilen ark fırınına göre daha düşüktür. Ferrosilikomangan ferromangan ile kıyaslandığında daha az karbon içermesine karşın karbon olarak yinede doyurulmuş haldedir. Ferrosilikomanganın üretiminde genel olarak endüstride yararlanılan 4 çeşit üretim metodundan bahsedilebilir. Bunlar;

- 1- Karbonun redükleyici özelliğinden yararlanılarak SiO_2 oranı olarak zengin olan mangan cevherinin redüksiyonu ile ferrosilikomangan üretimi.

- 2- Karbonun redükleyici özelliğinden yararlanılarak Fe ve Si bakımından zayıf olan mangan cevherine SiO_2 eklenmesinin ardından redüksiyununun gerçekleştirilmesi.
- 3- Karbonun redükleyici özelliğinden yararlanılarak ferromangana silisyum ilave edilmesiyle redükleyici ergime işlemi sonucunda ferrosilikomanganın üretilmesi.
- 4- Manganın kazanılması için işlemlere tabi tutulmuş fakat mangani cürufa geçmiş ve cürufunda MnO ve SiO_2 yönünden zengin cevherlerin zengin cürufu karbonun redükleyici özelliğinden yararlanılarak redükleyici ergime işlemi sonucunda ferrosilikomangan olarak üretilebilirler.

Bu yöntemlerin kullanım oranına bakılacak olursa ikinci ve dördüncü üretim yöntemi %17-25 arası silisyum içeren alaşım ürünü oluşturulmaktadır. Ayrıca bu iki yöntem aralarında kombineli olarak kullanılabilir. Birinci ve dördüncü üretim yöntemlerinde ise %20-25 arası silisyum içeren ferrosilikomangan üretimi yapılabilmektedir. Yukarıda verilmiş bu dört yöntem arasında en çok kullanılan yöntem üçüncü basamakta verilen üretim yöntemidir.

Yukarıda verilen üretim yöntemleri kullanılarak birçok tesiste dünya genelinde ferrosilikomangan üretimi gerçekleştirilmektedir. Amerika'nın Ohio eyaletinin Marietta şehrinde 28 MW gücünde olan elektrikli ark fırını ile 4350 kW/ton enerji tüketimi yapılarak manganez cüruf karışımının ergitilmesi gerçekleştirilmekte ve %85 mangan verimi ile %67 Mn, %20 Si içeren metal üretilmekte olup cürufta %8-9 arası mangan ve %34 SiO_2 içermektedir [35,36].

5. ÖNCE DEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Mangan günümüzde demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan dördüncü metal oluşundan dolayı gerek metalürji sektöründe gerekse diğer endüstri alanlarında en çok ilgi duyulan metallerden biridir. Mangana duyulan bu büyük ihtiyaç sebebiyle talebi karşılayacak düzeyde ve yüksek kalitede mangan üretebilmek için birçok çalışma yürütülmektedir. Bu çalışmalar kapsamında mangan cevherlerinden ve mangan nodüllerinden mangan eldesinin yanı sıra atık piller kaynak olarak kullanılarak manganın geri kazanım yöntemleri araştırılmıştır. Manganın geri kazanımı ve/veya mangan cevherlerinden mangan üretim aşamalarında gerçekleştirilen hidrometalürjik proseslerde H_2SO_4 başta olmak üzere HCl , H_2O_2 , oksalik asit ve HNO_3 gibi çeşitli reaktantlar kullanılmaktadır. Bu bazda günümüze kadar yürütülen bazı çalışmalar aşağıda özetlenerek anlatılmıştır.

Hariprasad ve arkadaşlarının (2007), yapmış oldukları “*Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant*” isimli çalışmasında; %38 Mn, %4,9 Fe içeren mangan cevherinin tamamını 100 μm altına indirerek sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutmuşlar. Sisteme redüktant olarak hızar talaşı ilave ederek manganın ekstraksiyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda pulp yoğunluğu, asit miktarı, sıcaklık, cevherin partikül boyutu ve hızar tozunun miktarı parametrelerinin optimizasyonu için çalışmalarda bulunulmuş ve sonuç olarak 8 saatlik liç süresi ve 90°C’de , %5 H_2SO_4 konsantrasyonu, %10 pulp yoğunluğu ve %5 hızar tozu kullanılarak yaklaşık olarak %98 verimle bir mangan ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir [37].

Zhang ve arkadaşlarının (2007), yapmış oldukları “*Manganese metallurgy review. Part I Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide*” isimli çalışmasında ise; yüksek ve düşük tenörlü mangan cevherlerinin üretim çalışmaları, liç çalışmaları ve elektrolitik/kimyasal mangan dioksitin geri kazanım çalışmaları için yapılmış tüm araştırmaları derleyerek gerçekleştirmiş oldukları çalışmada demir çelik endüstrisinde kullanılan ferromangan alaşımları ve silikomangan alaşımları gibi bir çok alaşım ürünü oluşturmada yüksek

tenörlü (>%40 Mn) mangan cevherlerinin baskın olarak pirometalurjik proses sayesinde üretildiğini elektrolitik mangan, kimyasal mangan dioksit ve elektrolitik kimyasal mangan dioksit üretiminde kullanılan düşük mangan tenörüne sahip cevherler ve polimetallik mangan nodülleri ise öncelikle indirgeme, kavurma, eritme gibi geleneksel pirometalurjik proseslerden geçirilir (<%40 Mn) ve daha sonra hidrometalurjik işlemler yapılarak üretimler gerçekleştirilmektedir. Yapılan araştırmalarda hidrometalurjik prosesler genel olarak ferrodemir, sülfür dioksit, kükürt bakır, hidrojen peroksit, nitrikasit, organik indirgeyiciler, biyo ve elektro indirgeyicileri içerisine almaktadır. Bu prosesler arasında pilot tesislerde yapılan çalışmalarda sülfürdioksit ve ferrodemir kullanılarak yapılan redükleyici liç işlemi hem ucuz maliyeti hem de pilot tesis için umut verici olduğundan dolayı uygulamaya geçirilmiştir. Yapılan çalışmada sonuç olarak nikel laterit sularının atık olarak ayrılan sularından yapılan geri kazanım çalışmalarından mangan 1-5 g/l olarak düşük maliyetli olarak kazanılmaktadır [2].

Shen ve arkadaşlarının (2007) yapmış oldukları “*Recovery of Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ from manganese nodules and solvent extraction*” isimli çalışmasında ise; Çin’in güney denizinden mangan nodül örnekleri ve az miktarda kobalt içeren pirotin konsantresi örnekleri toplamışlar bu numunelerden Mn²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ olarak geri kazanımı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan liç deneyleri 3 boyunlu bir 5 litre reaktör içerisinde gerçekleştirilmiş ve liç sonunda pH 1 ile 1,5 arasında değiştiği görülmüştür. Deney süresince pirotinin kullanılması Mn, Co ve Ni in geri kazanımını kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Deney sırasında Mn, Co ve Ni in liç davranışları gözlemlenmiştir. Liç solüsyonuna 50°C sıcaklıkta ve 2 saat süresince sodyum silfit eklenerek Co ve Ni in çökme davranışları izlenmiştir. Optimizasyon işlemleri tamamlanarak sıcaklık 90°C, süre 4 saat, H₂SO₄ konsantrasyonu 1,25 mol/l, katı/sıvı oranı 1/2, karıştırma hızı 300 devir/dk. olarak bulunmuş ve sonuç olarak mangan %85 verimle kazanılmıştır [38].

De Michelis ve arkadaşlarının (2007) yapmış oldukları “*Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries*” isimli çalışmasında ise; tükenmiş olan alkalın ve çinko-karbon pillerinden mangan ve çinkonun geri kazanımını çalışmışlardır. Bu çalışmada hem ucuz ve kolay bulunabilir olduğu hem de MnO₂’ten mangan eldesin de bilinen redükleyici kimyasallar olduğundan dolayı oksalik asit ve sülfürik asit redüktant olarak kullanılarak liç deneyleri

yapılmıştır. Deneylerde katı yoğunluğu, asitlerin konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametrelerinin optimizasyonu için çalışılmış ve optimum koşullarda %70 mangan ve %100 çinkonun geri kazanımı; 5 saat liç süresi, 80°C sıcaklık, %20 katı oranı, 1,8 M sülfürik asit konsantrasyonu, 59,4 g/l oksalik asit olarak belirlenmiştir [39].

Su ve arkadaşlarının (2008) yapmış oldukları “*Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H₂SO₄ using cane molasses as reductant*” isimli çalışmada ise; Çin’in Guangxi şehrindeki bir mangan yatağından düşük tenörlü cevher alınmıştır. Diğer asit ile liç kademesinde kullanılan diğer hammaddelere göre ekonomik ve zengin oluşu, zehirli atık madde içermeyişi ve ayrıca yenilenebilir bir kaynak olduğundan dolayı şeker kamışı kullanarak seyreltik sülfürik asit içerisinde redüklemişlerdir. Çalışmalar 500 ml’lik 3 boyunlu ve sıcaklık kontrollü reaktör içerisinde yapılmıştır. İlk olarak 200 devir/dk karıştırma hızında ve 90°C sıcaklıkta, 50 ml sülfürik asit içerisine 10 g örnek eklenmiş ve katı/sıvı oranı 200 g/l ayarlandıktan sonra son olarak su kamışı ilavesi yapılmış ve liç işlemine başlanılmıştır. 120 dakikanın sonrasında çözelti filtre edilip saf suyla yıkandıktan sonra seyreltmek için üzerine HNO₃ ve destile su ilave ederek analiz için çözelti pH’ı 2’ye sabitlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda mangan metalinin kazanımını büyük oranda reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu tespit edilmiş optimum koşulları; 1,9 mol/l sülfürik asit konsantrasyonu, 60 g/l şeker kamışı ve 0,147 mm’nin altında toz toz kullanılarak 120 dakikalık liç süresinde %97 verimle mangan metali kazanımı sağlanmış bunun yanı sıra %32,4 verimle Fe ve %21,5 verimle Al kazanımında gerçekleştirilmiştir [40].

Zhuo Cheng ve arkadaşlarının (2008) yapmış oldukları “*Study in redction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant*” isimli çalışmada ise; yapmış olduğu çalışmada Çin’in Guangxi şehrinde düşük tenörlü mangan dioksit cevheri ile Çin’in Beijing şehrinde ham madde olarak mısır sapı alınmıştır. Kömür gibi redükleyici yakıtlar yerine mısır sapını 500°C de biyoyakıt olarak kullanmışlar ve bu yol ile mangan dioksitin redüklenbildiğini tespit etmişlerdir. Kavurma işlemini bu şekilde gerçekleştirdikten sonra sülfürik asit ile liç edilerek manganın kazanımı üzerine araştırmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimizasyon sağlanmış ve mısır sapı ile mangan dioksitin ağırlık oranları 3/10 alınarak, 500°C sıcaklıkta kavurma işlemi, 80 dakika kavurma süresinde, 3 mol/l sülfürik asit derişiminde, 400 devir/dk.

kariştırma hızında deneyler yapılmış sonuç olarak %90,2 verimle mangan kazanımı gerçekleştirilmiştir [41].

G. Furlani ve arkadaşlarının (2009) yapılmış oldukları “*Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using cabohydrates as reductant*” isimli çalışmasında ise; içerik olarak %27,65 Mn, %13,59 Zn içeren tükenmiş çinko alkali pillerini öncelikle 3 kez yıkayarak KOH ve lebilir tuzlardan arındırmıştır. Ağırlık olarak %15 oranında kütle kaybı ile mangan muhteviyatını %33,63 çinkoyu ise %19,25 oranına yükseltmiştir. Devamındaki çalışmalarda ise sülfürik asit ile liçine ilave redükleyici olarak karbonhidratlar ilave ederek bunların lie etkisini incelenmiştir. Manganın geri kazanımında en büyük etki sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve laktoz konsantrasyonu olduğu tespit edilmiştir [42].

Lasheen ve arkadaşlarının (2009) yapılmış oldukları “*Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution*” isimli çalışmasında ise; düşük tenörlü (%37,5) mangan cevherinin liçi için şeker kamışı ve nitrik asit solüsyonu kullanarak çalışmışlardır. Mısır’ın Sinai bölgesinden alınan cevherin liçinin optmizasyon çalışmaları tamamlanmış ve sıcaklık olarak 95°C, liç süresi olarak 2 saat, katı/sıvı oranı 1/12, 2,7M HNO₃ derişiminde, %20 şeker kamışı kullanılarak %98 verimle mangan elde edilmiş ve demir miktarıda %12,9’u geçmemiştir. Yapılan çalışmada gang mineraller ayrıldıktan sonra mangan oksit liç çözeltisinden yüksek saflıkta Mn₂O₃ ve Mn₃O₄ olarak elde edilmiştir [43].

Tian ve arkadaşlarının (2009) yapılmış oldukları “*Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution*” isimli çalışmasında ise; düşük tenörlü mangan dioksit cevherinden redüktant olarak mısır koçanı kullanılmış ve sülfürik asit ile liç yapılarak manganın ekstraksiyonunu denemişlerdir. Bu çalışmalarda mısır koçanı kullanımının nedeni olarak kullanılan diğer redüktant hammaddelere göre (kömür gibi) daha ekonomik ve zengin oluşu, zehirli atık madde iermeyişi ve ayrıca yenilenebilir bir kaynak oluğundan dolayı manganı sülfürik asit içerisinde redklemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde optimum koşullar; 75 m ve altındaki toz boyutunda, 10 g mangandioksit cevheri ve 3 g mısır koçanı kullanılarak 1,9 mol/l sülfürik asit konsantrasyonunda 85°C deney sıcaklığında, 60 dakika liç işlemi uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiş ve %92,8 mangan verimi ayrıca demir ise %24,6 verim ile kazanılmıştır [44].

Pradyumna ve arkadaşlarının (2000) yapmış oldukları “*Aqueous SO₂ leaching studies on Nishikhal manganese ore through factorial experiment*” isimli çalışmasında ise; %32,5 Mn ve % 16,5 Fe muhteviyatına sahip Nishikhal mangan cevherleri üzerinde çalışmışlardır. Oda sıcaklığında, H₂SO₄ kullanılarak yapılan deneyler ile sulu SO₂ liç çalışmaları gerçekleştirilmiş ve 15 dakika içerisinde 150 µm altı cevher tozlarının liçinde %95 oranında mangan kazanımı gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde SO₂ ve sülfürik asit konsantrasyonu pozitif bir etki yaparken katı/sıvı oranının artışı buna nazaran mangan ve demirin ekstraksiyonun da negatif bir etki yaptığı tespit edilmiş. Solüsyon içerisindeki o an ki bulunan SO₂ miktarı ilk andaki SO₂ konsantrasyonuna göre liç işlemini daha çok etkilediğinin tespiti yapılmıştır. Ayrıca sülfürik asit konsantrasyonunun artışınınsa demir çözünürlüğünü kolaylaştırdığı görülmüştür [45].

Nayl ve arkadaşlarının (2011) yapmış oldukları “*Recovery of pure MnSO₄·H₂O by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide*” isimli çalışmasında ise; Mısır’ın Cairo şehrinden alınan piroluzit cevherinin liçi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiş bu yapılan çalışmalarda cevher H₂SO₄ içerisinde çözümlendirilmiştir. Ayrıca redükleyici olarakta H₂O₂ kullanılarak cevherden manganın liçi ve geri kazanımını çalışmışlardır. Yapılan çalışmalarda; karıştırmanın etkisi, H₂O₂ konsantrasyonu, H₂SO₄ konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, toz boyutu, liç süresi ve mangan geri kazanımındaki liç sıcaklığının etkisi parametrelerinin optimizasyonu için çalışılmış toz boyutu 20-10 µm, 37-20 µm, 44-37 µm, 53-44 µm, 62-53 µm ve 74-62 µm arası çalışılmış ve 20-10 µm toz boyutu aralığında maksimum verim elde edilmiştir. H₂SO₄ konsantrasyonu 0,5- 8,0M arası çalışılmış ve H₂SO₄ derişimi 4,0M olarak, H₂O₂ konsantrasyonu 0,1-1,2M arası çalışılmış ve H₂O₂ derişimi 0,8M olarak, liç süresi 10-150 dakika arası çalışılmış ve 90 dakika olarak, katı/sıvı oranı 1/1 ile 1/7 arası çalışılmış ve 1/5 olarak, liç sıcaklığı 20°C ile 70°C arası çalışılmış ve 40°C olarak belirlenerek deneyler esnasında çalışılan parametrelerin optimizasyonu tamamlanmış ve bu değerler altında mangan %92 oranında liç çözeltisine alınmıştır [46].

Pagnanelli ve arkadaşlarının (2004) yapmış oldukları “*Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions obtained from reductive leaching of low-grade manganese ores*” isimli çalışmasında ise; İtalya’nın Latium bölgesinden alınan ve %27 ile %38 arası MnO₂ içeren piroluzit cevherinden çalışmışlardır.

Sülfürlü ortamda glikoz ile manganın liçi ve ileriki kademelerde çözeltinin arıtma işlemi için liç deneyleri silindirik şeklinde, üstten numune almaya müsait olan yuvarlak dipli reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Her yapılan liç deneyi, manyetik karıştırıcı kullanarak, sabit bir sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Yapılan liç prosesi %96 saflıktaki H_2SO_4 içerisinde ve redükleyici olarak glikoz ($C_6H_{12}O_6$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liç çalışmalarının optimizasyonu için daha önceden 1994 yılında Veglio ve Toro'nun yapmış oldukları çalışmanın optimum koşulları kullanılmış, 100 ml çözeltiye 30 g cevher ilave edilerek, $70^{\circ}C$ 'de 6 saat süre ile çözeltiye alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Gangtan glikozun ayrılması için ise 10 dakika süre ile 8000 dk^{-1} hızla santrifüj işlemi yapılmıştır [47].

Sahoo ve arkadaşları (2001) yapmış oldukları yapmış oldukları "*Leaching of manganese from low-grade manganese using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution*" isimli çalışmada ise; sülfürik asit içerisine reaktan olarak oksalik asit ileve etmişlerdir. İçerik olarak %24,7 Mn ve %28,4 Fe içeren düşük tenörlü mangan cevherini yüksek sıcaklık ve atmosfer basıncı altında liçi üzerine çalışmışlardır. Liç deneyleri sabit bir karıştırma hızında, cam reaktörün bir ağzına yoğunlaştırıcı olarak görev yapan bir yoğunlaştırıcı bağlanarak, 250 ml'lik iyot reaktör içerisinde 100 ml'lik oksalik asit ve sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti içerisine 5 g mangan cevheri ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile sabit bir sıcaklıkta karıştırılarak gerçekleştirilmiş daha sonra liç çözeltisi destile su ile yıkanarak filtre edilip farklı elementlerin analizi için Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) ve ICP kullanılarak verim tayini yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda; oksalik asit konsantrasyonunun, mangan ekstraksiyonunda sırası ile sıcaklık ve sülfürik asit konsantrasyonundan sonra en büyük etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda; 105 dakika liç süresinde, $85^{\circ}C$ sıcaklıkta, 0,543M H_2SO_4 konsantrasyonunda, 30,6 g/l oksalik asit kullanılarak düşük tenörlü mangan cevheri liç edilmiş ve mangan %98,4, demir %8,7, potasyum %96,4, alüminyum %36,4 verimle çözeltiye alınmıştır [48].

Ghafari-zadeh ve arkadaşlarının (2011) yapmış oldukları "*Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching*" isimli çalışmada ise; İran'daki ferromangan üreten bir tesisten alınan içerik olarak %24,64 Mn ve %6,47 Fe içeren elektrik ark fırınının tozlarının H_2SO_4 içerisinde çözmeye çalışmışlardır. Redükleyici bir liç altında elektrik ark fırını tozu

içerisinde bulunan manganın geri kazanımını için yapılan deneylerde, oksalik asit, hidrojen peroksit ve glikoz olarak 3 farklı reaktif kullanılmış, liç parametrelerinin etkisi ve ayrıca demirden manganın uzaklaştırılmasına dair deneyler yapılmıştır. Liç kademesinden önce tozlar 100 gram toza 300 ml destile su ilave edilip 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra filtre edilmiş ve pH 9 olarak ölçülmüştür. Liç kademesinde 1000 ml, 4 boyunlu bir reaktör kullanılarak liç parametrelerinin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda sülfürik asit konsantrasyonunun artışı ile demir ve manganın kazanımının arttığı, manganın liçinin doğrudan redükleyici ajanlara bağlı olmadığı tespit edilmiştir. Oksalik asit ve hidrojen peroksit miktarlarının artışında liç veriminin arttığı buna nazaran glikoz miktarının bunlara göre daha az bir etki ettiği tespit edilmiştir. Liç veriminin maksimum olduğu deney koşulları; 90 dakikalık liç süresinde ve sıcaklık 70°C katı/sıvı oranı 1/30, H₂SO₄ konsantrasyonu 2 mol/l, oksalik asit konsantrasyonu 0,31 mol/l olarak tespit edilmiştir [49].

Momade ve arkadaşlarının (1998) yapmış oldukları “*Reductive leaching of manganese oxide in aqueous methanol-sulphuric acid medium*” isimli çalışmasında ise; mangan dioksit cevherinin methanol-sülfürik asit karışımı içerisinde redükleyici liç çalışmalarında bulunmuşlar, çalışma sıcaklığı olarak düşük (30-70°C) ve yüksek (120-170°C) sıcaklık aralıklarında, 0,005-0,30M arası H₂SO₄ derişiminde, hacmen 0-50 arası methanol konsantrasyonunda çalışılmıştır. 2 saat süre ile 160°C, hacmen %40’lık methanol, 0,3M H₂SO₄ kullanılarak gerçekleştirilen liç işleminde %98 verim ile mangan kazanımı gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra %86 gibi iyi seviye sayılabilecek bir verim için ise methanol miktarı hacmen %20, H₂SO₄ derişimi 0,092M olarak belirlenip 3 saat süre ile önceye nazaran bir saat daha fazla liç işlemi yapılmıştır [50].

Veloso ve arkadaşlarının (2005) yapmış oldukları “*Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries*” isimli çalışmasında ise; bitmiş alkali pillerden mangan ve çinkonun geri kazanımını çalışmışlardır. Gerçekleştirilen çalışmalarda iki farklı liç kademesi uygulanmış ilk olarak toz haline getirilmiş pile su ile doğal liç uygulamışlar ve doğal liç sayesinde oda koşullarında potasyumdan kurtulmaya ve KOH solüsyonu üretmeye çalışmışlardır. İkinci aşamada ise mangan ve çinkonun geri kazanımı için seyreltik H₂SO₄ liçi uygulamışlardır. Yapılan tüm çalışmalarda sıcaklık, zaman,

katı/sıvı oranı, sülfürik asit ve hidrojen peroksit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkilerini incelemişler ve sonuç olarak sıcaklığın 40°C'den 55°C'ye kadar hiçbir etki yapmadığı 70°C'ye ulaşıldığında tüm çinkonun liç edilebildiği fakat manganın sadece %4,5'inin liç edilebildiği tespit edilmiştir. Daha düşük katı/sıvı oranlarında liç veriminin arttığı iyi bir verim için katı/sıvı oranının 1/30 olarak tespit edildiği, hacmen yüzde % 3'lük H₂SO₄ derişiminde ve % 2'lik H₂O₂ derişimlerinde yüzde yüze yakın metal ekstraksiyonunun elde edildiği tespit edilmiştir [51].

Li ve arkadaşlarının (2009) yapmış oldukları “*Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material*” isimli çalışmasında ise; tükenmiş batarya malzemelerinden nikel, kobalt ve manganın geri kazanımı ve saflaştırılması üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Hidroklorik asit derişiminin artmasıyla çözeltiye geçen demir dışında diğer metallerde adım adım bir artış görülmüştür. Hidrojen peroksit miktarındaki artış ile nikel ve kobalt dışında diğer metaller için çok açık bir şekilde liç eğrilerinde artış görülmüştür. Sıcaklık artışı ile demir, bakır ve manganın çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. Mangan ilk olarak MnS₂ formundayken hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu Mn₂O₃'e dönüşmüş ve asit solüsyonu içerisinde parçalanarak Mn olarak kazanımı yapılmıştır. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda optimum liç koşulları; sıcaklık 60°C, (H₂O₂)_{mol}/(MeS)_{mol} oranı 2, hidroklorik asit konsantrasyonu 6 mol/l, katı/sıvı oranı 1/8, liç süresi 120 dakika, olarak bulunmuş ve %95 liç verimiyle metallerin geri kazanımı gerçekleştirilmiştir [52].

Demir A. Yapmış olduğu “*Denizli-Tavas Mangan Cevherlerinin Asidik Liçi ve Proses Optimizasyonu*” isimli yüksek lisans tezinde; Denizli-Tavas yöresi mangan cevherlerinin hidro ve elektrometalurjik yöntemlerle işlenmesi sonucu metalik mangan üretiminin ilk basamağı olarak çözeltiye alma proses parametrelerinin optimizasyonuna çalışılmıştır. Cevhere yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda cevherin mangan içeriği %31,60'tan %38,70'e çıkarılmış bu yapılan kalsinasyon çalışmasının oda sıcaklığında yapılan deneyde liç verimini %16'lık artış ile %86'ya ulaşmıştır. Yapılan tüm optimizasyon çalışmaları sonucunda; toz miktarı 25g, toz boyutu (-0,075 mm +0,038 mm), asit konsantrasyonu 1,5M, deney sıcaklığı 60°C, liç süresi 3 saat, katı/sıvı oranı 1/20 alınarak 850 devir/dk. karıştırma hızı ile %100 verimle cevherden mangan geri kazanımı sağlanmıştır [18].

Bafghi ve arkadaşlarının (2008) yapmış oldukları “*Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal*” isimli çalışmasında ise; demir metalinin yoğun olarak bulunduğu durumlarda mangan cevherinin (%48,3 Mn, %9 SiO₂, %8,06 Fe) sülfürik asit ile liç ederek mangan metalinin geri kazanımını çalışmışlardır. Yapılan çalışmalarda sünger demirin mol oranının etkisi, sülfürik asitin mangan çözünürlüğüne etkisi, sıcaklık, sünger demirin partikül boyutunun etkisini incelemişler ve oda sıcaklığında mangan cevherinden mangan metali kazanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucu olarak; sıcaklığın 20°C’den 60°C’ye ulaşınca manganın çözünmesi 10 dakikadan 3 dakikaya kadar inmiştir. Mangan cevherinin partikül boyutunun sünger demirinin partikül boyutuna göre daha etkili bir etken olduğu tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında ve 10 dakikalık liç süresince demir metalinin MnO₂’ye oranı 0,8, sülfürik asit konsantrasyonunun MnO₂’ye oranı 3,0, demir metali ve cevherin partikül boyutu ise – 250 µm +150 µm olarak bulunmuştur [53].

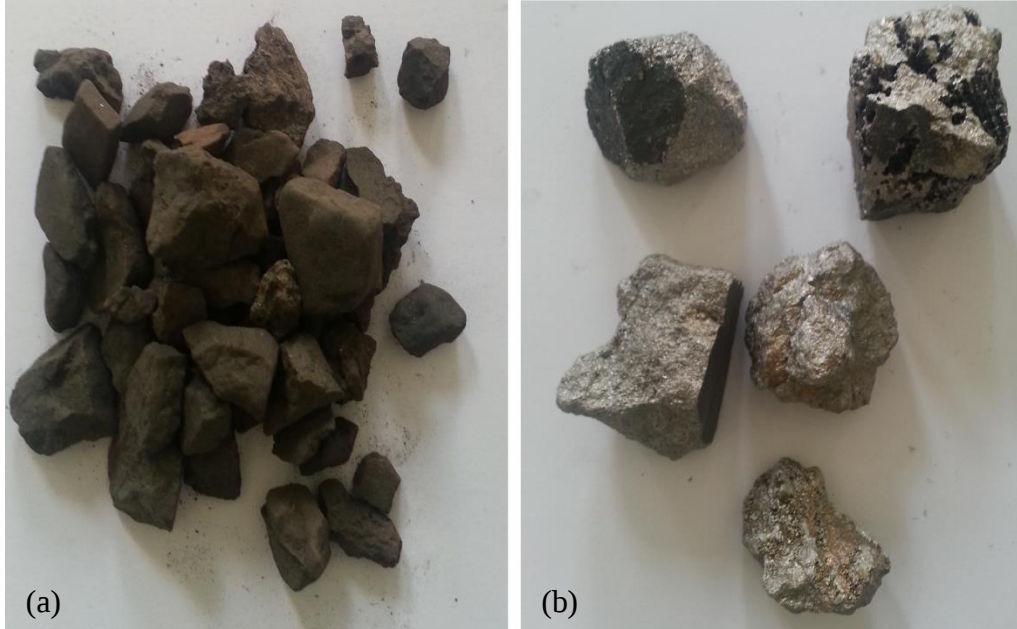
El Hazek ve arkadaşlarının (2006) yapmış oldukları “*Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H₂O₂ as reductant*” isimli çalışmasında ise; düşük tenörlü mangan cevherinin (%20,8 Fe₂O₃, %16 SiO₂, %11 MnO) hidroklorik asit ve hidrojen peroksit kullanarak manganı çözeltiye almaya çalışmışlar ve deney şartlarının optimizasyonu için yapılan çalışmalar sonucunda 60-95°C sıcaklık aralığında, katı/sıvı oranı 1/12, 2M HCl ve 0,4M H₂O₂ kullanarak %97’nin üzerinde mangan, %98 Zn, %81 Al kazanılmıştır. Fakat bu sonuçlara istinaden demir çözünürlüğü %14’ü geçmemiştir [54].

6. KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEM

Bu bölümde sırası ile bu çalışmada kullanılan farklı karbon içeriğine sahip ferromangan tozlarının tanımlanması adına yapılan karakterizasyon çalışmaları ve kullanılan deney ekipmanları anlatılacaktır. Bölüm içerisinde daha sonra deneylerde kullanılan diğer malzemeler ve cihazlar tanıtılıp manganın geri kazanılması için yürütülen deneylerin yapılışı anlatılacaktır. Son olarak ise yapılan liç kinetiği hesaplamalarından bahsedilecektir.

6.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Deney Ekipmanlar

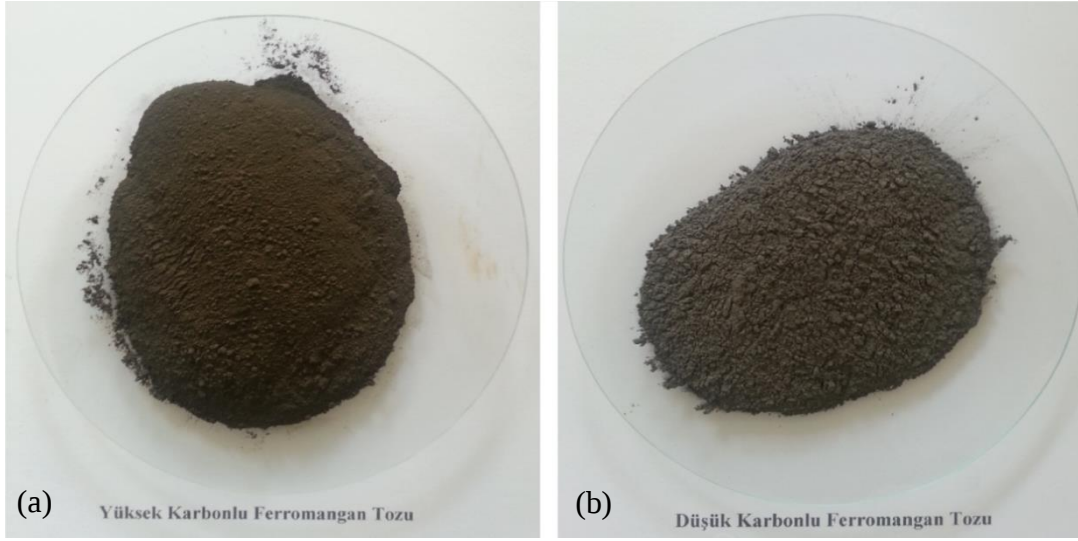
Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler yüksek ve düşük karbon içeriğine sahip ferromanganlardır. Şekil 6.1’de görüldüğü gibi iri parçalar halinde gelen bu hammaddeler, bu çalışma kapsamında ferromangan tozlarından mangan sülfat üretim olanaklarının araştırılmasında kullanılmıştır.



Şekil 6.1 : (a) Yüksek karbonlu ferromangan (b) Düşük karbonlu ferromangan.

Kullanılan bu iki tip malzemenin sahip olduğu uygun toz boyutu itibariyle çeneli veya merdaneli kırıcıda kırılmasına gerek duyulmadığı için halkalı öğütücüye konularak 3 dakika süre ile öğütme işlemi yapılarak uygun partikül boyutuna

getirilmişlerdir. Bu öğütme işleminden sonra elde edilen ferromangan tozlarından numuneler Şekil 6.2’de görülmektedir.



Şekil 6.2: Öğütme işleminden geçirilmiş; (a) yüksek karbonlu ferromangan tozu (b) düşük karbonlu ferromangan tozu.

Bu öğütme işleminden sonra tozlardan 50 şer gramlık numuneler alınarak kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için AAS cihazı ile karakterize edilmişlerdir. Tozların AAS karakterizasyonu sonucu alınan bileşimleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de görüldüğü gibidir.

Çizelge 6.1 : Yüksek karbonlu ferromanganın yaş analiz sonuçları.

Element	Mn	Fe	C	S	Al	Si	Co	Cu	Mg	Ni	Toplam
Yüzde	77,4	14,56	6,93	0,056	0,186	0,38	0,0052	0,0062	0,35	0,003	99,88

Çizelge 6.2 : Düşük karbonlu ferromanganın yaş analiz sonuçları.

Element	Mn	Fe	C	S	Al	Si	Co	Cu	Mg	Ni	Toplam
Yüzde	70,21	23,92	0,127	0,01	0,015	5,31	0,0032	0,0022	0,21	0,003	99,81

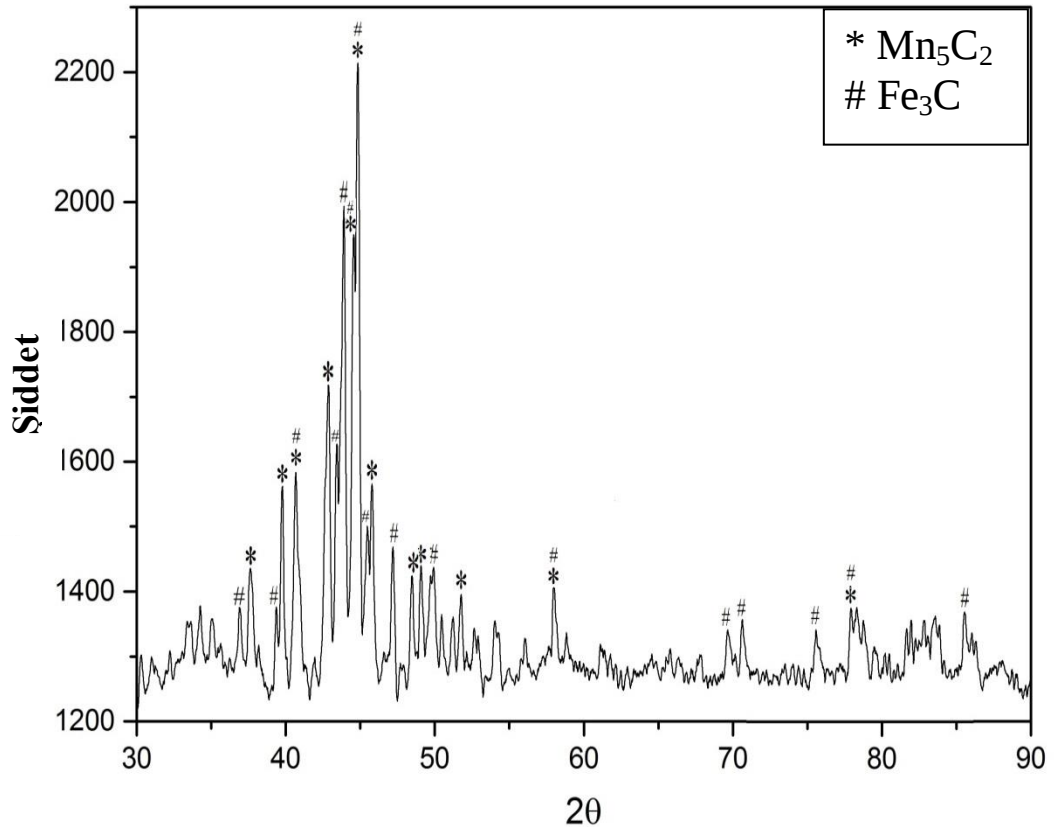
Kimyasal analiz sonuçlarına göre ferromangan tozlarının içerisinde beklenildiği gibi temel olarak yüksek oranda mangan ve onu takiben demir olduğu görülmüştür.

Ferromangan tozlarından metal geri kazanımı işlemlerinin yapılabilmesi için bileşimleri içerisinde bulunan elementlerin ya da bileşiklerin yanı sıra bunların faz yapılarının ve morfojilerinin bilinmesi gerektiğinden dolayı tozların mineralojik yapısını tanımlayabilmek amacıyla aşağıda Şekil 6.3’te görülen PANalytical markasının X’Pert Pro modeli XRD cihazı kullanılarak X-ışınları difraktometresi analizi yapılmıştır.



Şekil 6.3 : Kullanılan PANalytical marka XRD cihazı.

XRD analizinin vermiş olduğu analiz sonuçları Şekil 6.4'te verilmiştir. XRD analizi sonucunda yüksek karbonlu ferromangan tozunun içerisindeki demir ve manganın karbür fazda olduğu tespit edilmiştir.



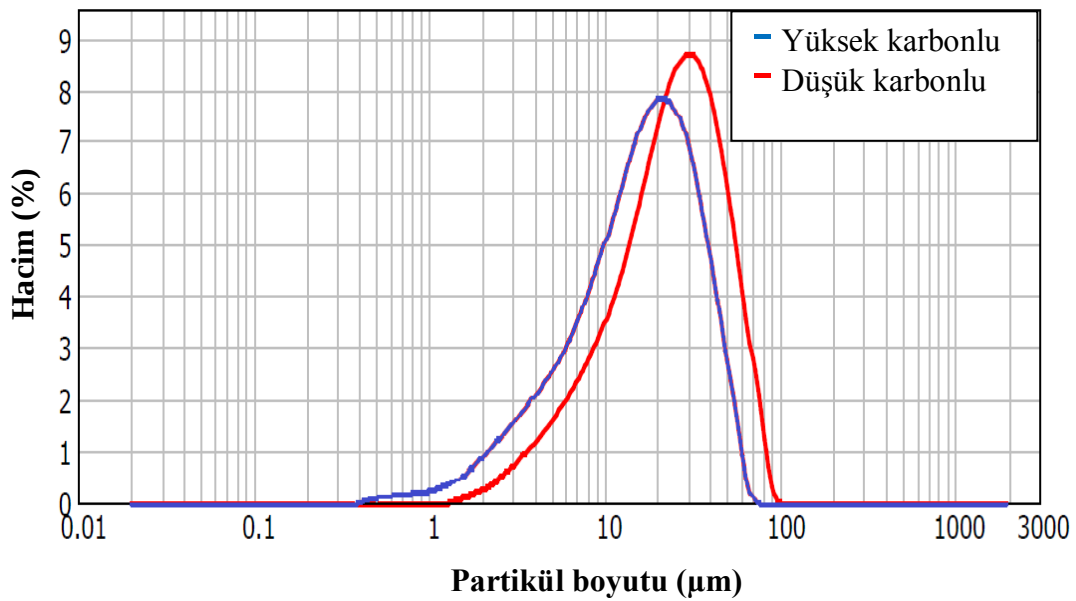
Şekil 6.4 : Yüksek karbonlu ferromanganın XRD analiz grafiği.

Öğütülen tozların tane boyut dağılımı Şekil6.5'te görülen Malvern Instruments Mastersizer 2000 lazer tane boyut ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Analiz destile su ortamında yapılmıştır. Tane boyut dağılımı analizine başlamadan önce tozlardaki topaklanmayı engellemek için Bandalin Sonorex marka ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilmişlerdir. Bütün ölçümlerde üç ölçüm alındıktan sonra ortalama tane boyut değerleri sonuç olarak alınmıştır.



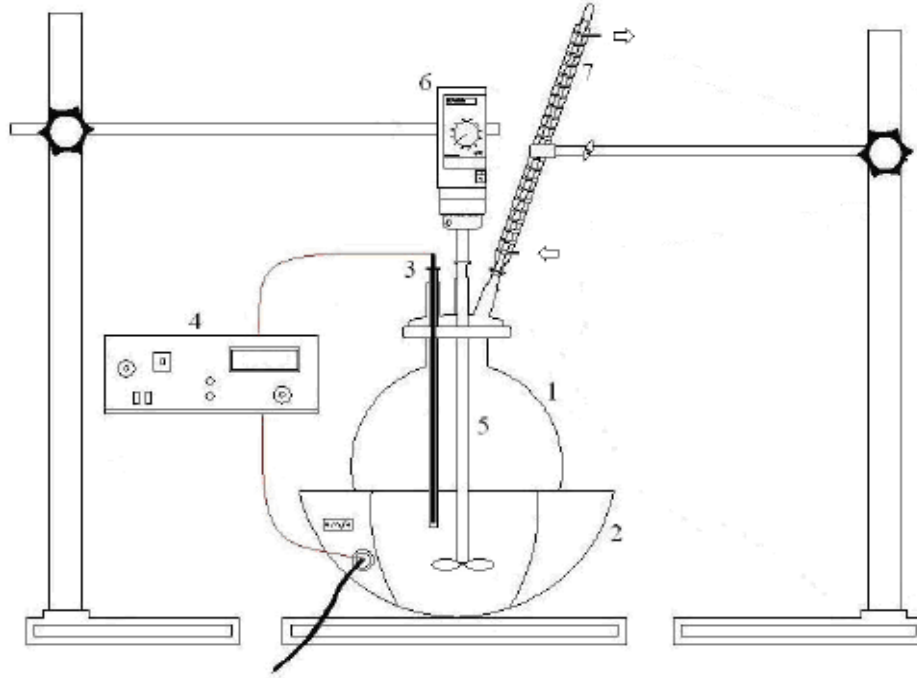
Şekil 6.5 : Toz boyut analiz cihazı.

Toz boyutu olarak ortalama yüksek karbonlu ferromanganın toz boyutu ortalama olarak 26 mikron, düşük karbonlu ferromanganın toz boyutu ise 30 mikron olarak ölçülmüştür (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 : Yüksek ve düşük karbonlu ferromangan tozlarının toz boyut analizi.

Uygulanan liç deneylerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik görünümü Şekil6.7’de görülmektedir.



Şekil 6.7: Deneysel çalışmaların yapıldığı deney düzeneğinin şematik görünümü [1- Üç boyunlu cam reaktör 2- Isıtıcı sepet 3- Kontakt termometre 4- Sıcaklık kontrol cihazı 5- Cam karıştırıcı 6- Mekanik karıştırıcı 7- Spiral yoğunlaştırıcı düzenek].

Yapılan liç deneyleri 1000 ml hacme sahip, üç boyunlu ve ısıya karşı dayanıklı cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Buharlaşma sonucunda meydana gelecek buharlaşma kayıplarını önlemek için spiral yoğunlaştırıcı, liç sıcaklığına ulaşılabilmesi ve sıcaklığın sabit tutulabilmesi için kontakt termometreli Isopad marka ısıtıcı, çözeltinin karıştırılması amacıyla Ikawerk marka Yellow line serisi deviri ayarlanabilir mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

Liç deneyinin sonunda çözeltiyi süzmek için nuçe erleni ve plastik vakum pompası kullanılmıştır. Elde edilen çözeltilerin ileride yapılacak olan çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere numunelerin stoklanmasında 500 ml hacminde plastik jojeler kullanılmış ve bütün yapılan filtrasyon işlemlerinde mavi bantlı filtre kağıdı kullanılmıştır. Ayrıca pH ölçümlerinde Merck marka pH kâğıtları kullanılmıştır.

Bunların dışında deneysel çalışmalar sırasında ve sonrasında çeşitli hacimlerdeki cam pipetler, beherler ve balon jojeler ile birlikte saat camları, su ve ethanol pisetleri gibi birçok standart cam deney ekipmanları ve yardımcı malzemeleri kullanılmıştır.

6.2 Deneylerin Yapılışı

İlk aşamada karakterizasyon analizi yapılan tozların liç davranışlarını belirlemek için bir dizi deney yürütülmüştür. Bu çalışmalar kapsamında sıcaklığın, çözelti pH değerinin ve numune alma işleminde izlenen yöntemin elimizdeki ferromangan tozlarının liç prosesi üzerindeki etkileri ve tozların bu değişkenlere bağlı olarak gösterdikleri karakteristik davranışları incelenmiştir.

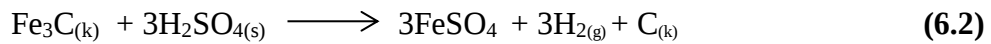
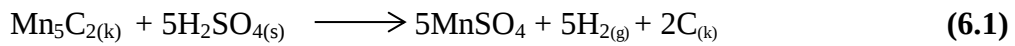
AAS’de yapılan kimyasal analiz sonucunda yüksek karbonlu ferromangan tozunun mangan içeriğinin düşük karbonlu ferromangan tozuna göre daha yüksek olduğu görülmüştür. (Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2) Buna bağlı olarak deneylere yüksek karbonlu ferromangan ile başlanılmıştır.

Ferromangan tozlarının liç işlemi süresince sergiledikleri davranışlar belirlendikten sonra deney süresinin optimizasyonu yapılmıştır. Daha sonra sırasıyla sıcaklık, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu optimizasyon işleminde ferromanganın liçi üzerine yapılan bir çalışma literatürde bulunmadığından dolayı, farklı mangan kaynaklarından (mangan cevherleri, nodülleri ve atık piller) yapılan H₂SO₄ liç deneylerinden [2,40-42,44,46,49,52] yararlanılarak Çizelge 6,3’de gösterilen parametreler belirlenmiştir.

Çizelge 6.3 : Deneylerde incelenen parametreler ve değişim aralıkları.

Deneylerdeki değişken parametreler	Değişim aralıkları
Sıcaklık	40°C-50°C-60°C-70°C
Asit konsantrasyonu	1M-1.5M-2M
Katı/sıvı oranı	1/5-1/7,5-1/10
Karıştırma hızı	500-700-900 devir/dk.
Süre	240 dakika

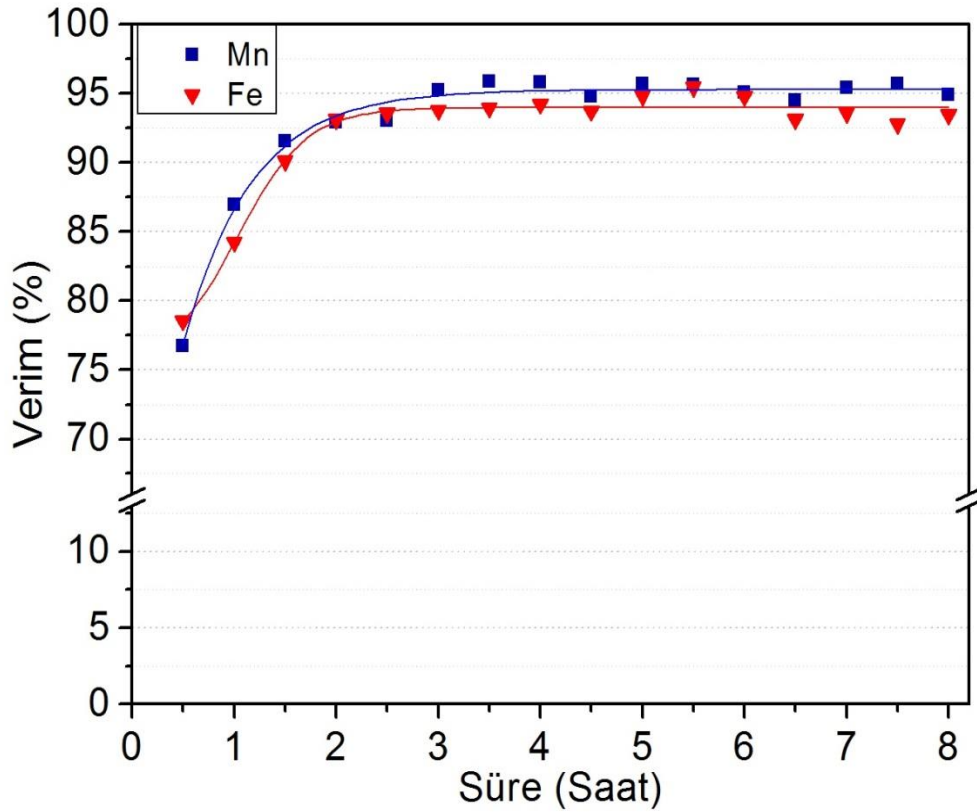
XRD analizi sonucu yapıda bulunan karbür fazlarına ait muhtemel reaksiyonlar aşağıda **Denklem 6.1** ve **Denklem 6.2**’de verilmiştir.



Daha önce yapılan literatür çalışmalarında reaktan olarak bulunan Mn₅C₂’ün su içerisinde parçalandığı, asit içerisinde ise çözündüğü belirtilmiştir. Fe₃C’ün ise su içerisinde inert davranarak çözünmediği fakat asit içerisinde parçalandığı

belirtilmiştir [55]. Ayrıca reaktan olarak bulunan H_2SO_4 'ün çözebildiği maddeler incelendiğinde demir ve manganın karbür fazlarını bünyesinde çözebildiği belirtilmiştir [56].

Deney süresinin optimizasyonu için 8 saat süre ile liç deneyleri yapılmıştır. Deney süresince sabit olarak alınan koşullar; sıcaklık $50^\circ C$, asit konsantrasyonu 1,5M, katı/sıvı oranı 1/10, karıştırma hızı ise 700 devir/dk. olarak alınmıştır. Yapılan deneyde 8 saatlik deney süresince her yarım saatte bir numune alınmıştır. Alınan numunelerin filtrasyonun ardından seyreltme işlemleri uygulanmış ve analiz edilmek üzere gönderilmiştir. Analiz işlemi sonunda çözeltiye geçen mangan ve demir sonuçları Şekil 6.8'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere liç işleminin üçüncü saatinden sonra çözeltiye geçen demir oranı ve mangan verimi maksimuma ulaşmaktadır. Bu nedenle deney süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.8 : Mangan ve demir geri kazanım veriminin zamana bağlı değişimi.

Öğütme işlemini takiben düşük toz boyutundaki yüksek karbonlu ferromangan liç deneyleri uygulanmak üzere stoklanmıştır. Tüm liç deneylerinin yapıldığı deney sistemi Şekil 6.9'da görülmektedir.



Şekil 6.9 : Deneylerin yapıldığı liç deney düzeneği.

Elde edilen tozların toz boyut analizi Malvern marka toz boyut analiz cihazı ile ölçülerek çok düşük toz boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda tozun eksik gelebilme ihtimali düşünülerek ve buna bağlı olarak hem deneylerin yarım kalmaması hem de tekrardan toz öğütüldükten sonra aynı bileşim ve homojenliğin sağlanamaması ihtimallerine karşı toz miktarı 10 kg olarak belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan H_2SO_4 çözeltisinde, hazırlanma süresince meydana gelen sıcaklık artışı sebebiyle hacimce genleşme gözlemlenmiştir. Bu hacimsel artıştan dolayı deneylerde kullanılacak çözelti deneysel çalışmadan 3 gün önce hazırlanarak oda sıcaklığındaki hacimlerine dönmesi sağlanmıştır. Bu sıcaklık değişimi sebebiyle oluşan hacimsel azalma, çözelti derişimini düzenlemek için tekrardan üzerine destile su eklenerek giderilmiştir.

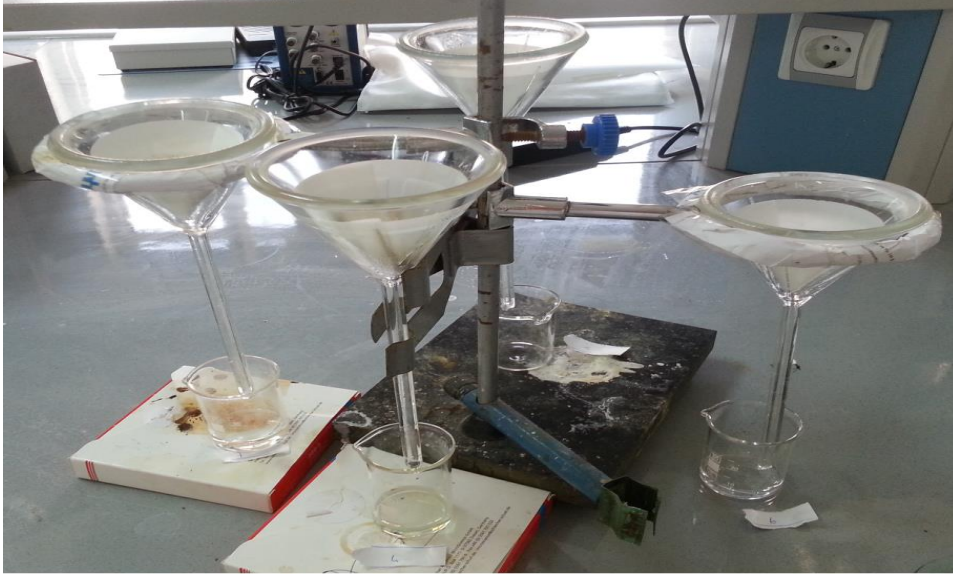
Deneyin yapılacağı gün deneye başlamadan önce ileride yaşanabilecek aksaklıkların önüne geçilmesi için numunelerin pH'larının ölçüleceği pH kâğıtları, cam reaktörden çekilecek mangan çözeltisinin filtrasyonun gerçekleştirileceği ekipmanlar ve seyreltme işleminde kullanılacak tüm pipetler ve balon jojeler gruplandırılarak bir düzen içerisinde yerleştirilmiştir.

Deney başlangıcında ilk olarak derişik asit içerisinde çözünmemesi için teflon ile kaplanmış uskurun mekanik karıştırıcıya monte işlemi gerçekleştirilmiş daha sonra da hazırlanan H_2SO_4 çözeltisi dikkatli bir biçimde cam reaktöre boşaltılmıştır. Sıcaklığı ayarlanabilir ve hassasiyeti $\pm 2^\circ C$ olan kontakt termometreli ısıtıcı, deney sıcaklığına ayarlanmış ve üç boyunlu reaktörün bir ağzına sabitlenmiştir. Reaktörün diğer ağzına ise liç araştırmaları sırasında çözelti buharlaşmasından kaynaklanabilecek çözelti kayıplarını önlemek için spiral bir yoğunlaştırıcı yerleştirilmiştir. Deneysel düzeneğin genel kontrolü yapıldıktan sonra derişik H_2SO_4 çözeltisi üzerine hassas terazi ile önceden tartımı yapıp saat camına alınmış toz yavaşça ilave edilmiştir. İlave sırasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlar sonucunda ısı artışı ve toz ilavesi ile çözelti üzerinde Şekil 6.10'da görüldüğü gibi köpürmeler gözlemlenmiştir.



Şekil 6.10 : Toz ilavesi ile köpürmelerin oluşumu.

Çözümlendirilecek tozun reaktöre aktarıldığı an başlangıç zamanı seçilerek deneyin ilk 2 saati boyunca yarım saatte bir, daha sonra çözünmenin çok yavaşladığı zaman aralığı olan ikinci saati ile deney bitiş zamanı olan dördüncü saat arası bir saat olmak üzere 10 ml numune çekilmiştir. Bu numune çekme işlemindeki bir ayrıntı olarak bahsedilecek bir konu ise, çekilen numunedeki pülp miktarı bilinmemektedir. Bundan dolayı seyreltme sırasında kullanılan 5 ml'lik filtre edilmiş numunenin miktarının değişmemesi için 10 ml olarak çekilen her numune çekme işleminden sonra filtrasyonun gerçekleşmesi için dikkatli bir biçimde Şekil 6.11'de görülen sisteme yavaşça boşaltılmış ve filtrasyonun gerçekleşmesi beklenmiştir.



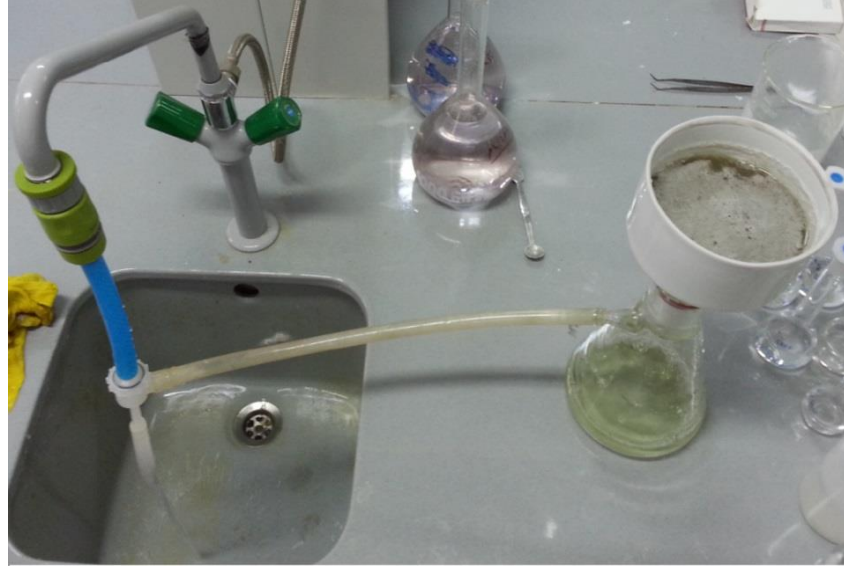
Şekil 6.11 : Numune filtrasyonun gerçekleştirildiği düzenek.

Filtre edilmiş numuneden 5 ml hacme sahip ayrı bir numune pipet ve puar kullanılarak çekilmiş ve numune alındıktan sonra beherin dibinde kalan numunenin pH'ı Merck kalite pH kâğıtları kullanılarak ölçülüp bilgiler kayıt altına alınmıştır. Seyreltme işlemleri AAS cihazının hassasiyeti göz önüne alınarak istenilen seyreltme derecesine göre demir ve mangan için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Seyreltme işlemi sonunda yükselen pH değerleri, demirin sulu ortamlarda çözünme pH değeri olan ikinin altına indirilmesi için seyreltilmiş çözeltinin bulunduğu balon jojenin sınırı aşılmamak kaydı ile Merck firması tarafından üretilmiş % 98'lik sülfürik asitten (H_2SO_4) birkaç damla damlatılarak pH değeri tekrardan ikinin altına çekilmiş ve analiz edilmiştir.

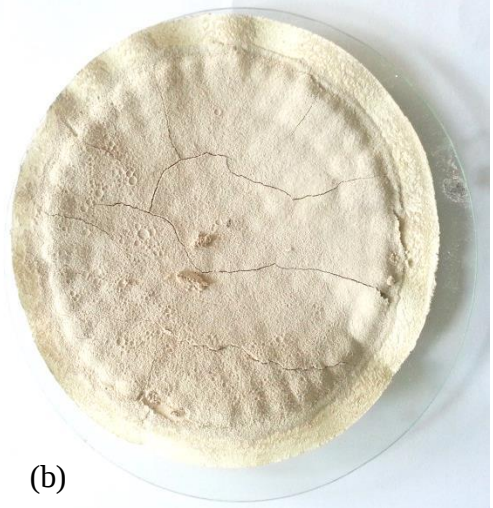
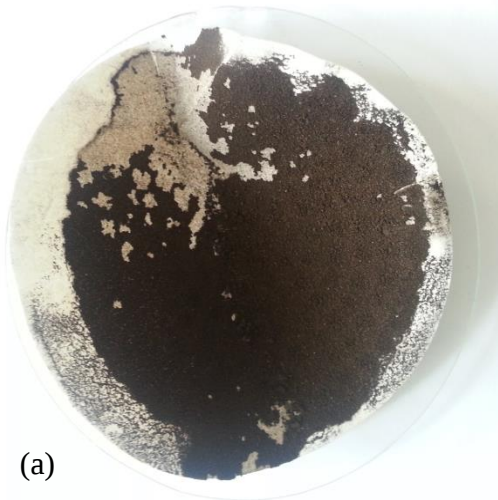
Her deneyde 4 saat süre ile çözümlendirilen iki farklı karbon içeriğine sahip ferromangan tozları deney düzeneğinin tamamen sökölüp temizlenmek üzere taşınmıştır. Katı/sıvı ayırımı işleminin uygulanması için nuçe üzerine dikkatli bir biçimde yerleştirilen mavi bantlı filtre kâğıdı destile su ile yıkandıktan sonra Şekil 6.12'de görüldüğü gibi nuçe erlenine vakum pompası bağlanarak filtrasyon gerçekleştirilmiştir.

Burada önemli olan diğer bir konu ise filtrasyonun hızlı bir biçimde sağlanması için çözeltinin tamamı nuçe erlenine boşaltılmamış, çözelti parça parça boşaltılarak kademe kademe artık liç keki filtre kâğıtlarında toplanmış daha sonra da en son elde edilen çözelti tekrardan bir kez daha dikkatli ve hızlı bir biçimde filtre edilmiştir.



Şekil 6.13 : Nuçe erleni ve vakum pompası kullanılarak yapılan filtrasyon işlemi.

Süzülen zengin çözelti destile su ile tekrardan 500 ml hacmine tamamlanarak plastik kaplar içerisinde düzenli bir biçimde stoklanmıştır. Filtre kâğıdında kalan liç kekleri ise 105°C sıcaklığındaki etüvde bir gün kurutulmak üzere bekletildikten sonra Şekil 6.13’de görüldüğü gibi kurumuş bir halde etüvden alınmıştır.

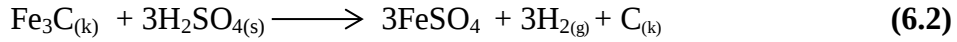
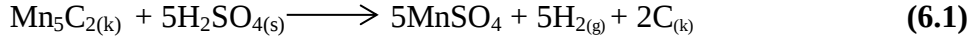


Şekil 6.12 : Etüvden alınan numuneler; (a) Yüksek karbonlu ferromangan liç keki
(b) Düşük karbonlu ferromangan liç keki.

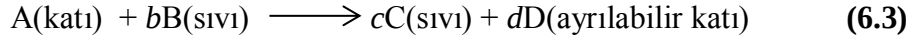
Yüksek karbonlu ve düşük karbonlu ferromangan ile yapılan liç deneyleri sonunda meydana gelen ağırlık kayıpları hesaplanıp not edilmiştir. Son olarak numune poşetine dikkatli bir biçimde aktarılıp tüm değişken deney parametreleri üzerine yazılarak saklanmış böylelikle deneyler sonucunda karşılaşılabilecek yanlış ölçüm, veri kaybı gibi problemlerin yaşanması durumunda numune bulundurulmuştur.

6.3 Liç Kinetiğinin İncelenmesi

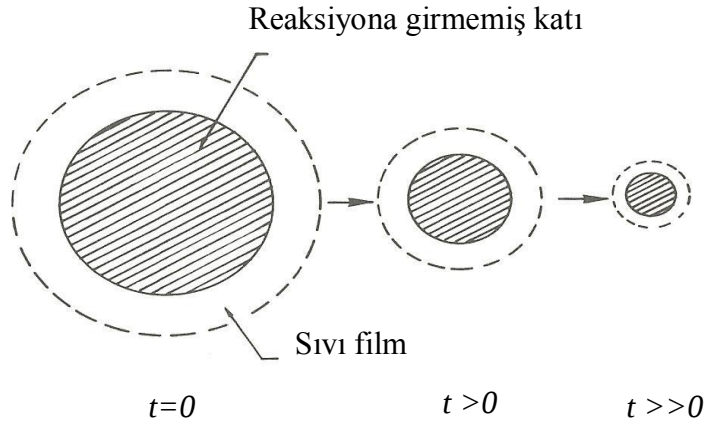
Yapısında demir ve mangany karbür olarak bulunduran ferromangan H_2SO_4 ile liç yapılmak isteniyorsa bunun için kavurma işlemine gerek yoktur. Mangany karbür H_2SO_4 ile reaksiyona girer ve mangany $MnSO_4$ olarak çözeltiye geçer yapıdaki demir ise $FeSO_4$ olarak bünyeye geçer. Bu tanımlama sonucu muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilen **Denklem 6.1** ve **Denklem 6.2**'deki gibi olmaktadır.



Denklem 6.3'te belirtilen reaksiyon örneğindeki gibi bir sıvı ve bir katının fazın reaksiyona girmesi sonucu ürünler kısmında genellikle bir sıvı faz ve ayrılabilir bir katı fazının oluşmasına heterojen reaksiyon denilmektedir.



Heterojen reaksiyonlar ara yüzeyde meydana geldiğinden dolayı reaksiyona giren katının ara yüzeyi ne kadar geniş olursa reaksiyonun gelişimi buna bağlı olarak hızlı olacaktır. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler eğer tozu çevreleyen fazda çözünüyorsa buna bağlı olarak yüzey alanı daha da küçülecektir. Bu tanımlanan bilgiler doğrultusunda reaksiyon yüzeyinin zamana bağlı değişimi Şekil 6.14'te verilmiştir.



Şekil 6.14 : Sıvı bir reaktan ile çevrelenmiş bir katının büzülen çekirdek modeline göre şematik görünümü [57].

Heterojen olarak meydana gelen reaksiyonlarda öncelikle reaktanlar difüzyon ile arayüzeye taşınır ve kimyasal reaksiyonlar meydana gelir (reaktanların adsorpsiyonu, oluşan kimyasal reaksiyonlar ve reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu) ve son olarakda oluşan reaksiyon ürünlerinin ara yüzeyden ana sıvı faza taşınması şeklinde sonlanır.

Heterojen olarak meydana gelen bu reaksiyon modelinde reaksiyonun kontrolünü kimyasal reaksiyon veya difüzyon sağlayacaktır. Oluşan reaksiyonların kimyasal veya difüzyon kontrollü olması durumunda farklı kinetik eşitlikler kullanılarak bunlar görülebilir.

Meydana gelen reaksiyonlar kimyasal kontrollü olması durumunda **Denklem 6.4**'ten yararlanılacaktır.

$$k.t = [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad \begin{array}{l} k = \text{Görünür hız sabiti} \\ t = \text{Reaksiyon süresi (dakika)} \\ X = \text{kati taneciğin reaksiyona giren kesri} \end{array} \quad (6.4)$$

Bu eşitlikte $[1 - (1 - X)^{1/3}]$ ile reaksiyon süresinin (t) ilişkisi lineer şekilde gidecek ve bu oluşturulan eğrinin eğimi ile de hız sabiti hesaplamak mümkün olacaktır.

Değişen sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda değişken kullanılarak (kati taneciğin kesri) çizilen $[1 - (1 - X)^{1/3}] - t$ grafiğinin eğiminden hız sabitleri elde edilecektir (**Denklem 6.4**). Elde edilen hız sabitleri Arrhenius eşitliği kullanılarak;

$$k = A.e^{-E_a/RT} \quad (6.5)$$

Burada A frekans faktörü, E_a Aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R gaz sabiti (Joule/mol⁻¹·K⁻¹) ve T (K) ise sıcaklık'tır.

Denklem 6.5'te her iki tarafın ln'i alındığında aşağıda **Denklem 6.6**'da verilen denklem elde edilmektedir.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (6.6)$$

buradan elde edilen hız sabitleri belirlendikten sonra bu değerler Arrhenius denkleminde uyarlandığında $\ln K - 1/T$ grafiği çizilir. Bu grafikte oluşturulan eğrinin eğimi aktivasyon enerjisinin gaz sabitine oranının negatifine ($-E_a/R$) eşittir.

Reaksiyonun difüzyon kontrollü olması halinde **Denklem 6.7-Denklem 6.9**'da verilen 3 farklı (Valensi eşitliği, Crank-Ginstling ve Brounshtein eşitliği, Jander eşitliği) geliştirilmiş kinetik eşitlik vardır. Bu eşitlikler yardımıyla "k" hesaplanabilir.

$$k.t = [1 - (1 - X)^{1/3}]^2 \quad (\text{Jander eşitliği})(6.7)$$

$$k.t = \left[1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3}\right] \quad (\text{Crank - Ginstling ve Brounshtein})(6.8)$$

$$k.t = [1 + (z - 1)X]^{2/3} + [(z - 1)1 - X^{\frac{2}{3}}] \quad (\text{Valensi eşitliği})(6.8)$$

Genellikle aktivasyon enerjisi difüzyon kontrollü proseslerde 0-8 kcal/mol'dür. 10 kcal/mol'den büyük bulunan sonuçlar ise genellikle kimyasal kontrollü olan proses olduğunu işaret etmektedir [57].

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Yapılan ön deneysel çalışmalarda tozun karakteristiğini belirlemek, belirlenen bu karakteristiklerden yararlanarak deneyler esnasında hataları minimize etmek için gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda;

Her iki ferromangan tozununda (Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2) ilavesiyle ekzotermik olarak gerçekleşen reaksiyonlar sonucu sistemin sıcaklığı deneyin yapılacağı sıcaklığın üzerine çıktığı gözlemlenmiştir. İlk numune çekiminde (30 dk) sıcaklığın deney sıcaklığına düştüğü böylelikle literatür incelemesi sonucu belirlenen deneyin yapılacağı sıcaklık aralıklarının bu toz için uygulanabilirliği görülmüştür.

Deneylerin sonunda yapılan seyreltmeler sonucu yükselen pH değerlerinden dolayı demir ve mangan minerallerinin pH'a bağlı değişen çökme karakteristiklerinin literatürde belirtilen pH değerleri ile ilişkisi incelenmiş ve alınan numunelerde sülfatlı ortamda bulunan demir ve mangan iyonlarından demirin pH değerinin yükselmesiyle ($\text{pH} > 2$) oksitlenerek çöktüğü gözlemlenmiştir. Bu durumda analiz işlemi için stoklanan numunelerde pH değerinin ikinin altında olacak şekilde dengelenmesi gerektiği görülmüştür.

Numunenin reaktör içerisindeki partikül dağılımının deney sonuçları üzerindeki olası etkileri, puar ve pipet yardımıyla reaktörün taban, orta ve üst noktalarından yapılan numune çekme işlemleri ile incelendi. Reaktörün üç noktasından numune alma işlemlerini kapsayan deneyler sonucunda ortasından numune çekildiğinde çamur gelme oranı azalmakta olduğu ve böylelikle daha verimli bir numune alma işleminin gerçekleştirildiği görülmüştür.

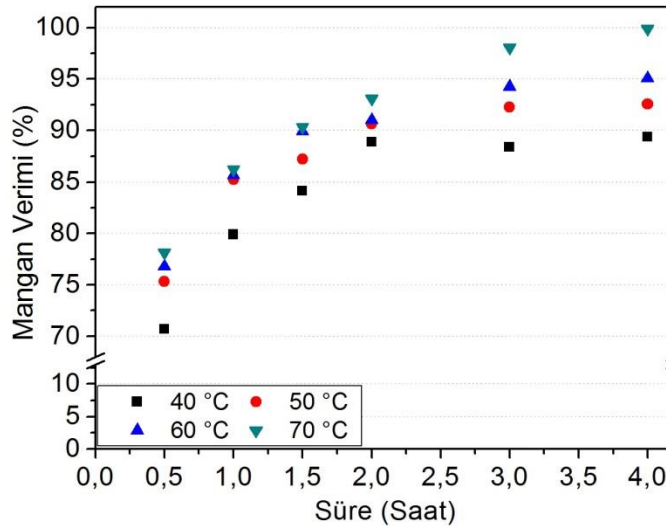
7.1 Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi

Ortalama tane boyutu $26 \mu\text{m}$ olan yüksek karbonlu ferromangan tozu 4 saat liç süresince, asit konsantrasyonu 1,5 M, katı/sıvı oranı 1/10, karıştırma hızı 700 devir/dk. olacak şekilde belirlenerek 40°C , 50°C , 60°C ve 70°C sıcaklıklarda liç işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçlarına göre sıcaklığın liç verimine etkisi Çizelge 7.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 : Sıcaklığın liç verimine etkisi.

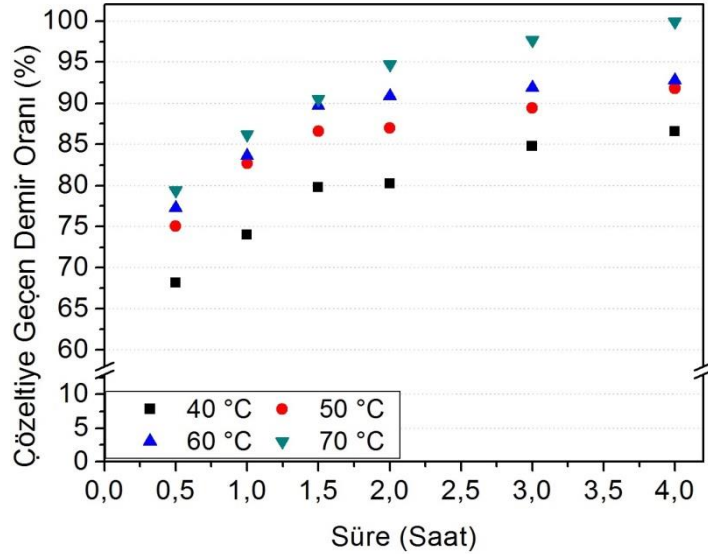
Süre (saat)	Çözeltiliye geçen % Mn				Çözeltiliye geçen % Fe			
	40°C	50°C	60°C	70°C	40°C	50°C	60°C	70°C
0,5	70,69	75,34	76,79	78,13	68,13	75,02	77,28	79,39
1	79,89	85,27	85,68	86,24	74,01	82,69	83,59	86,2
1,5	84,13	87,23	89,92	90,33	79,75	86,62	89,75	90,52
2	88,88	90,64	91	93,12	80,21	86,97	90,87	94,72
3	88,37	92,29	94,26	98,06	84,75	89,45	91,89	97,66
4	89,4	92,6	95,09	99,89	86,59	91,84	92,8	99,93

Çizelge 7.1'deki verileri grafiğe döktüğümüz zaman Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'deki grafikler elde edilmektedir. Bu grafiklerde görüldüğü üzere sıcaklığın artışı ile reaksiyon hızı ve liç veriminde önemli derecede bir artış gözlemlenmiş mangan ve demir çözünmesi ilk dakikalarda çok hızlı bir şekilde gerçekleşirken daha sonra yavaş bir artış göstermektedir. Şekil 7,1'de görüldüğü üzere 40°C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda mangan liç verimi %89,4'iken sıcaklığın 70°C'ye çıkartılmasıyla sadece 1 saat içerisinde %86,24 liç verimi elde edilmiştir.



Şekil 7.1 : Farklı sıcaklık değerlerinde mangan veriminin zamana bağlı değişimi.

Çözeltiliye geçen demir miktarı için ise şekil 7.2'ye bakılırsa 40°C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda %86,59 iken sıcaklığın 70°C'ye çıkartılmasıyla bir saat içerisinde %86,2 liç verimi elde edilmiştir.



Şekil 7.2: Farklı sıcaklık değerlerinde çözeltiye geçen demir oranının zamana bağlı değişimi.

7.2 Asit Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi

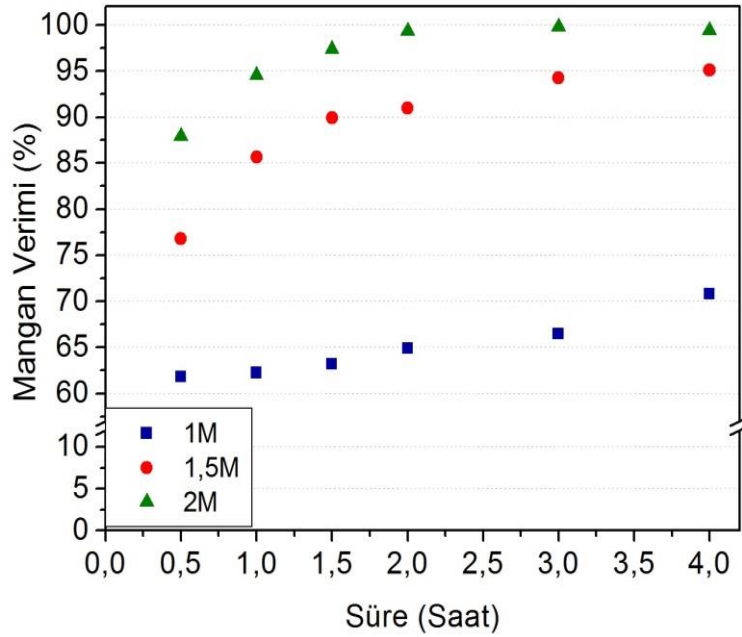
Asit konsantrasyonunun optimizasyonu için gerçekleştirilen deneylerde yüksek karbonlu ferromangan tozu liç işlemi boyunca, deney sıcaklığı 60°C, katı/sıvı oranı 1/10, karıştırma hızı 700 devir/dk. olacak şekilde belirlenerek 1M, 1,5M ve 2M H₂SO₄ konsantrasyonlarında liç işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçlarına göre asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi Çizelge 7.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2 : Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi.

Süre (saat)	Çözeltiye geçen % Mn			Çözeltiye geçen % Fe		
	1M	1,5M	2M	1M	1,5M	2M
0,5	61,8	76,79	87,95	60,43	77,28	88,46
1	62,22	85,68	94,57	53,79	83,59	94,56
1,5	63,15	89,92	97,39	49,53	89,75	96,75
2	64,9	91	99,32	41,51	90,87	98,87
3	66,45	94,26	99,84	36,04	91,89	99,56
4	70,8	95,09	99,39	27,11	92,8	99,91

Çizelge 7.2’deki verileri grafiğe döktüğümüz zaman Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’deki grafikler elde edilmektedir. Şekil 7.3’teki grafiğe bakıldığında asit konsantrasyonunun artışı ile çözeltiye geçen mangan yüzdesi artmaktadır. Reaksiyon

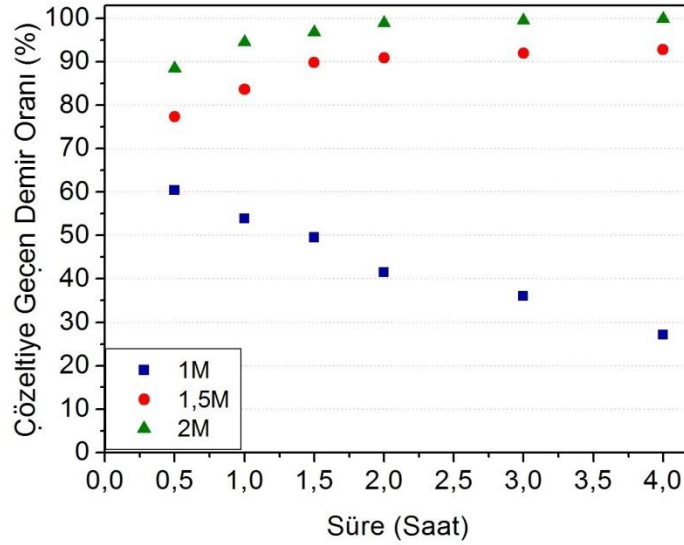
hızı ise deneyin başlangıcından ikinci saate kadar hızlı bir artış gerçekleştirmekte daha sonra ise yavaş bir artış göstererek ilerlediği görülmektedir.



Şekil 7.3: Farklı asit konsantrasyonu değerlerinde mangan veriminin zamana bağlı değişimi.

1M'lık sülfürik asit derişimi ile yapılan optimizasyon deneyinin sonunda elde edilen %70,8 oranındaki mangan liç verimi diğer liç verimlerine kıyasla oldukça düşük seviyelerde kalmıştır ve kullanılan asitin konsantrasyonunun eklenen katı madde miktarını 1M için tamamen çözemediği, H_2SO_4 konsantrasyonunun 1,5M'a çıkarılmasıyla birlikte sadece yarım saatlik liç süresi sonunda mangan % 76,79 liç verimi olarak elde edilmiştir. Buna benzer bir şekilde 1,5M ile yapılan deneysel çalışmanın sonundaki verim, 2M ile yapılan deneysel çalışmanın bir saati sonunda yaklaşık olarak elde edilmiştir. Ayrıca H_2SO_4 konsantrasyonunun 1,5M'dan 2M'a çıkarılması durumunda mangan verimi sadece %4,30 artarak %95,09'dan %99,39'a yükselmiştir.

Şekil 7.4'e bakılacak olursa H_2SO_4 konsantrasyonunun 1,5M alınması durumunda %92,8 demir liç verimi elde edilmekte, fakat H_2SO_4 konsantrasyonunun 2M olması durumunda demir liç verimi %99,39 olmaktadır. Liç işlemleri sonrasında uygulanacak olan çözeltiden demir giderme proseslerinde çözelti içerisindeki demirin az olması istenilmektedir. Bundan dolayı H_2SO_4 konsantrasyonunun 1,5M olarak alınması durumunda demir oranı daha düşük fakat manganca zengin bir çözelti elde edilecektir.



Şekil 7.4: Farklı asit konsantrasyonu değerlerinde çözeltiye geçen demir oranının zamana bağlı değişimi.

1M alınması durumunda ise çözeltiye geçen demir miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum için Çizelge 7.3'e bakıldığında nedeni görülebilmektedir. Deney süresince her alınan numune başına ölçülen pH değerleri 1,5M ve 2M'lık asit konsantrasyonlarında pH değeri 1,5 civarındadır. Fakat 1M asit konsantrasyonunda deney süresince pH değeri 4,5 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerinde çözelti demirin sulu çözeltilerden kazanımındaki demirin çökme pH değeri olan ikinin üzerinde bulunduğundan dolayı zamanla çökmekte ve buna bağlı olarakta çözeltiye geçen demir miktarı zamanla azalmaktadır.

Çizelge 7.3 : Asit konsantrasyonunun değişiminin pH değişimine etkisi.

Süre (saat)	Ölçülen pH değerleri		
	1M	1,5M	2M
0,5	4,5	1	0,5-1
1	4,5	1	1
1,5	4,5	1	1
2	4,5	1-1,5	1
3	4,5	1,5	1,5
4	4,5	1,5	1,5

7.3 Katı/Sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi

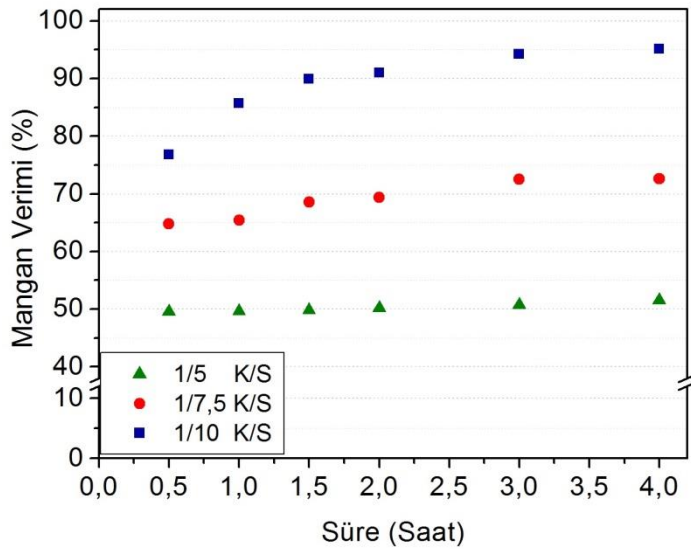
Katı/sıvı oranının optimizasyonu için gerçekleştirilen deneylerde yüksek karbonlu ferromangan tozu 4 saat süre olarak belirlenen liç işlemi boyunca, asit konsantrasyonu 1,5 M, deney sıcaklığı 60°C, karıştırma hızı 700 devir/dk. olacak

şekilde belirlenerek 1/5, 1/7,5 ve 1/10 katı/sıvı oranlarında liç işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçlarına göre katı/sıvı oranının liç verimine etkisi Çizelge 7.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.4 : Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi

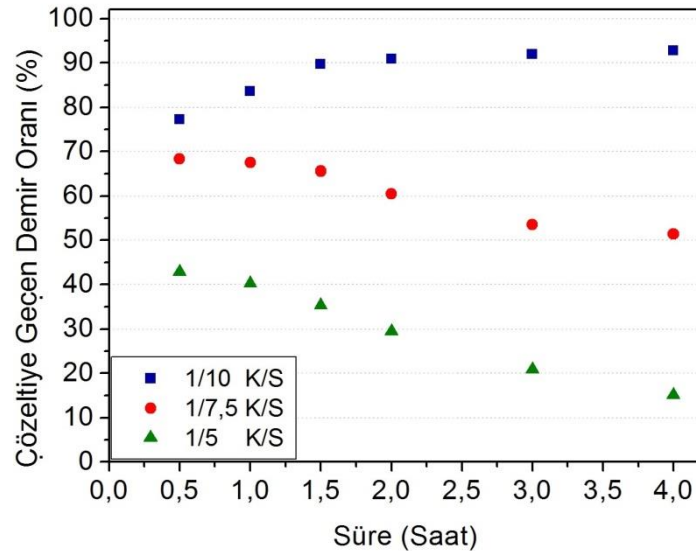
Süre (saat)	Çözeltiliye geçen % Mn			Çözeltiliye geçen % Fe		
	1/5	1/7,5	1/10	1/5	1/7,5	1/10
0,5	49,48	64,76	76,79	42,89	68,32	77,28
1	49,58	65,38	85,68	40,27	67,5	83,59
1,5	49,79	68,6	89,92	35,35	65,56	89,75
2	50,15	69,34	91	29,47	60,45	90,87
3	50,74	72,51	94,26	20,83	53,46	91,89
4	51,55	72,63	95,09	15,08	51,4	92,8

Çizelge 7.4'teki verileri grafik haline getirdiğimiz zaman Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'teki grafikler elde edilmektedir. Şekil 7.5'teki grafiğe bakıldığında katı/sıvı oranının azalması ile çözeltiliye geçen mangan yüzdesi ve reaksiyon hızı belirgin bir şekilde artmaktadır. Katı/sıvı oranı 1/5 uygulanarak 4 saat deney süresi sonunda elde edilen % 51,55 oranındaki mangan liç verimi, katı/sıvı oranının 1/10'a düşürülmesiyle sadece yarım saat sonunda, % 76,79 mangan liç verimi olarak elde edilmiştir.



Şekil 7.5 : Farklı katı/sıvı oranlarında mangan veriminin zamana bağlı değişimi.

Şekil 7.6'ya bakılacak olursa katı/sıvı oranının düşürülmesiyle yani katı sıvı oranının 1/5 veya 1/7,5'tan 1/10'a geçilmesi durumunda çözeltiliye geçen demir miktarı azalan eğriden artan bir eğriye geçmektedir.



Şekil 7.6: Farklı katı/sıvı oranlarında çözültiye geçen demir oranının zamana bağlı değişimi.

Asit konsantrasyonunu değişiminde bahsedildiği gibi burada da Çizelge 7.5'e bakıldığında deney süresince her numune başına ölçülen pH değerleri katı/sıvı oranları 1/5 ve 1/7,5 olan deneylerde 4,5 olarak ölçülmüş ve bu pH değeri demirin sulu çözeltilerden kazanımındaki demirin oksitlenip çökme pH değerinin üzerinde bulunmaktadır. Buna bağlı olarak da çözültiye geçen demir miktarı zamanla azalmaktadır.

Çizelge 7.5 : Katı/sıvı oranının pH değişimine etkisi

Süre (saat)	Ölçülen pH değerleri		
	1/5	1/7,5	1/10
0,5	4,5	4,5	0,5-1
1	4,5	4,5	1
1,5	4,5	4,5	1
2	4,5	4,5	1
3	4,5	4,5	1,5
4	4,5	4,5	1,5

7.4 Karıştırma Hızının Liç Verimine Etkisi

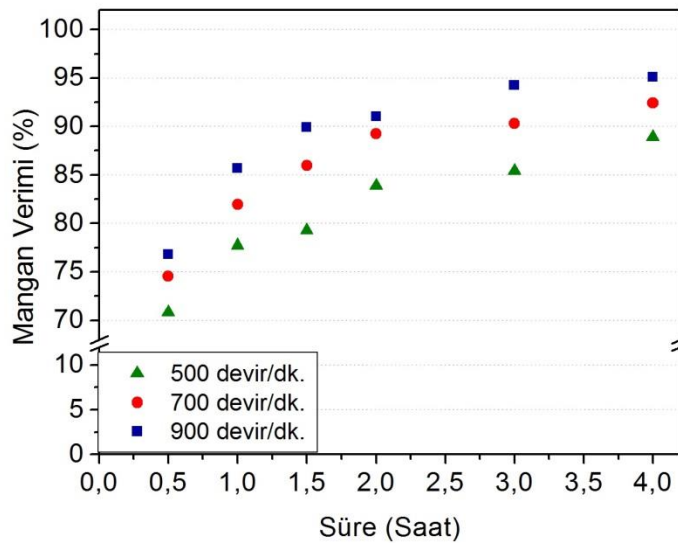
Karıştırma hızının optimizasyonu için gerçekleştirilen deneylerde yüksek karbonlu ferromangan tozu liç işlemi boyunca, deney sıcaklığı 60°C, Katı/sıvı oranı 1/10, asit

konsantrasyonu 1,5M olacak şekilde belirlenerek 500, 700 ve 900 devir/dk. karıştırma hızlarında liç işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçlarına göre karıştırma hızlarının liç verimine etkisi Çizelge 7.6’da gösterilmiştir.

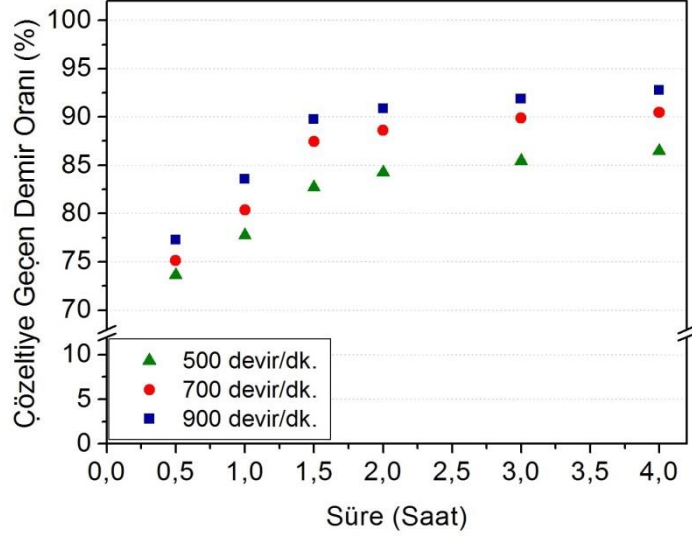
Çizelge 7.6 : Karıştırma hızının liç verimine etkisi

Süre (saat)	Çözeltiliye geçen % Mn			Çözeltiliye geçen % Fe		
	500	700	900	500	700	900
0,5	70,8	74,56	76,79	73,62	75,14	77,28
1	77,72	81,96	85,68	77,74	80,35	83,59
1,5	79,27	85,98	89,92	82,71	87,42	89,75
2	83,88	89,27	91	84,26	88,6	90,87
3	85,41	90,32	94,26	85,43	89,91	91,89
4	88,88	92,45	95,09	86,46	90,47	92,8

Çizelge 7.6’daki veriler grafiğe yerleştirildiğinde Şekil 7.7 ve Şekil 7.8’deki grafikler elde edilmektedir. Bu grafikte görüldüğü üzere karıştırma hızının artırılmasına bağlı olarak mangan ve demirin çözeltiliye geçmesi hızlanmakta ve deneyin ilk 1,5 saatinde çok hızlı bir şekilde artış sergilerken daha sonra yavaş bir artış sergilemektedir. 500 devir/dk karıştırma hızı ile yapılan deney sonucunda çözeltiliye %88,88 oranında mangan geçerken karıştırma hızının 900 devir/dk.’ya çıkarılması ile yüzdesel olarak %6,21’lik bir artış göstererek mangan liç verimi %95,09’a yükselmiştir. Aynı koşullarda demir için ise bu değer %5,34’tür.



Şekil 7.7 : Farklı karıştırma hızlarında mangan veriminin zamana bağlı değişimi.



Şekil 7.8: Farklı Karıştırma hızlarında çözeltiye geçen demir oranının zamana göre değişimi.

500 devir/dk. karıştırma hızında gerçekleştirilen deney sonunda elde edilen mangan liç verimi %88,88 dir ve bu verim 900 devir/dk. karıştırma hızında yapılan deneyin yaklaşık olarak 1,5 saatlik periyodunda elde edilebilmektedir. Benzer şartlar demirin liç verimi için de geçerlidir fakat demirin liç verimi 500 devir/dk. karıştırma hızı ile gerçekleştirilen deneyde %86,46 iken karıştırma hızı 700 devir/dk.'ya getirildiğinde yaklaşık olarak aynı şartlar ile kazanılmaktadır.

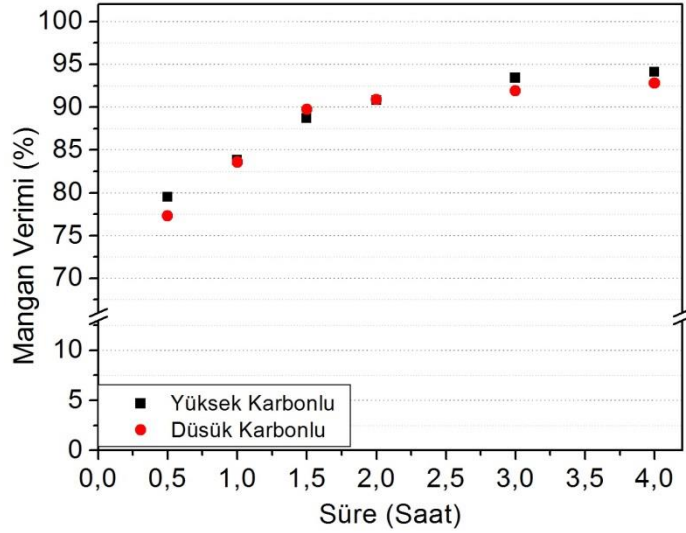
7.5 Optimum Koşulların Düşük Karbonlu Ferromangan Tozuna Uygulanması

Yüksek karbonlu ferromangan tozu için belirlenen optimum koşullar düşük karbonlu ferromangan tozuna uygulanmış ve elde edilen verimler Çizelge 7.7'de verilmiştir.

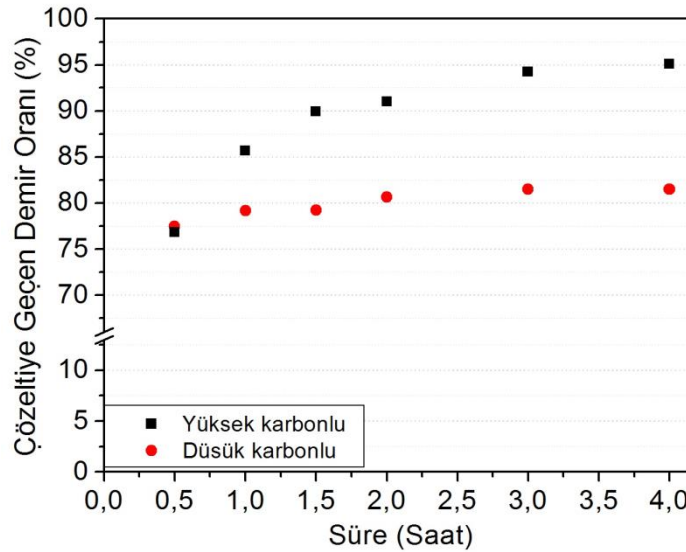
Çizelge 7.7 : Düşük karbonlu ferromanganın optimum koşullardaki liç verimi.

Süre (saat)	Çözeltiye geçen % Mn		Çözeltiye geçen % Fe	
	<i>Yüksek Karbonlu</i>	<i>Düşük karbonlu</i>	<i>Yüksek Karbonlu</i>	<i>Düşük karbonlu</i>
0,5	76,79	79,49	77,28	77,44
1	85,68	83,78	83,59	79,16
1,5	89,92	88,68	89,75	79,23
2	91	90,8	90,87	80,66
3	94,26	93,42	91,89	81,48
4	95,09	94,11	92,8	81,5

Çizelge 7.7'deki verileri grafik haline getirdiğimiz zaman Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'daki grafikler elde edilmektedir. Şekil 7.9'daki grafik incelendiği zaman yüksek karbonlu ve düşük karbonlu ferromanganın liçi sonucunda mangan verimlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 7.9: Farklı karbon oranlarındaki ferromangan tozlarında mangan veriminin zamana bağlı değişimi.



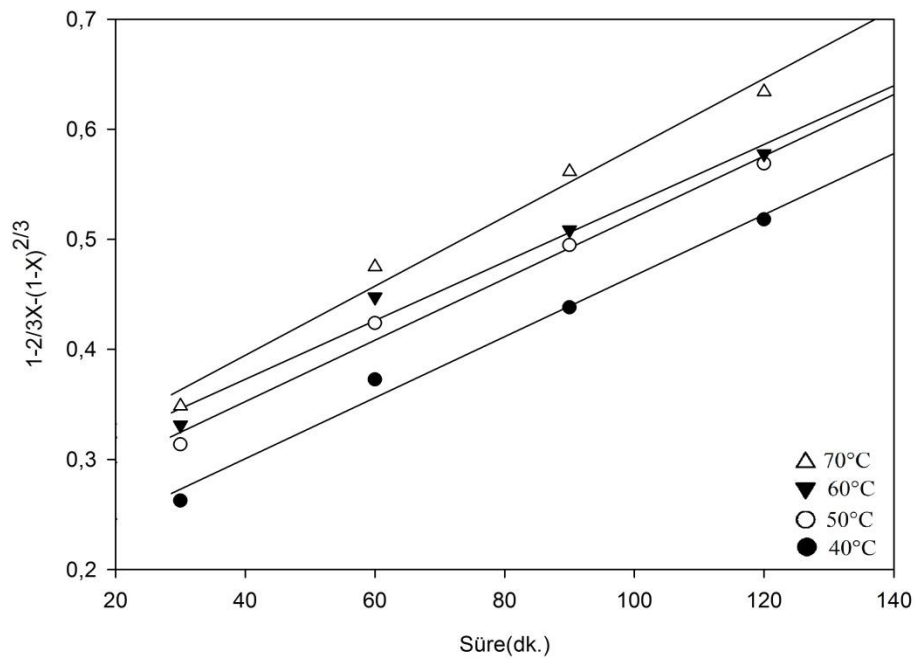
Şekil 7.10: Farklı karbon oranlarındaki ferromangan tozlarından çözeltiye geçen demir oranının zamana bağlı değişimi.

Şekil 7.10 irdelendiği zaman ise yüksek karbonlu ferromangan tozunun liçi sonucunda elde edilen demir çözeltiye geçme oranı düşük karbonlu ferromanganın liçi ile elde edilen demir çözeltiye geçme oranına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni AAS sonuçlarından görüldüğü üzere (Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2) düşük karbonlu ferromangan tozu içerisindeki demir miktarının yüksek

karbonlu toza kıyasla daha yüksek olması ile açıklanabilir. Düşük karbonlu ferromangana uygulanan optimum koşullar sonucunda yüksek karbonlu ferromangana göre daha fazla demirin çözeltiye geçtiği görülmektedir. Yapılan verim hesabı sonucunda yüksek karbonlu ferromangan hammaddesi içerisindeki demir miktarı, düşük karbonlu ferromangana kıyasla yaklaşık olarak yüzde 64 oranında daha az olduğundan dolayı yüksek karbonlu ferromangandan demir geri kazanım verimi, düşük karbonlu ferromangana göre daha yüksek olmaktadır.

7.6 Liç Kinetiği

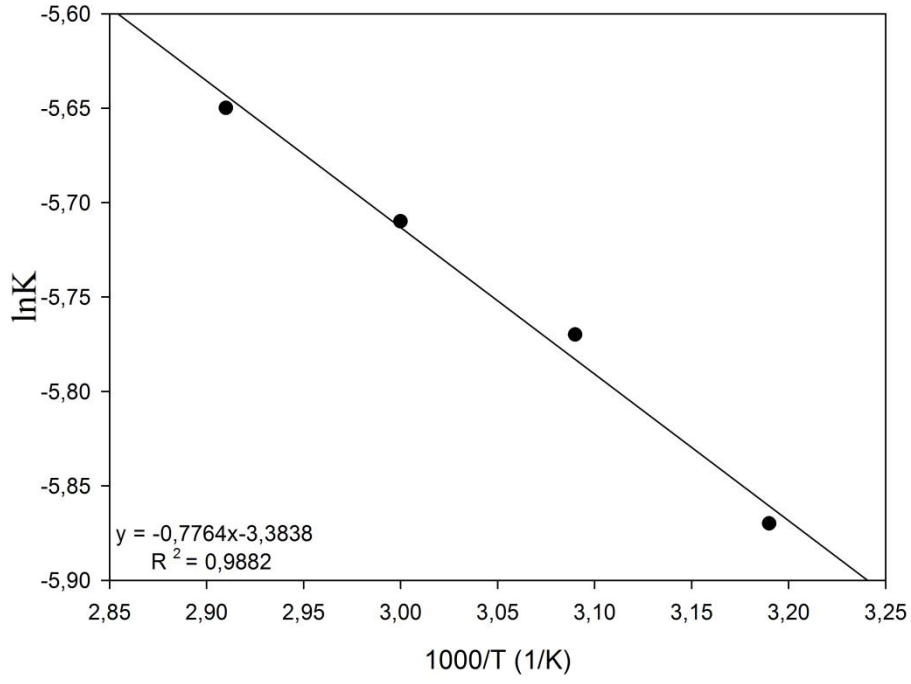
Sıcaklığın optimizasyonu için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin literatürde belirtilen Crank-Ginstling ve Brounshtein eşitliği (CGB) kinetik modeline uygulanmıştır. Öncelikle zamana göre CGB'ne göre 40°C(313K), 50°C(323K), 60°C(333K) ve 70°C(343K) sıcaklıklarında hız sabitlerinin (k) sabitinin bulunması için Şekil7.11'de gösterilen $[1-2/3X-(1-X)^{2/3}]$ -t grafiği çizilmiştir.



Şekil 7.11 : $[1-2/3X-(1-X)^{2/3}]$ -t değişim grafiği.

Buradan elde edilen veriler kullanılarak Arrhenius eğrisi çizilmiştir. Şekil 7.12'de Arrhenius grafiği görülebilmektedir. Bu grafik sayesinde aktivasyon enerjisinin saptanması gerçekleştirilmektedir. Bu grafiğin eğimi bize $-E_a/R$ yi vermektedir.

Bu denklemden yapılan hesap sonucunda aktivasyon enerjisi 6,45 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 7.12 : Arrhenius grafiği.

Önceki bölümlerde yapılan tanımlama gereği aktivasyon enerjisinin 6,45 kJ/mol olarak bulunması tozun H_2SO_4 ile liç işleminin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

8. GENEL SONUÇLAR

- Yüksek ve düşük karbon içeriğine sahip ferromangan tozlarına herhangi bir ön işlem yapılmadan hidrometalurjik yöntemlerle değerli metal kazanımlarının incelendiği çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.
- Ferromangan tozlarına yapılan kimyasal analiz sonucu; yüksek karbonlu ferromangan tozunda %77,4 Mn, %14,56 Fe, %6,93 C, %0,056 S, %0,186 Al, %0,38 Si, %0,0062 Co, %0,0062 Cu, %0,35 Mg, %0,003 Ni içerdiği tespit edilmiştir. Düşük karbonlu ferromangan tozunda ise %70,21 Mn, %23,92 Fe, %0,127 C, %0,01S, %0,015 Al, %5,31 Si, %0,0032 Co, %0,0022 Cu, %0,21 Mg, %0,003 Ni içerdiği tespit edilmiştir.
- Liç işleminin ilk 15 dakikasında gaz çıkışları ve köpürmeler gözlemlenmiş ve yüksek sıcaklıklarda köpürmelerin arttığı görülmüştür.
- Liç deneyinin büyük bir bölümünün ilk yarım saat içerisinde olduğu daha sonra yavaş bir şekilde ilerleyerek devam ettiği görülmüştür.
- Liç sıcaklığının etkisinin incelendiği çalışmalarda sabit olarak kabul edilen şartlar altında; 4 saat liç deneyleri süresince, 1,5M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 700 devir/dk. karıştırma hızında ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan deneyler neticesinde optimum sıcaklığın 60°C olduğu tespit edilmiş ve artan liç sıcaklığı ile beraber metal çözünürlüğünün arttığı görülmüştür.
- H₂SO₄ konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalarda sabit olarak kabul edilen koşullar altında; 4 saat deney süresince, 60°C deney sıcaklığında, 700 devir/dk. karıştırma hızında ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan deneyler neticesinde optimum asit konsantrasyonun 1,5M olduğu tespit edilmiş ve asit konsantrasyonunun artışı ile metal her iki metalinde çözeltiye geçme miktarlarının arttığı görülmüştür.
- Katı/sıvı oranının optimizasyonu için gerçekleştirilen çalışmalarda sabit olarak kabul edilen koşullarda; 4 saat deney süresince, 60°C deney sıcaklığında, 1,5M H₂SO₄ konsantrasyonunda ve 700 devir/dk. karıştırma hızında yapılan deneyler neticesinde optimum katı/sıvı oranının 1/10 olduğu tespit edilmiş ve katı/sıvı oranının azalması ile metal geri kazanım veriminin arttığı görülmüştür.

➤ Karıştırma hızının etkisinin incelendiği çalışmalarda sabit olarak kabul edilen koşullarda; 4 saat deney süresince, 60°C deney sıcaklığında, 1,5M H₂SO₄ konsantrasyonunda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan deneyler neticesinde optimum karıştırma hızının 700 devir/dk olduğu tespit edilmiş ve karıştırma hızının artması ile asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranı parametreleri ile kıyaslanamayacak düzeyde olsada metal geri kazanım veriminin yine de arttığı görülmüştür.

➤ Deneyler sonunda optimum koşul olarak deney sıcaklığı 60°C, H₂SO₄ konsantrasyonu 1,5M, katı/sıvı oranı 1/10, karıştırma hızı 700 devir/dk. ve 4 saat deney süresi olarak belirlenen deney sonucunda yüksek karbonlu ferromangan tozundan, mangan %95,09, demir %94,11 geri kazanım verimleri ile çözeltiliye alınmıştır. Düşük karbonlu ferromangan tozundan ise mangan %92,8, demir %81,5 geri kazanım verimleri ile çözeltiliye alınmıştır.

➤ Deneyler sonucunda en az metal geri kazanım oranının 4 saat deney süresince 60°C deney sıcaklığında, 1,5M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 1/5 katı/sıvı oranında ve 700 devir/dk. karıştırma hızında yapılan deneyde mangan %51,50, demir %15,08 geri kazanım verimiyle elde edilmiştir.

Öneriler,

Deney sonunda elde edilen liç çözeltilisindeki bulunan demir götit, hematit gibi demir giderme yöntemleriyle giderilebilir. Çözelti içerisindeki metallere uygun solvent seçimi ile solvent ekstraksiyonu sayesinde selektif olarak geri kazanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.** (1997) Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 4, *Wiley-vch Verlagsgesellschaft mbH*, Weinheim, GERMANY
- [2] **Zhang, W. Cheng, C. Y.** (2007). Manganese Metallurgy Review. Part I: Leaching of Ores/Secondary Materials and Recovery of Electrolytic/Chemical Manganese Dioxide. *Hydrometallurgy*, **89**, Sf 137-159.
- [3] **Weijian, L.** (2010). Application Prospects of Imported Manganese (Mn) Ores in the Production of Electrolytic Manganese Metal (EMM) *Manganese Industry Technology Committee. Hydrometallurgy*, **89**, Sf 137-159.
- [4] **Elyutin, V. P., Pavlov, Y. A., Levin, B. E., Alekseev, E. M.** (1968). Ferroalaşımların İstihsalı Elektrometalurji Kitabı (Sf. 104-175), İTÜ Matbaası Gümüşsuyu
- [5] **Çardaklı, İ. S.** (2010). *Production of high carbon ferromanganese from a manganese ore located in Erzincan*, (yüksek lisans tezi), ODTÜ, Ankara, TÜRKİYE
- [6] **Url-1** <<http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/>>, alındığı tarih: 14.04.2013.
- [7] **Corathers, L. A.** (2004). Mineral Commodity Summaries (Sf. 104,105), *U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey*, Washington
- [8] **Corathers, L. A.** (2009). Mineral Commodity Summaries (Sf 100,101) *U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey*, Washington
- [9] **Corathers, L. A.** (2010). Minerals Yearbook (Sf 1-23) *U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey*
- [10] **D.P.T.** (2001). Sekizinci Kalkınma Planı, Manganez Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara
- [11] **Pisarczyk, K.** (2000). Manganese Compounds, 4th Ed., Vol. 15, Carus Chemical Company (Sf 991-1055)
- [12] **O'Hay, J.** (2000). Manganese Compounds in ECT, 2nd Ed., Vol. 13, The Harshaw Chemical Co., (Sf 1-55)
- [13] **Reiders, A.H.** (2000). Manganese Compounds in ECT, 3rd Ed., Vol. 14, The Harshaw Chemical Co., (Sf 844-895)
- [14] **Url-2** <<http://madencilikrehberi.files.wordpress.com/2012/02/manganez1.doc>>, alındığı tarih: 14.04.2013.
- [15] **Url-3** <www.jmo.org.tr/resimler/ekler/9503bdd3c5a4c46_ek.doc>, alındığı tarih: 14.04.2013.
- [16] **Kaytaç, Y.** (1990). Cevher Hazırlama Kitabı, İTÜ kütüphanesi

- [17] **Özkan, Ş. G.** (2012). Cevher Hazırlama Temel Prensipleri Ders Notları, İstanbul Üniversitesi
- [18] **Ateşok, G.**, Türkiye manganez yataklarının değerlendirilmesi ve konunun ülkemiz açısından önemi., Alındığı tarih: 15.04.2013, adres: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/40ac9371ec2671a_ek.pdf
- [19] **Fuerstenau, M. C., Han, K. N.** (2003). Principles of Mineral Processing, Society for Mining, *Metallurgy and Exploration Inc. (SME)*, Colorado, USA
- [20] **Ergunalp, F.** (1959). Cevher Hazırlama Prensipleri, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul
- [21] **Önal, G., Ateşok, G.** (1994). Cevher Hazırlama El Kitabı, İTÜ Merkez Kitaplığı. İstanbul
- [22] **Atak, S.** (1974). Flotasyon ilkeleri ve Uygulaması, İTÜ Merkez Kitaplığı. İstanbul
- [23] **Bosecker, K.** (1997). Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 591-604
- [24] **Url-4** <http://www.armz.ru/eng/uranium_mining/uranium_mining/isl/>, alındığı tarih: 14.04.2013.
- [25] **Url-5** <<http://www.metalurji.org.tr/index.php?limitstart=80>>, alındığı tarih: 14.04.2013.
- [26] **JF Zhang Associates** (2010). A Study of Electrolytic Manganese Metal (EMM) Industry and China's Dominating Effects to The Global Market.
- [27] **Hinde, C.** (1993). Metal and Mineral Annual Review, Vol 2, Mining Journal, (Sf. 47-53).
- [28] **Demir, A.**, (1996). *Denizli-Tavas Manganez Cevherlerinin Asidik Liçi ve Proses Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Geveci, A.** (1998). METE 516 Production of Ferroalloys Lecture Notes, Middle East Technical University, Ankara.
- [30] **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, (1960) Vol. 12 Sf 201-224
- [31] **Mulko, G. N., Bondar, A. A., Zaitsev, V. A., Nitskii, E. A. & Cherkasov, E.G.** (2000). Making Ferromanganese in Blast Furnaces. *Metallurgist*, Vol 44, Sf 51 – 55.
- [32] **Akıl, C.** (2007). *Optimization of Conditions to Produce Manganese and Iron Carbides from Denizli-Tavas Manganese Ore by Solid State Reduction*, Master Of Science Thesis in Metallurgical and Materials Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara.
- [33] **Olsen, S.E., Tangstad, M., & Lindstad T.** (2007). Production of Manganese Ferroalloys, *Tapir Academic Press*, Sf. 205 – 213.
- [34] **Çardaklı, İ. S.** (2010). *Production Of High Carbon Ferromanganese From a Manganese Ore Located In Erzincan*, Master Of Science, Thesis in Metallurgical and Materials Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara.

- [35] **Gamroth, R.R.** (1969). Operating of 30000 KW Submerged Arc Furnace on Silicomanganese, *Electric Furnace Proceedings*, Sf. 164 – 166
- [36] **Train, R., Sansom, R.L.** (1973) Smelting and Slag Processing, *United States Environmental Protection Agency*, Sf 4-29.
- [37] **Hariprasad, D., Dash, M. K., Anaad, S.** (2007). Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. *Minerals Engineering*, **20**, 1293-1295.
- [38] **Shen, Y., Wei, L., Li, S., Liu, X.** (2007). Recovery of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} from manganese nodules and solvent extraction. *Trans. Nonferrous Met. Soc.* **17**, 1105-1111.
- [39] **De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglio, F.** (2007). Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, **172**, 975-983.
- [40] **Su, Haifeng., Wen, Y., Wang, F., Sun, Y., Tong, Z.** (2008). Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H_2SO_4 using cane molasses as reductant *Hydrometallurgy*, **93**, 136-139.
- [41] **Cheng, Z., Zhu, G., Zhao, Y.** (2009). Study in redction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant. *Hydrometallurgy*, **96**, 176-179.
- [42] **Furlani, G., Moscardini, E., Pagnelli, E., Ferella, F., Veglio, F., Toro, L.** (2009). Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using cabohydrates as reductant. *Hydrometallurgy*, **99**, 115-118.
- [43] **Lashen, T. A., El-Hazeek, M. N., Helal, A. S., El-Nagar, W.** (2009). Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution. *Hint. J. Miner. Process*, **92**, 109-114.
- [44] **Tian, X., Wen, X., Yang, C., Liang, Y., Pi, Z., Wang, Y.** (2010). Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 157-160.
- [45] **Paradyumna, K. N., Sukla, L. B., Das, S. C.** (2000). Aqueous SO_2 leaching studies on Nishikhal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy*, **54**, 217-228.
- [46] **Nayl, A. A., Ismail, L. M., Aly, H. F.** (2011). Recovery of pure $MnSO_4 \cdot H_2O$ by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide. *Journal of Mineral Processing*, **100**, 116-123.
- [47] **Pagnanelli, F., Garavani, M., Veglio, F., Toro, L.** (2004). Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions obtained from reductive leaching of low-grade manganese ores. *Hydrometallurgy*, **62**, 157-163.
- [48] **Sahoo, R. N., Naik, P. K., Das, S. C.** (2001) Leaching of manganese from low-grade manganese using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy*, **100**, 116-123.

- [49] Ghafarizadeh, B., Rashchi, F., Vahidi, E. (2011). Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching. *Minerals Engineering*, **24**, 174-176.
- [50] Momade, F. W. Y., Momade, Zs. G. (1998). Reductive leaching of manganese oxide in aqueous methanol-sulphuric acid medium. *Hydrometallurgy*, **51**, 103-113.
- [51] Veloso, L. R., Rodriguez, L. E., Ferreira, D. A., Magalhaes, F. S. (2005). Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, **152**, 295-302.
- [52] Li, J., Li, X., Hu, Q., Wang, Z., (2009). Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material. *Hydrometallurgy*, **99**, 7-12.
- [53] Bafghi M. S., Zakeri, A., Ghasemi, Z., Adeli, M. (2008). Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal. *Hydrometallurgy*, **90**, 207-212.
- [54] El Hazeek, M. N., Lashen, T. A., Helal, A. S. (2006). Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H₂O₂ as reductant *Hydrometallurgy*, **84**, 187-191.
- [55] Melvin, J. A., William, H. B. (1984) Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 64th, Sf. B-100, B109, *CRC Press Inc.*, Florida, ABD.
- [56] Url-6 <<http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/5193>>, alındığı tarih: 25.04.2013.
- [57] Wadsworth, M. E., Sohn, H. Y. (1979) Rate Processes of Extractive Metallurgy, *Plenum Press*, New York, A.B.D

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Erdem KILIÇASLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Gelendost / 20.04.1986

Adres: Mecidiyeköy Mahallesi Muhtar Şevki Sokak Elit Apt. No:5/9 Şişli/İSTANBUL

E-Posta: erdem.kilicaslan@hotmail.com

Lisans: Sakarya Üniversitesi

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi