

55767

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

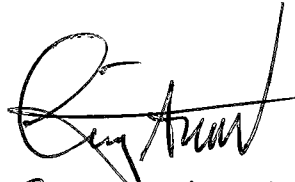
**DENİZLİ-TAVAS MANGANEZ CEVHERLERİNİN ASİDİK LIÇI VE
PROSES OPTİMİZASYONU**

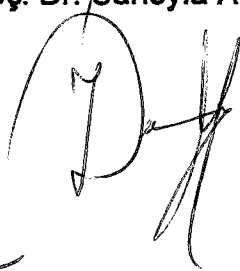
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Ahmet DEMİR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Mayıs 1996
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 1996

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN
Doç. Dr. Süheyla AYDIN


Cüneyt Arslan




HAZİRAN 1996

ÖNSÖZ

Bana bu tez konusunu vererek değerli fikir ve önerileri ile çalışmalarına yön veren Sayın Hocam Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN'a, çalışmalarım esnasında bana her konuda yol gösteren Sayın Prof. Dr. Okan Addemir, Sayın Doç. Dr. Ercan AÇMA ve Sayın Doç. Dr. Süheyla Aydın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Sayın Met. Dr. Yük. Müh. Hakan SESİĞÜR, Sayın Met. Yük. Müh. Cem OKTAYBAŞ, Sayın Met. Yük. Müh. Gökhan ORHAN, Sayın Met. Yük. Müh. Menderes ÇIRAKOĞLU, Met. Müh. Ladin ÇAMCI'ya ve analizlerimi titizlikle yapan Kim. Yük. Müh. İnci KOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Beni her konuda destekleyen, bu güne kadar gelmemde söz sahibi olan sevgili Aileme şükranlarımı sunarım.

Haziran, 1996

Ahmet DEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK İNCELEMELER	4
2.1 Manganezin özellikleri	4
2.2. Manganez Mineralleri	5
2.3. Manganez Cevherlerindeki Empüriteler	8
2.4. Üretim Yöntemleri	9
2.4.1. Elektrolitik Manganez Üretimi	9
2.4.2. Pirometalurjik Manganez Alaşımları Üretim Yöntemleri	19
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
3.1. Kullanılan Hammaddeler	22
3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	27
3.3. Deneylerin Yapılışı	28
BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI	30
4.1. Tane Boyutunun Liç Verimine Etkisi	30
4.2. Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi	32
4.3. Asit Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi	36
4.4. Katı/Sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi	37
4.5. Kalsinasyonunun Liç Verimine Etkisi	38
GENEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Manganez karbonatın parçalanma basıncının sıcaklıkla değişimi.	10
Şekil 2.2 : Manganzin Eh-pH diyagramı.	11
Şekil 2.3 : Reaksiyon yüzeyinin zamana bağlı olarak değişimi.	12
Şekil 3.1 : Manganez cevherinin X ışınları difraksiyon paterni.	24
Şekil 3.2 : 1000X büyütmedeki tanelerin görünümü.	25
Şekil 3.3 : 3500X büyütmedeki tanelerin görünümü.	25
Şekil 3.4 : 5000X büyütmedeki tanelerin görünümü.	26
Şekil 3.5 : 7500X büyütmedeki tanelerin görünümü.	26
Şekil 3.6 : 75X büyütmedeki genel EDS analizi.	27
Şekil 3.7 : Deney düzeneği.	28
Şekil 3.8 : Deneysel çalışmanın kademeleri.	29
Şekil 4.1 : Tane boyutunun liç verimine etkisi.	31
Şekil 4.2 : Sıcaklığın liç verimine etkisi.	33
Şekil 4.3 : Liç kekinin X ışınları difraksiyon paterni.	34
Şekil 4.4 : $[1-2/3X-(1-X)^{2/3}] - t$ değişimi.	35
Şekil 4.5 : $\ln k - 1000/T$ grafiği.	35
Şekil 4.6 : Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi.	37
Şekil 4.7 : Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi.	38
Şekil 4.8 : Kalsinasyonun liç verimine etkisi.	39

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1 : Dünya cevher üretimi ve rezerv miktarları.	2
Tablo 1.2 : Bazı ülkelerin ithal ettikleri manganer miktarı.	2
Tablo 2.1 : Manganerin özellikleri.	4
Tablo 2.2 : Manganerin allotropları.	5
Tablo 2.3 : Kimyasal kalitedeki bir manganer cevherinin bileşimi	6
Tablo 2.4: Yaygın manganer minerallerinin kimyasal kompozisyonları ve bazı fiziksel özellikleri.	7
Tablo 2.5 : Elektrolitik manganer üretiminde proses parametreleri.	18
Tablo 2.6 : Elektrolitik manganer metalinin kimyasal analizi.	18
Tablo 2.7 : Manganer ferroalaşımlarının tipik kompozisyonları.	20
Tablo 3.1 : Manganer cevherinin kimyasal analizi.	22
Tablo 3.2 : Manganer cevherinin mineralojik analizi.	23
Tablo 3.3 : Manganer cevherinin elementel analizi.	23
Tablo 4.1 : Tane boyutuna göre manganer dağılımı.	30
Tablo 4.2 : Tane boyutunun liç verimine etkisi.	31
Tablo 4.3 : Sıcaklığın liç verimine etkisi.	32
Tablo 4.4 : Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi.	36
Tablo 4.5 : Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi.	37
Tablo 4.6 : Kalsinasyonun liç verimine etkisi.	39

ÖZET

Bu çalışmada Denizli-Tavas yöresi manganez cevherlerinin hidro ve elektrometalurjik yollarla işlenerek metalik manganez üretiminde ilk adım olan çözünümlendirme proses parametrelerinin optimizasyonuna çalışılmıştır. Bu amaçla liç veriminde etkili olacağı tahmin edilen bazı parametrelerin optimizasyon deneyleri yapılmıştır.

İlk aşamada tane boyutunun liç verimine etkisini gözlemek amacıyla değişik tane boyutlarında çalışılmıştır. Daha sonra sıcaklığın liç verimi üzerine etkisi incelenmiş ve optimum liç sıcaklığı saptanmaya çalışılmıştır. Daha sonraki aşamalarda asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranının liç verimine etkisi incelenmiştir. Son olarak liç işleminden önce cevhere kalsinasyon işlemi yapılmış ve kalsinasyonun liç verimine etkisi gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda tane boyutunun azalmasıyla liç verimi artmış ve sıcaklığın 20°C'den 50°C'ye çıkartılmasıyla liç verimi %73'ten %89'a yükselmiştir. Asit konsantrasyonunun 1 M H₂SO₄'ten 1.5 M H₂SO₄'e artırılmasıyla %97 verime ulaşılmıştır. 1/20 katı/sıvı oranında ise %100 liç verimi elde edilmiştir. Cevhere yapılan kalsinasyon işlemiyle cevherin manganez içeriği %31.60'tan %38.70'e yükselmiş ve oda sıcaklığında yapılan deneyde liç veriminde %16'lık artış sağlanarak %86'ya ulaşılmıştır.

Deney sonuçlarından elde edilen datalar kinetik modellere uygulanmış, CGB modeliyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Manganez çözünmesinin difüzyon kontrollü bir mekanizmayla gerçekleştiği ve aktivasyon enerjisi 7 Kcal/mol olarak bulunmuştur.

SUMMARY

THE ACIDIC LEACHING AND PROCESSES OPTIMIZATION OF DENIZLI-TAVAS MANGANESE ORES.

Manganese takes place in the 7th group of the periodic table of the elements. Its atomic number is 25 and atomic weight is 54.93 gr/mole.

Identified land-based resources are large but are irregularly distributed. The Republic of South Africa and U.S.S.R account for more than 80% of the world's identified resources. Extensive marine accumulations of manganese as oxide nodules on ocean floors and as oxide crusts at shallower depths may have future commercial significance. Table 1 gives the production of manganese ore of selected countries.

Table 1- World production of manganese of selected contries.

Countries	Mine Produc. 1989(000 tone)	Mine Produc. 1990*(000 tone)	Rezerves (000 tone)	Rezerve Base (000 tone)
U.S.A	-	-	-	-
Australia	2341	2300	44000	170000
Brazil	*1800	1900	23000	65000
China	*3000	3100	15000	32000
Gabon	*2900	2800	58000	180000
India	*1500	1400	19000	28000
Mexico	*473	430	40000	10000
Rep.of S.Af.	3994	4100	407000	2900000
U.S.S.R.	*9700	9500	325000	500000
Others	*775	750	Small	Small
TOTAL	*26500	26300	900000	3900000

*Estimated

The largest portion of ore consumption was related to steel production, directly through upgrading of ore to ferroalloys and metal. Most of remaining ore was used for such non metallurgical purposes as producing dry cell batteries, as an ingredient in plant fertilizers and animal feed, and as a colorant for brick.

Manganese compounds occur in a great many minerals forms widely distributed throughout the crust of the earth. The most common sources of the element are

the minerals; pyrolusite and psilomelane. Table 2 gives the chemical composition and weight percentage of manganese minerals.

Table 2- The chemical composition and weight percentage of common manganese minerals.

Mineral	Composition	%Mn
Pyrolusite	MnO_2	60-63
Psilomelane	$4\text{MnO}_2 (\text{Mn}, \text{K}, \text{O}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	45-60
Manganite	$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$	62.4
Hausmannite	Mn_3O_4	72.1
Alabandite	MnS	63.1
Rhodochrosite	MnCO_3	47.8
Rhodonite	MnSiO_3	41.9
Braunite	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MnSiO}_2$	60-69
Bementite	$8\text{MnO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$	31
Franklinite	$(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$	10-20

Manganese metal is used both as a deoxidizing agent and as an essential constituent to improve the properties of nonferrous metals and alloys and is used where a minimum of iron and carbon are desirable.

As an alloying element in the production of nonferrous alloys, manganese improves strength, ductility and hot rolling properties. It is used as an alloying element and a cleanser in aluminum alloys, aluminum bronze, constantan, manganese bronze, Monel and related products, Everdur, nickel-chromium resistance alloys and nickel-silver. Some copper-manganese alloys employed chiefly in bimetallic temperature-regulating devices are made only with electrolytic manganese.

In this study, manganese ore obtained from Denizli-Ulukent Manganese Company is used. This ore is exported. The chemical composition of the ore is given Table 3.

Table 3-Chemical composition of manganese ore.

Element	%	Element	%	Element	%
Mn	35	Al	1.16	S	0.1877
SiO_2	17.30	Cu	0.24	Ca	5.65
Fe	3.25	P	0.075	C	3.07

To determine the optimal leaching conditions a group of experiments were done in sulphuric acid solutions.

The effects of particle size, temperature, acid concentration, solid/liquid ratio and calcination on leaching of manganese ore are investigated. For this purpose, firstly leaching experiments were carried out at 0.5 mm-0.038 mm particle size. The results obtained from the leaching experiments are given in Table 4.

Table 4-The effect of particle size on the manganese dissolution efficiency.

Time (min)	%Mn				
	0.5;+0.3 mm	0.3;+0.106 mm	-0.106;+0.075 mm	+0.075;-0.038 mm	-0.038 m
15	44	51	56	61	67
30	50	57	61	65	72
60	53	62	65	68	74
90	56	62	66	69	75
120	58	65	68	70	76
150	60	65	69	71	77
180	62	66	70	73	77

And then leaching experiments carried out at 20, 30, 40, 50°C temperatures and at 50°C optimum leaching temperature is obtained (Table 5). The effect of acid concentration at 50 °C is also investigated. At 1.5 M H₂SO₄ concentration 97% at manganese is extracted in solution and at 2.0 M H₂SO₄ concentration 99% of manganese is extracted. The effect of acid concentration is given in Table 6.

Table 5-The effect of temperature on the manganese dissolution efficiency.

Time (min)	%Mn			
	20 °C	30°C	40°C	50°C
5	40	48	53	61
10	50	57	61	68
15	61	62	66	70
30	65	67	72	75
60	68	70	77	81
120	70	74	80	85
180	73	75	83	89

Table 6-The effect of acid concentration on manganese dissolution efficiency.

Time (min)	% Mn			
	0.5 M	1.0 M	1.5 M	2.0 M
5	55	61	65	68
10	58	68	71	75
15	60	70	73	80
30	62	75	80	84
60	65	81	83	90
120	67	85	90	95
180	70	89	97	99

At 50°C temprature, 1.5 M H₂SO₄ concentration, 850 rpm stirring speed and 1/20 solid/liquid ratio, 100% manganese extraction are given in Table 7.

Table 7- The effect of solid/liquid ratio on manganese dissolution efficiency.

Time (min)	% Mn			
	1/7.5	1/10	1/15	1/20
5	62	65	71	73
10	68	71	73	74
15	71	73	77	78
30	77	80	81	82
60	81	83	84	87
120	87	90	92	93
180	92	97	99	100

Finally, experiments were carried out determine the influence of calcination. For this purpose, manganese ore (-0.106;+0.075 mm particle size) was calcined at 800°C for 1 hour and the calcined ore was leached. The effect of calcination is given in Table 8.

Tablo 8- The effect of calcination on manganese dissolution.

Time (min)	% Mn	
	Not calcinated	Calcinated
15	56	76
30	61	80
60	65	81
90	66	83
120	68	84
150	69	85
180	70	86

From a large number of leaching tests where narrow size fractions of a manganese ore were treated by sulphuric acid solutions under different conditions, it can be concluded that CGB model gives the aggrement the experimental and calculated results. From the effect of temperature experiments results the apparent activation enjry was calculated of the reaction. The $[1-2/3X-(1-X)]^{2/3}$ against time plots are shown in Figure 1. The Arrhenius plot is given in Figure 2. The apparent activation energy, E_a , is 7 Kcal-mole.

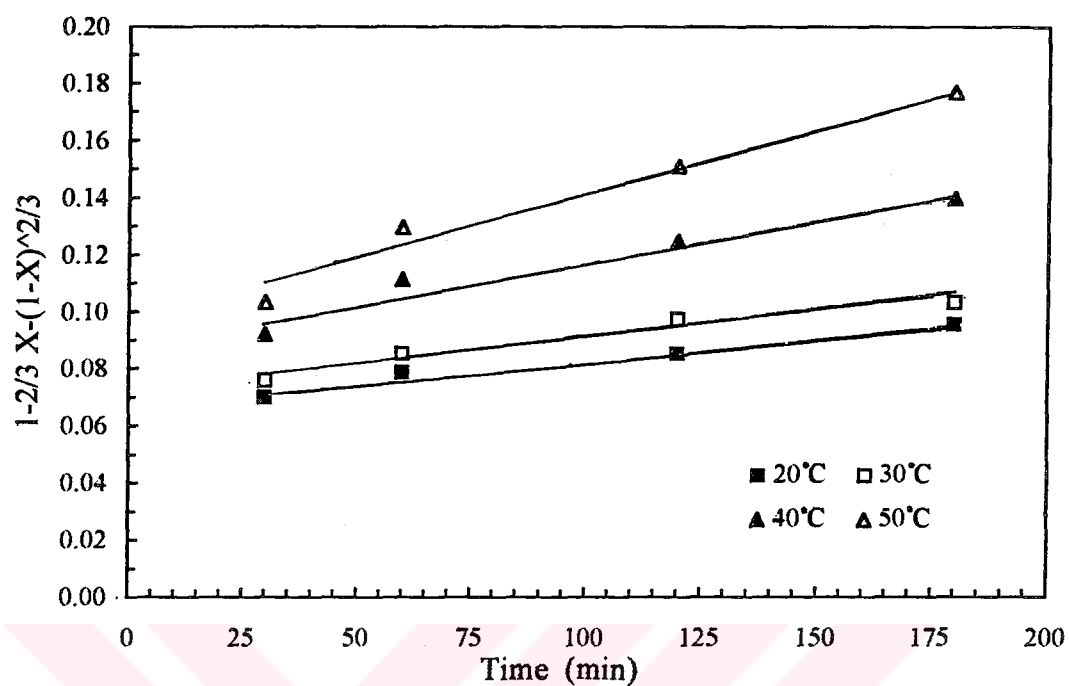


Figure 1- Plot of $[1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3}]$ against time for different temperatures.

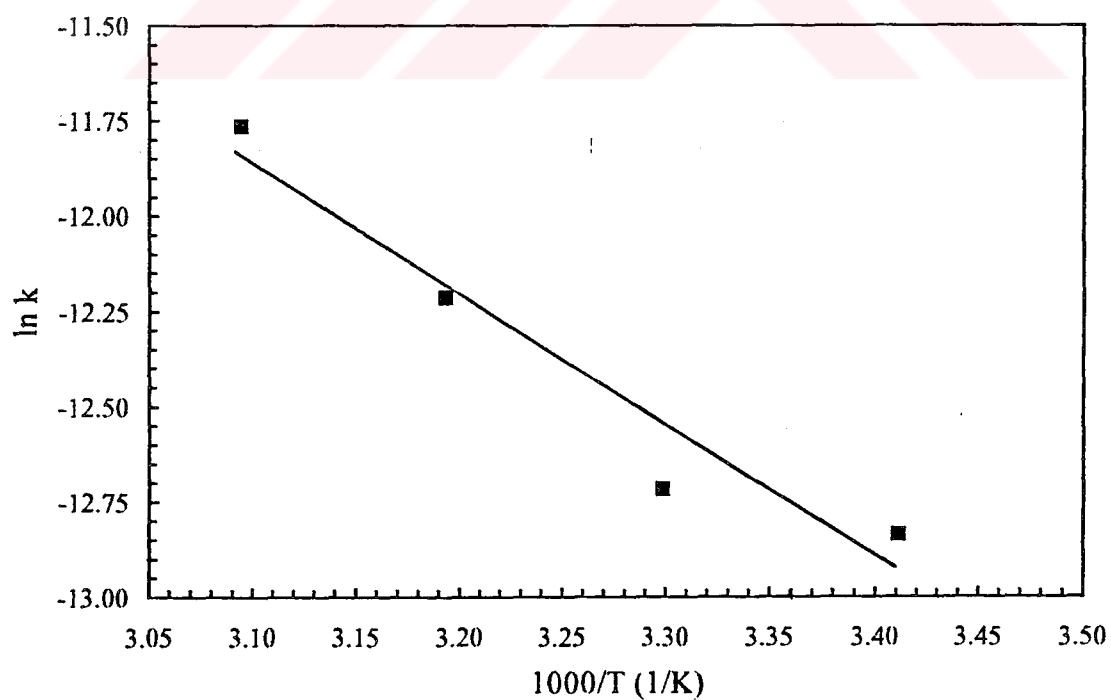


Figure 2- Arrhenius plot of $\log k$ versus T^{-1} .

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Periyodik tablonun 7. grup elementi olan manganezin atom numarası 25 ve atom ağırlığı 54.94'tür. ^{51}Mn , ^{52}Mn , ^{54}Mn , ^{55}Mn ve ^{56}Mn izotopları vardır, fakat yalnız ^{55}Mn izotopu karardır. Pirolüsit ve psilomelan mineralleri yaygın element kaynaklarıdır. Manganezin rengi demire benzemektedir, fakat demirden daha sert ve kırılgandır [1].

Manganez cevherleri eski devirlerden beri cam ve seramik endüstrisinde çanak ve çömlek yüzeylerinin kaplanmasıda kullanılıyordu [2]. Manganez Bergman ve Schele tarafından bulunmuş S.G. Gohn ve İsveçli bir mineralojist tarafından karbonla redüklenerek üretilmiştir [3].

Dünyada manganez kaynakları geniş, fakat düzgün bir dağılım göstermemiştir. Güney Afrika Cumhuriyeti ve eski S.S.C.B dünya rezervlerinin %80'nini oluşturmaktadır. Tablo 1.1'de bazı ülkelerin manganez cevheri üretimi ve rezervleri gösterilmiştir. Bunlardan başka okyanus diplerinde bulunan geniş manganez nodülleri gelecekte ticari bir anlam taşıyacaklardır [3].

Manganezin çoğu endüstriyel çelik üreticileri tarafından tüketilmektedir. Avrupa, Kuzey Amerika, Japonya ve Doğu Asya yeni çelik üreticileridir ve bu ülkelerin manganez cevheri kaynakları yoktur. Tablo 1.2'de bazı ülkelerin ithal ettikleri manganez cevheri miktarları gösterilmiştir [4].

Manganez çelik endüstrisinin yeni gelişme dönemlerinde önemli rol oynamıştır. 19.yy. sonlarında manganez büyük bir market olarak gelişmiştir. Fakat bu gelişme hayli yüksek bir şekilde çelik endüstrisine bağlıdır. Metalurjik olmayan uygulamalar için manganez metalinin ancak %6-8'i kullanılmaktadır[4].

Tablo 1.1- Dünya cevher üretimi ve rezerv miktarları [3].

Ülkeler	Cevher üretimi 1989 (000 ton)	Cevher üretimi 1990*(000 ton)	Rezerv (000 ton)	Potansiyel (000 ton)
A.B.D	-	-	-	-
Avustralya	2341	2300	44000	170000
Brezilya	*1800	1900	23000	65000
Çin	*3000	3100	15000	32000
Gabon	*2900	2800	58000	180000
Hindistan	*1500	1400	19000	28000
Meksika	*473	430	40000	10000
Güney Af. Cum.	3994	4100	407000	2900000
Eski U.S.S.R.	*9700	9500	325000	500000
Diğer ülkeler	*775	750	Düşük	Düşük
TOPLAM	*26500	26300	900000	3900000

* Tahmini

Tablo 1.2- Bazı ülkelerin ithal ettikleri manganez miktarı [4].

Ülkeler	1989 (000 ton)	1990(000 ton)	1991(000 ton)	1992(000 ton)
Fransa	851	754	720	904
Norveç	724	726	500	619
İtalya	390	348	240	85
Japonya	1939	1645	1500	1054
A.B.D.	540	306	270	225
İngiltere	275	348	355	246
F.R.G.	546	368	300	286

*Tahmini

Manganezin çelik endüstrisinde kullanım amaçları şöyle sıralanabilir. Manganez oksijen ve kükürt ile çok iyi birleştiğinden iyi bir kükürt ve oksijen gidericidir.

Kükürtle birleşerek yüksek sıcaklıklarda ergiyen bir bileşik oluşturur ve bu bileşik sıcak haddeleme kusurlarını önler. Manganez demir içerisindeki karbon ve azot çözünürlüğünü azaltır, çeliğin tane yapısını ufaltır, mukavemet ve tokluğu artırır [4].

Elektrolitik manganez metali oksijen giderici ve minimum demir ve karbon istenen demirdışı metallerin özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılır. Aynı zamanda otomat çeliklerinin bir çok çeşidinde ve yassı haddelenmiş düşük karbonlu çelik levhalarda kullanılır [1].

Demirdışı alaşımlarında kullanılan manganez mukavemet, süneklik ve sıcak haddeleme özelliklerini artırır. Manganez ayrıca alüminyum alaşımlarında, alüminyum bronz, manganez bronz, Monel (Cu-Ni alaşımı), Everdur, nikel-krom direnç alaşımlarında ve nikel-gümüş alaşımlarında alaşım elementi ve temizleyici olarak kullanılır. Bimetalik sıcaklık ayarlama aletlerinde kullanılan bazı Cu-Mn alaşımları sadece elektrolitik manganezden yapılır.

Türkiye'de Denizli-Tavas yöresinde manganez cevheri yatakları vardır. Özel işletmeye ait olan çıkarılan bu cevherler tüvenan cevher olarak yurt dışına satılmaktadır. Bu çalışmanın amacı Denizli-Tavas yöresi manganez cevherlerinin metalik manganez üretiminde ilk adım olan çözeltiye alma işleminin optimizasyonuna çalışılmıştır.

BÖLÜM 2- TEORİK İNCELEMELER

2.1. Manganezin Özellikleri

Manganez metalinin özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Allotropik formları ise Tablo 2.2'de verilmiştir. Manganezin α ve β formları kırılıgandır. γ formu ise şekil verilebilir, kararsız yapıdadır ve dondurulmuş halde tulmazsa δ formuna dönüşür. γ fazının çekme mukavemeti 72.000 psi, akma mukavemeti 35.000 psi, uzaması %40 ve sertliğı 35 Rockwell C'dir. γ fazı düşük miktarlarda bakır ve nikel ilavesi ile stabilize edilebilir [5].

Tablo 2.1- Manganezin özellikleri [5].

Ergime noktası, °C	1245
Kaynama noktası, °C	2150
Yoğunluk, g/cm ³ (20°C'de)	7.43
Özgöl ısı, cal/g (25.2°C'de)	0.115
Ergime gizli ısı, cal/g	63.7
Lineer genleşme katsayısı, (0-100°C)	22x10 ⁻⁶
Sertlik, mohs	5.0
Sıkıştırılabilme	8.4x10 ⁻⁷
Katılaşma büzülmesi, %	1.7
Buharlaşma gizli ısı, cal/g-at	53700
Standart elektrod potansiyeli, V	1.134
Manyetik hassasiyeti, cgs	8x10 ⁻⁶

Tablo 2.2- Manganezin allotropları [5].

	Faz		
	α	β	γ
Kristal yapısı	kübik	kübik	tetragonal
Birim küpteki atom sayısı	58	20	-
Latis sabiti	8.894	6.305	3.774
Dönüşüm sıcaklığı, °C	678 ^a	1000 ^b	1138 ^c
Dönüşüm gizli ısı, cal/g	535 ^a	545 ^b	430 ^c
Yoğunluk, g/cm ³ (20°C)	7.43	7.29	7.18
Elektriksel iletkenlik, $\mu\Omega$ -cm (20°C)	185	91	45.1
Isıl genleşme miktarı, (°C)	22x10 ⁻⁶	-	14x10 ⁻⁶
Özgül ısı, cal/g (25.2°C'de)	0.115	-	0.120

^a α dan β 'ya^b β 'dan γ 'ya^c γ 'dan δ 'ya

2.2. Manganez Mineralleri

Manganez bileşikler yer kabuğunun geniş bir bölümüne yayılmış bir çok mineralden oluşmaktadır. Ticari anlamda oksitli mineralleri önem taşımaktadır. ABD dışında dünya üretiminin tamamı oksitli minerallerden yapılmaktadır [5].

Manganez cevherleri cevherdeki mangan içeriğine göre şöyle sınıflandırılır: %35'ten fazla Mn içeren cevherler manganez cevherleri, %10-35 Mn içeren cevherler demirli manganez cevheri ve % 5-10 Mn içeren cevherler manganezli demir cevheri olarak bilinir. % 5'ten az manganez içeren cevherler ise demir içeriğine göre, demir cevheri olarak sınıflandırılır. Bununla birlikte endüstride alt limit % 2 Mn içeriğine kadar uzanmaktadır. Sentetik cevherler doğal cevherlerin zenginleştirilmesiyle üretilir. Manganez cevherleri: metalurjik, pil ve kimyasal kalitede cevherler olmak üzere üç kısma ayrılır. Metalurjik kalitedeki cevherler ferromanganez, özel manganez alaşımları ve kimyasallar için uygundur. Pil kalitesindeki cevherler doğal ve sentetik

dioksit olarak ikiye ayrılır ve kuru pillerde kullanılır. Askeri sentetik (birinci kalite) mangan dioksit minimum %85 MnO_2 içermesi gerekirken doğal (birinci kalite) minimum %75 MnO_2 içermelidir. Ticari doğal (ikinci kalite) cevher ise minimum %68 MnO_2 içermelidir. Kimyasal kalitedeki mangan cevherleri iki sınıftır. Tip A kimyasal proseslerde oksidasyon amaçlı Tip B ise permanganat yapımında kullanılır. Tablo 2.3'te Tip A ve Tip B için kimyasal bileşimler verilmiştir [5].

Tablo 2.3- Kimyasal kalitedeki bir mangan cevherinin bileşimi [5].

Bileşimleri	Tip A, %	Tip B, %
Mangan dioksit, min	80.0	82.0
Mangan, min.	-	53.0
Demir, max.	3.0	3.0
Silisyum dioksit, max.	-	5.0
Alümina, max.	-	3.0
Fosfor, max.	-	0.20
Arsen, max.	-	0.10

Dünya'da mangan cevherleri genelde oksitli mangan mineralleri halinde bulunur. Oksitli mangan mineralleri pirolüsit, psilomelan, manganit ve hausmannittir. Karbonatlı mangan minerali ise rodokrozittir [5]. Tablo 2.4'te yaygın mangan minerallerinin kimyasal kompozisyonları ve fiziksel özellikleri verilmiştir [1].

Psilomelan, $(4MnO_2 (Mn, Ba, K) O.nH_2O)$; % 45-60 Mn içeren çeşitli kompozisyonlardaki oksitli mineraldir. Pirolüsit gibi çeşitli miktarlarda su içerir. Sert, siyah, amorf malzemedir ve sönük parlaklığı vardır. Genellikle masif halde bulunur.

Tablo 2.7- Yaygın manganer minerallerin kimyasal kompozisyonları ve bazı fiziksel özellikleri [5].

Mineral	Kompozisyon	%Mn	Öz. ağı. (g/cm ³)	Sertlik	Renk
Pirrolüsit	MnO ₂	60-63	4.73-4.8	2-2.5	Çelik grisi veya demir siyahı
Psilomelan	4MnO ₂ (Mn,K ₂ O).nH ₂ O	45-60	3.7-4.7	5-6	Demir mavisi, siyahı
Manganit	Mn ₂ O ₃ (H ₂ O)	62.4	4.2-4.4	4	Çelik grisi veya demir siyahı
Hausmannit	Mn ₃ O ₄	72.1	4.73-4.86	5-5.6	Kahverengimsi siyah
Alabandit	MnS	63.1	3.95	3.5-4	Demir siyahı, kahverengi
Rodokrozit	MnCO ₃	47.8	3.45-3.6	3.5-4	Açık-koyu pembe
Rodonhit	MnSiO ₃	41.9	3.4-3.68	5.5-6.5	Açık pembe
Braunit	3Mn ₂ O ₃ .nMnSiO ₂	60-69	4.75-4.82	6-6.5	Kahverengimsi siyah
Bementit	8MnO ₅ .H ₂ O ₇ SiO ₂	31	3.1	6	Açık gri, grimsi kahverengi
Franklinit	(Fe,Zn,Mn)O.(Fe,Mn) ₂ O ₃	10-20	5.0-5.3	5.5-6.5	Demir siyahı

Manganit, (MnOOH); % 62,4 Mn ve %10,3 su içerir. Orta sertlikte, çelik grisinden siyah demire değişen renk aralığında opak mineraldir. Koyu kırmızımsı kahve rengindedir, yapı metalimsi bir parlaklığa sahiptir.

Hausmannit; % 72,1 Mn içeren kahverengimsi, siyah opak mineraldir. Kırılma yüzeyi çok parlak, kristal yapıdadır.

Rodokrozit, (MnCO_3); en yaygın karbonatlı manganer mineralidir. Saf halde %47.8 Mn içerir. Genelde açık pembe rengindedir. Bununla birlikte diğer renkleri fazla yaygın değildir. Yarı şeffaf camsı parlaklıkta ve tozu renksizdir. Genelde rodonhitte beraber bulunur. Rodokroziti manganer silikattan ayırt etmek için kimyasal analiz ve spesifik ağırlık testleri bazen gerekmektedir.

Manganer sülfürler ticari olarak önemli değildirler. Bazı silikatları çıkartılmaktadır. Rodonhit ve braunit oksit ve karbonat mineralleriyle bulunurlar. Alabandit (MnS) ve hauerit (MnS_2) bilinen sülfür mineralleridir. Hauerit nadir bulunan bir mineraldir.

2.3. Manganer cevherlerindeki empüriteler

Manganer cevherlerinde bulunan empüriteleri 4 genel gruba ayırabiliriz [1].

- (1) Metaller-Demir, çinko, kurşun, bakır, gümüş
- (2) Gang-Silis, alümina, kireç, magnezyum oksit ve baria
- (3) Uçucular-Su, karbondioksit ve organik maddeler
- (4) Metalik olmayanlar-Kükürt ve fosfor.

Metaller; Metalurjik manganer cevherinde istenen bileşimler verilmiştir.

Mn, min	%48	P, max	%0.18
Fe, max	%7	Al_2O_3 , max	%6.0
SiO_2 , max	%10	Zn, max	%0.4

Çinko, kurşun ve bakır cevherde istenmeyen metallerdir ama bunlar düşük miktarlardaki içerikleri kabul edilebilir.

Gang; cevherin ekonomik olarak değer taşımaya için, silis, alümina, kireç ve magnezyum oksitinin belirli limitler içerisinde bulunması gerekir. Bu malzemelerin yüksek miktarlarda bulunması manganez eritmesi sırasında yüksek cüruf hacmine sebep olur. Yüksek cüruf hacmi ise kok tüketimini artırır ve manganez kazanımını düşürür.

Uçucular; manganez cevherlerinin çoğu su içerir. Karbondioksit ve suyu uzaklaştırmak için kalsinasyon uygulanır. Rodokrosit cevherlerinde %38.3 karbondioksit bulunması sebebiyle şarjdan önce daima kalsine edilirler.

Metalik olmayanlar; fosfor manganez cevherlerinde istenmeyen empüredir. Eritme sırasında fosforun tamamı ferromanganeze geçer. Cevher hazırlamayla fosforun giderilmesi mümkün değildir. Yüksek fosfor içeren cevherler ferromangan ve spiegel üretiminde kullanılamazlar. Sülfür ise eritme esnasında manganez sülfür olarak cürufa geçer. Bu yüzden sülfür fosfor kadar zararlı empürite değildir.

2.4. Üretim Yöntemleri

2.4.1. Elektrolitik Manganez Üretimi

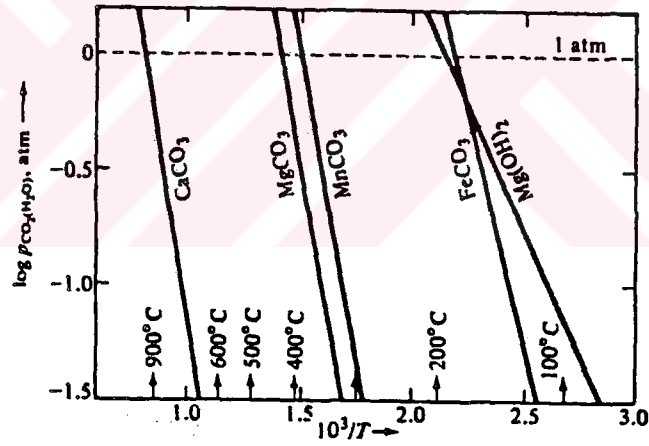
Yüksek saflıktaki manganez metali elektrolitik ya da aynı zamanda elektrik fırınlarında alüminotermik veya silikotermik redüksiyonla üretilir [1].

Elektrolitik manganez metali üretimi genel olarak beş bölümde toplanabilir [6].

- i) Manganez cevherinin liç işlemi için hazırlanması (redükleyici kavurma)
- ii) Liç
- iii) Çözeltinin temizlenmesi
- iv) Elektroliz
- v) Ürünün nihai işlenmesi

i) **Redükleyici kavurma:** Yüksek oksitli manganez cevherleri asitte çözünebilen manganez oksit haline getirilir. Kavurma prosesi döner bir fırında 700-900 °C arasında gerçekleştirilir. Şarj , kurutulmuş cevherle, öğütülmüş %10 kok karışımıdır. Kavrulmuş cevher harici helezonik besleyiciye boşaltılır ve burada tekrar oksitlenmeyi önlemek amacıyla 100 °C'ye kadar soğutulur. Bazı hallerde karbonatlı manganez cevherlerine kalsinasyon işlemi uygulanır.

Kalsinasyon yüksek sıcaklıklarda karbonatların parçalanarak oksit ürün oluşturmalarıdır [7]. Termodinamik açıdan bir karbonatın parçalanması CO_2 kısmi basıncının bir fonksiyonudur (Şekil 2.1). Parçalanma gerekli ısısının sağlanması kalsinasyonun hızına etki eden başlıca faktör gibi gözükmemektedir [8]. Kalsinasyon işlemi genellikle döner fırınlarda veya akışkan yatak reaktörlerde gerçekleştirilir [7].



Şekil 2.1- Manganez karbonatının parçalanma basıncının sıcaklıkla değişimi [8].

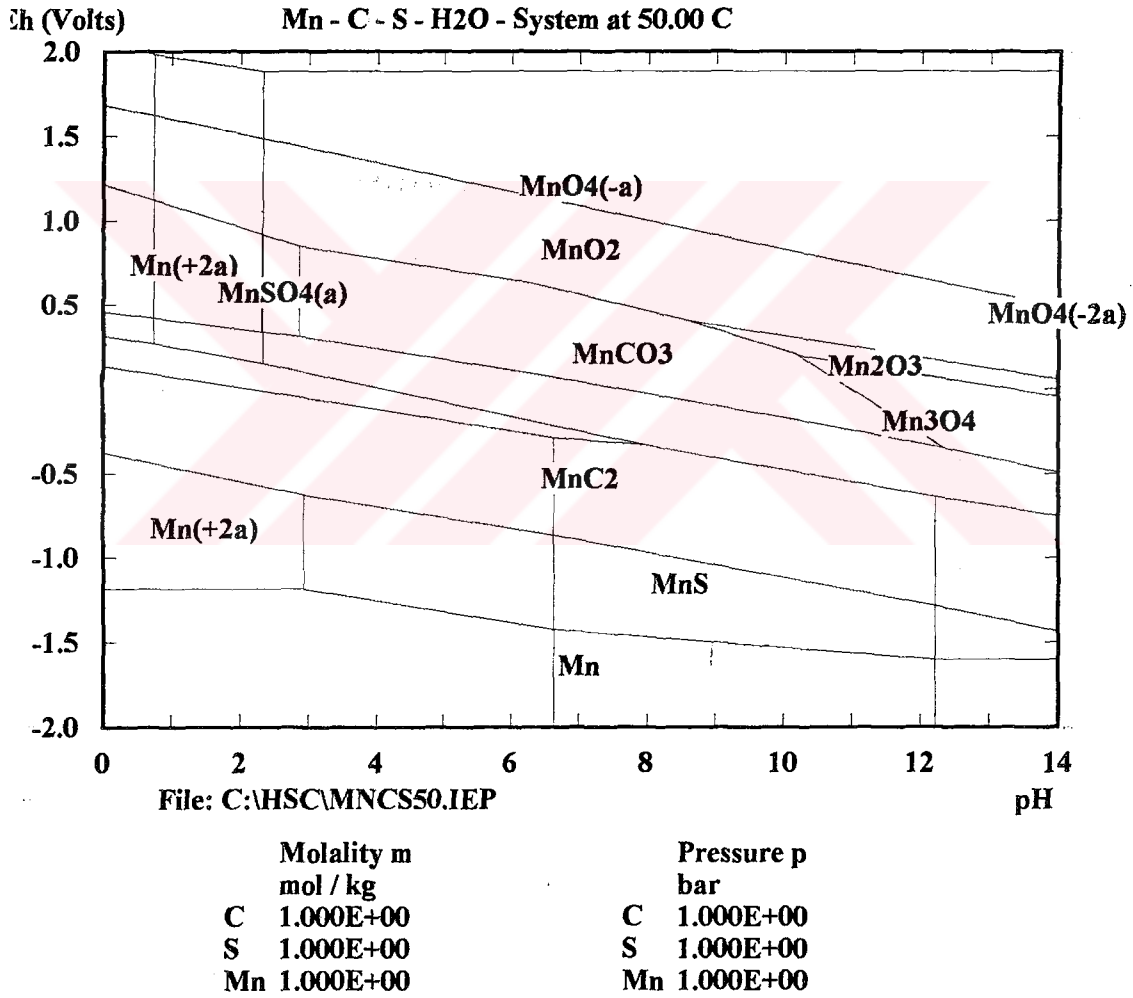
Kalsinasyon işlemiyle manganez karbonatlı yapıdan oksit haline dönüşür, aynı zamanda iki değerli demir oksitler üç değerli demir oksit haline dönüşür ve bu üç değerli demir oksitlerin liç koşullarında çözünürlüğü azdır.



ii) **Liç işlemi:** Kavrulmuş cevherin sülfürik asitle reaksiyonu sonucu manganez sülfatlaşarak çözeltiye geçer.

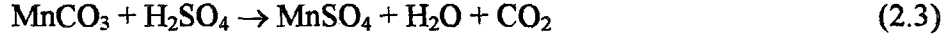


Aynı zamanda, cevherde bulunan demir, bakır, nikel, çinko, kobalt ve diğer metallerde sülfat halinde çözeltiye geçerler. Liç işleminde çözeltinin pH=3'ü geçmemelidir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi pH=3'ün altında iki değerli manganezin çözünürlüğü vardır.

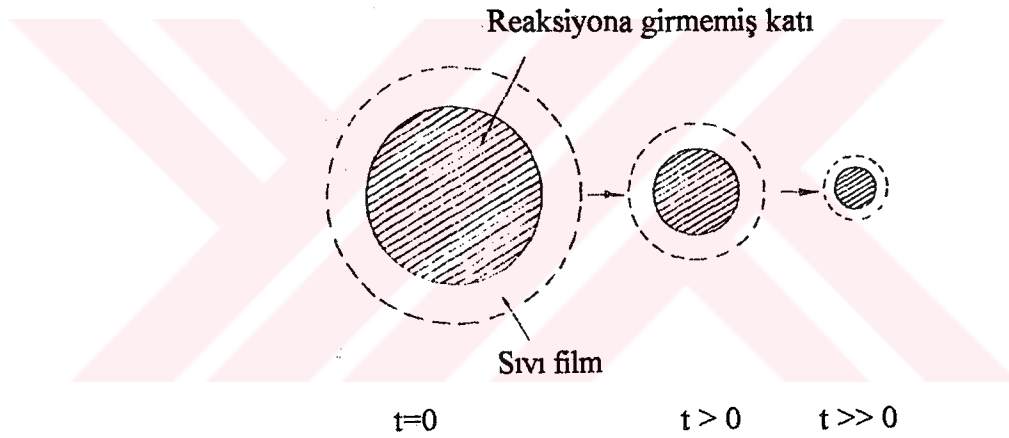


Şekil 2.2- Manganezin Eh-pH diyagramı.

Liç Kinetiği: Karbonatlı mangan cevherleri sülfürik asitte liç işleminden önce herhangi bir kavurma işlemi gerektirmezler [6]. MnCO_3 sülfürik asitle reaksiyona girerek mangan çözeltiye geçer ve CO_2 çıkışı başlar.



Heterojen reaksiyonlarda, bu reaksiyonda olduğu gibi arayüzeyde meydana gelir. Arayüzeyin alanı ne kadar büyük olursa reaksiyonda o kadar hızlı gelişir. Küresel şekilli katı maddelerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyon arayüzeyi oldukça belirgindir. Oluşan reaksiyon ürünleri çevre fazda çözünüyorlarsa zamanla yüzey alanı küçülecektir (Şekil 2.3) [9].



Şekil 2.3. Reaksiyon yüzeyinin zamana bağlı olarak değişimi (küçülen çekirdek) [9].

Heterojen reaksiyonlardaki temel adımlar şöyle açıklanabilir [10]:

1. Taşınma: Reaktanların arayüzeye taşınması (difüzyon)
2. Kimyasal reaksiyon
 - a) Reaktanların adsorbsiyonu
 - b) Kimyasal reaksiyon
 - c) Reaksiyon ürünlerinin desorbsiyonu
3. Reaksiyon ürünlerinin ara yüzeyden ana faza taşınması

Bu reaksiyon modelinde reaksiyon hızını kontrol eden adım kimyasal reaksiyon veya difüzyon olacaktır.

Küresel şekilli katılarda meydana gelen reaksiyon kimyasal kontrollü ise ;

$$[1 - (1 - X)^{1/3}] = k.t \quad (2.4)$$

eşitliği geçerlidir ve $[1 - (1 - X)^{1/3}] - t$ ilişkisi lineer olacak ve eğimden hız sabiti hesaplanabilecektir. Burada X, katı taneciğin reaksiyona giren kesri, t ise süredir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonların $[1 - (1 - X)^{1/3}] - t$ değişiminden elde edilen hız sabitlerinin Arrhenius eşitliği uyarınca

$$k = A.e^{-E_a/RT} \quad (2.5)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2.6)$$

$\ln k - 1/T$ değişimi çizilirse elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşittir ve buradan aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

E_a : Aktivasyon enerjisi

T: Sıcaklık (°K)

R: Gaz sabiti

A: Frekans faktörü

Reaksiyonun difüzyonla kontrollü olduğu durumlar için geliştirilen kinetik eşitlikler aşağıda verilmiştir.

i) Jander eşitliği

$$[1 - (1 - X)^{1/3}]^2 = k.t \quad (2.7)$$

ii) Crank-Ginstling ve Brounshtein eşitliği

$$[1-2/3X-(1-X)^{2/3}]=k.t \quad (2.8)$$

iii) Valensi Eşitliği

$$[1+(z-1)X]^{2/3} + (z-1)(1-X)^{2/3} = k.t \quad (2.9)$$

$$z = 1/\alpha \cdot V_p/V_r \quad (2.10)$$

α = Stokiyometri faktörü

V_p = Ürünün molar hacmi

V_r = Reaktanın molar hacmi

Eşitliklerin sol taraflarının t ile değişimi çizildiğinde elde edilen doğruların eğimlerinden k hesaplanabilir. 4 nolu eşitliğe göre $\ln k-1/T$ değişiminden aktivasyon enerjisi bulunabilir. Genellikle aktivasyon enerjisi difüzyon kontrollü proseslerde 0-8 kcal/mol, kimyasal kontrollü proseslerde ise 10 kcal/mol'den büyüktür.

Manganez cevherlerinin sülfürik asit, demir sülfat ve sülfür dioksit çözeltilerinde liç koşulları ve kinetiği bazı kişiler tarafından incelenmiştir

Ma ve Ek [11, 12] karbonatlı manganez cevherlerinin sabit sıcaklık ve karıştırma hızında değişik tane boyutu, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranlarında liç kinetiğini incelemişlerdir. 0.05 mm'den küçük tane boyutu, 130 g/L'den düşük k/s oranları ve $H_2SO_4:MnCO_3$ molar oranları 1:15-1:20 aralığında %90'ın üzerinde dönüşüm saptamışlardır. Revize edilmiş tane modeliyle hesaplanmış kinetik verilerin deney sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğunu, kimyasal reaksiyon ve ürün tabakasındaki difüzyonun hız kontrol adımları olduğunu saptamışlardır. Revize edilmiş tane modelini (11) eşitliği ile açıklamışlardır.

$$t/t^* = F(X) + (\alpha_B k_r d_p / 6 k m r_g) L(X) + (\alpha_B k_r d_p^2 / 24 r g D_e) Q(X) \quad (2.11)$$

Momade [13] Nsuta manganez karbonat cevherlerinin sülfürik asit ile liçinde asit konsantrasyonunun, sıcaklık ve tane boyutunun liç verimine etkisini incelemiştir. Asit konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyonun hızının ve ekstraksiyon veriminin arttığı, 0.125 mm tane boyutunun üzerinde reaksiyonun oda sıcaklığında asit konsantrasyonundan pratik olarak bağımsız olduğunu saptamıştır. Sıcaklığın liç verimi üzerine etkisinin tane boyutuna bağlı olduğu, 0.250-0.710 mm tane boyutu arasında sıcaklığın 30°C 'den 50°C 'ye çıkarılmasıyla önemli bir artış gözlenmemiş, - 0.250 mm tane boyutunda ise %97 liç verimine ulaşılmıştır.

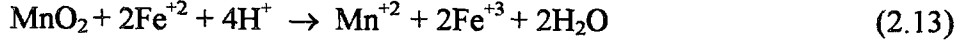
Miller ve Wan [14] MnO₂'nin sulu sülfür dioksit çözeltisinde liç kinetiğini incelemişler ve MnO₂'nin redüksiyon reaksiyonunun elektro kimyasal yüzey reaksiyon kontrollü olduğunu bulmuşlardır. Reaksiyonun SO₂ konsantrasyonun bir buçukuncu dereceden üssü ile ilişkili olduğunu saptamışlar, reaksiyon hızının sıcaklığa önemli derecede bağlı olduğunu ve aktivasyon enerjisini 8.6 kcal/mol olarak bulmuşlardır. Karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerinde etkisi görülmemiş, elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini Butler-Volmer eşitliğini kullanarak analiz etmişler, teorik analizler aşağıdaki hız eşitliği ile verilmiş ve deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğunu bulmuşlardır.

$$\frac{dn_{MnO_2}}{dt} = k * K_a^{0.5} A_c [SO_2]_{total}^{0.5} \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \right)^{0.5} \quad (2.12)$$

Yapılan başka bir çalışmada Abbruzzese [15] İtalyan manganez cevherlerinin manganez ekstraksiyon fizibilitesini saptamak amacıyla sulu SO₂ çözeltisinde süzülme kinetiğini incelemiştir. SO₂ konsantrasyonunun ve çözeltinin pH'ının reaksiyon üzerinde asıl önemli faktörler olduğunu bulmuş ve çözeltinin pH=1.76'nın altında olması, SO₂ konsantrasyonunun ise ağırlıkça %6 civarında olması gerektiğini saptamıştır.

Tekin ve Bayramoğlu [16], MnO₂'nin H₂SO₄'te Fe⁺² iyonlarıyla redüksiyon kinetiği üzerinde çalışmışlardır. β-MnO₂ saf Mn(NO₃)₂'nin ısı tesiriyle parçalanması sonucu

hazırlanmış ve liç işlemi yapılmıştır. MnO_2 'nin Fe^{+2} iyonlarıyla asidik ortamdaki reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.

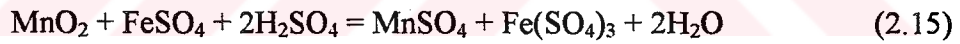


Yüksek karıştırma hızlarında difüzyonun etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ve reaksiyonun yüzey reaksiyon kontrollü olduğunu bulmuşlardır. Aktivasyon enerjisi 28 kJ/mol olarak hesaplanmış ve hız denklemi

$$1-(1-R)^{1/3} = 0,7 \cdot 10^7 [\text{Fe}^{+2}]^{0,5} [\text{H}^+]^{0,5} \exp(-28000/RT) \rho d_0 \quad (2.14)$$

olarak verilmiştir.

Das, Sahoo, ve Rao [17] Hindistan, Orissa manganez cevherlerini demir sülfat çözeltisinde liç etmişlerdir. Liç işlemi sırasında jelimsi yapı oluşmuş ve katı/sıvı ayrımı güçleşmiştir. 147g/L sülfürik asit eklenmesiyle filtrasyon kolaylaşmış ve manganez ekstraksiyonu artmıştır.



Fakat bununla birlikte liç çözeltisinde demir miktarı 3-4 kat artmıştır. Cevher %10 karbonla 750°C'te 1 saat redüklenmiş ve %99 manganez ekstraksiyonu elde edilmiştir. Fakat pahalı redüksiyon adımları ve daha fazla demirin çözeltiliye geçmesine neden olmuştur. 600°C civarında yapılan kavurma işleminde ise manganez ekstraksiyonu azalmıştır.

iii) Çözeltinin temizlenmesi: Manganezin yüksek negatif elektrot potansiyeline sahip olması nedeniyle, elektroliz sırasında diğer metaller katotta manganezden daha önce toplanacaklardır. Bu sebepten dolayı çözeltinin empüritelerden temizlenmesi gerekir. Demir sülfat manganez cevheri (MnO_2) ilavesiyle $\text{Fe}(\text{OH})_3$ halinde çöktürülür. Nikel, kobalt ve diğer empüriteler sulu amonyak ilavesiyle çöktürülür [6].

Hazırlanan temiz çözelti durultulur ve amonyum sülfatla reaksiyona sokulur. Bu reaksiyonla $MnSO_4$ 'teki manganez kompleks amonyum bileşiğine dönüşür ve bu bileşik elektrolizde kolayca parçalanır ve manganez katotda toplanır [6].

iv) Elektroliz: Katotlar paslanmaz çelik levhalardan ve anotlar (%95 Pb ve %5 Sb) veya (Pb+%1 Ag) içeren alaşımdan yapılmıştır. Anotlarda akım yoğunluğunu artırmak için anot levhaları delinir. Kirli çözeltiyi (anolit) temiz çözeltiden ayırmak için anotlar keten kumaşı ile kaplanmış iskeletlerde konumlandırılır. Banyo anot iskeletlerini destekleyecek çift tabana sahiptir. Temiz elektrolit katot ve anot iskeletlerin arasındaki boşluğa alttan beslenir. Kirli elektrolit (anolit) banyonun çift tabanı ve gerçek tabanı arasındaki boşluktan bir boru yardımıyla sürekli olarak akıtılır. Banyo su ile 34 - 37 °C'ye soğutulur. Elektrolizde, hücre voltajı 5-5.3 V ve katotda akım yoğunluğu 370-400 A/m² olarak gerçekleştirilir [6].

Elektrolitik manganez, Ohio, ABD'deki Elkem Metals Company tarafından ticari olarak üretilmektedir. Elektrolitik manganez üretimi için Bureau of Mines prosesinde cevher ilk olarak yüksek oksitleri manganez oksite redüklemek için kavrulur. Daha sonra cevher sülfürik asitle liç edilir. Çözelti amonyak ya da kalsine edilmiş cevher ilavesiyle pH=6'ya getirilir. Demir ve alüminyum çöktürülür ve filtrasyonla uzaklaştırılır. Arsenik, bakır, çinko, kurşun, kobalt ve molibden H_2S gazıyla sülfürler halinde uzaklaştırılır. Ferro sülfür + hava verilerek koloidal sülfür, koloidal metalik sülfürler ve organik maddeler giderilir. Temizlenmiş çözelti bir diyafram hücrede elektroliz edilir. Tablo 2.5'te elektroliz şartları gösterilmiştir [1].

Elektrolitik manganez metali %99.94 saflıktadır. Sülfür ana empüritedir, hidrojeninde empürite olarak miktarı fazladır, fakat 500 °C üzerinde ısıtılarak uzaklaştırılabilir. Tablo 2.6'da elektrolitik manganez metalinin kimyasal analizi verilmiştir [1].

v) Elektrolitik metalin işlenmesi: Manganez elektroliz sırasında katotta ince kırılğan bir tabaka olarak toplanır. Katotlar elektroliz bitiminden 24 saat sonra çıkarılır ve toplanan metal yüzeyin parlaklığını kaybetmemek için %1 potasyum bikromat çözeltisine daldırılır. Daha sonra katotlar suyla yıkanır ve kurutulur. Manganez

katotların ters yönler bükülmesiyle alınır. İnce tabaka halindeki manganez metali indüksiyon fırınında ergitilir ve demir külçeleri içerisine dökülür [6].

Tablo 2.5- Elektrolitik manganez üretiminde proses parametreleri [1].

Katolit (beslenen temiz çözelti)	
Mn , (MnSO_4 formundaki) , (g / l)	30 - 40
(NH_4) ₂ SO_4 , (g / l)	125 - 150
SO_2 , (g / l)	0.01
Yapıştırıcı , (g / l)	0.008 - 0.016
Anolit	
Mn (MnSO_2 formundaki) , (g / l)	10 - 20
H_2SO_4 , (g / l)	25 - 40
(NH_4) ₂ SO_4 , (g / l)	125 - 150
Akım Yoğunluğu, A / m ²	430 - 465
Katolit pH	6 - 7.2
Anod Kompozisyonu	(Pb+%5 Sb) veya (Pb + %1 Ag)
Katod Kompozisyonu	316 paslanmaz çelik veya Ti
Hücre Voltajı, V	5.1
Diyafram	510.3 gr keten
Enerji Tüketimi, kWs/t	7.9 - 8.8
Akım Randımanı , %	60 - 65

Tablo 2.6- Elektrolitik manganez metalinin kimyasal analizi ,(%) [4].

Fe	0.0015	Mo	0.0010
Cu	0.0010	Sülfür S	0.0170
As	0.0005	Sülfat S	0.0140
Co	0.0025	C	0.0020
Ni	0.0025	H ₂	0.0150
Pb	0.0025		

2.5.2. Pirometalurjik Manganez Alaşımları Üretim Yöntemleri

Endüstride mangan cevherlerinden redükleyici olarak C, Si ve Al kullanılarak ferromanganez veya metalik mangan üretilmektedir.

i) Yüksek karbonlu ferromanganez: Yüksek karbonlu ferromanganez endüstride redükleyici olarak karbon kullanılarak yüksek fırınlarda veya elektrik ark fırınlarında üretilebilir [18]. Önceleri yüksek karbonlu ferromanganezin çoğu yüksek fırınlarda üretiliyordu ve yüksek fırın prosesi demirin üretimine benzerdi. 1978'den sonra yüksek fırınlarda yüksek karbonlu ferromanganez üretimi devam etmemiş ve Avrupa'da hızlı bir şekilde azalmıştır. Dünya çelik üretiminin hızlı bir şekilde artmasıyla 20-40 MW boyutlarında birçok yüksek karbonlu elektrik ark fırını kurulmuştur. Elektrik ark fırınlarında elektrod çapı, fırın çapı, pota derinliği ve transformatör voltaj aralığı önemli dizayn parametreleridir. Ortalama olarak ton çelik başına mangan tüketimi 7.5 kg/t çeliktir. Tüketilen bu manganın %75'i ise yüksek karbonlu alaşımlardan sağlanır. Tablo 2.7'de mangan ferroalaşımlarının spesifikasyonları ve kompozisyonları verilmiştir [19].

Bethlehem Steel Company, U.S. Steel Corporation ve E.S. Lavino Company yüksek fırınlarda ferromanganez üretmektedir. The Mining and Metal Division at Union Carbide Corporation, Ohio Ferro Alloys Corporation of America şirketleri ise elektrik ark fırınlarında üretim yapmaktadır[1].

ii) Silikomanganez: Silikomanganez elektrik ark fırınlarında redükleyici olarak karbon kullanılarak silisyum ilavesiyle üretilir. Ergitme prosesi yüksek karbonlu ferromanganezin elektrik ark fırınındaki ergitmesine benzerdir. Fırın şarjında ise farklar vardır. Şarj daha fazla kuvars ve gerekirse curuf kompozisyonunu ayarlamak için dolomit ve kireç içerir. Fırına verilen elektrik yükü, fırın potası, elektrod çapı ve elektrod aralıkları daha küçüktür. Silikomanganez yüksek karbonlu ferromanganezden daha az karbon içerir ama bununla birlikte karbona doyurulmuştur. [19].

Tablo 2.7- Manganez ferroalaşımlarının tipik kompozisyonları, %^a [19].

Alaşıım	Mn	C (max)	Si (max)	P (max)	S (max)	As (max)	Fe	Pb (max)
Ferromanganez								
yüksek karbonlu								
A kalite	78 - 82	7.5	1.2	0.35	0.05	0.30	7.8 - 11.8	0.050
B kalite	76 - 78	7.5	1.2	0.35	0.05	0.30	11.8 - 13.8	0.050
C kalite	74 - 76	7.5	1.2	0.35	0.05	0.30	13.8 - 15.8	0.050
yaygın çeşidi	78 - 80	6.7	0.7	0.30	0.04	0.25	12 - 14	0.050
Orta Karbonlu								
Yaygın kalite	80 - 85	1.5	1.5	0.30	0.02	0.15	11 - 16	0.050
MS kalite	80 - 85	1.5	0.35	0.30	0.02	0.15	11 - 16	0.050
Düşük Karbonlu	85 - 90	^b	2.00	0.20	0.02	0.10	7 - 12	0.020
Siilikomanez	65 - 68	2.00	16.0 - 18.5	0.20	0.04	0.10	10.5 - 16.0	0.030
Siiko-ferromanganez	63 - 66	0.08	28 - 32	0.05	0.04	0.15	1 - 8	0.050

^a Kaynak : ASTM ve Union Carbide spesifikasyonları.^b 0.50, 0.30, 0.15, 0.10 ve 0.070 %C içerir.

iii) Düşük karbonlu silikomanganez: Düşük karbonlu silikomanganez (%28-32 Si ve %0.06'dan az C) üretimi iki adımda gerçekleştirilir. İlk olarak %16-18 Si ve %2 civarında C içeren silikomanganez yapılır. Daha sonra bu katı halde kuvars, kok ve kömürle elektrik ark fırınına şarj edilir ve ergimiş silikomanganezdeki kuvars silisyuma redüklenir ve karbonla yer değiştirir [19].

iv) Rafine ferromanganez: Rafine ferromanganez, silikomanganez veya düşük karbonlu silikomanganezdeki silisyumun mangan cevheri veya kireçle reaksiyonu sonucu üretilir. Rafine ferromanganez karbona doyurulmamıştır ve minimum %0.10, maksimum %1.15 C içerir. Geçen 20 yıl içerisinde silisyum rafinasyon prosesi için çeşitli prosesler geliştirilmiştir. Tüm bu proseslerde silikomanganin üretildiği bir daldırmalı ark fırını ve bir rafinasyon fırını mevcuttur. Rafinasyon fırını genelde açık ark devirme fırınıdır [19].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmalarda Denizli-Tavas yöresi manganez cevherlerinin hidro ve elektrometalurjik yollarla işlenerek metalik manganez eldesinde ilk adım olan çözündürme proses parametrelerinin optimizasyonuna çalışılmıştır. Deneylerde tane boyutu, sıcaklık, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranının liç verimi üzerine etkisi incelenmiş ve optimum liç koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca cevhere kalsinasyon işlemi uygulanmış ve kalsinasyonun liç verimine etkisi gözlenmiştir.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda Denizli-Tavas Ulukent Manganez işletmesinden alınarak İ.T.Ü. Maden Fakültesine zenginleştirme ve ferromangan üretiminde kullanılabilme olanaklarının saptanması amacıyla getirilen manganez cevheri kullanılmıştır. Cevher çeneli ve merdaneli kırıcılardan geçirilerek tane boyutu 1 mm'nin altına indirilmiştir. Daha sonra bu malzeme titreşimli öğütücüde öğütülmüştür. Öğütülen malzemenin kimyasal analizi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1- Manganez cevherinin kimyasal analizi.

Element	%	Element	%	Element	%
Mn	35	Al	1.16	S	0.1877
SiO ₂	17.30	Cu	0.24	Ca	5.65
Fe	3.25	P	0.075	C	3.07

Cevherin Rigaku marka X-ışınları cihazı ile yapılan analizde manganezin karbonatlı ve silikatlı yapıda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.1). JEOL JSM-T330 marka Scanning Electron Microscope ile -0.075;+0.038 mm tane boyutundaki cevherin mikroyapı

fotorafları çekilmiş (Şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5) ve 75x büyütmede genel bir EDS analizi alınmıştır (Şekil 3.6).

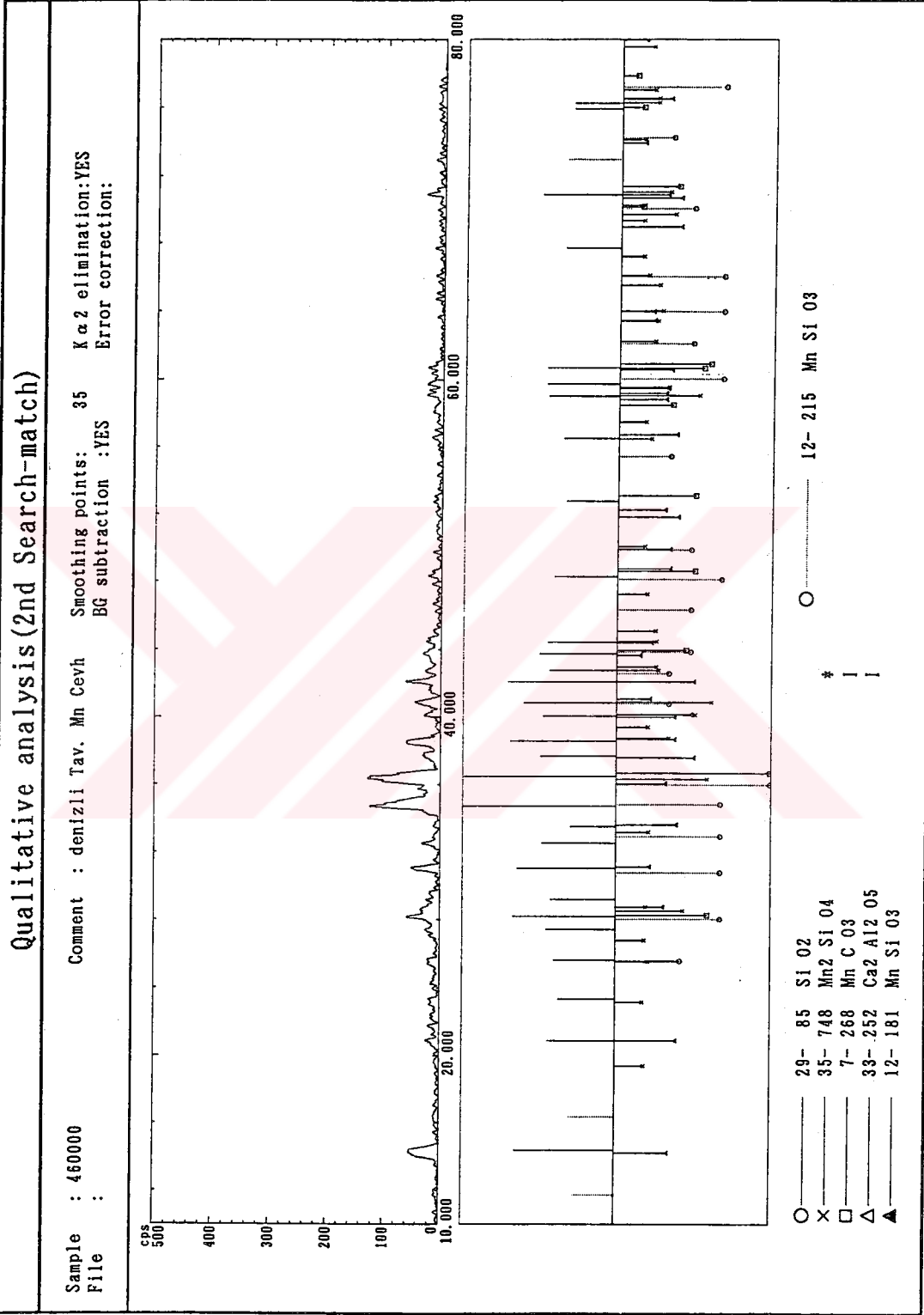
İ.T.Ü. Maden Fakültesi tarafından cevhere yapılan mineralojik ve elementel analizlerin sonuçları Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2- Manganez cevherinin mineralojik analizi [20].

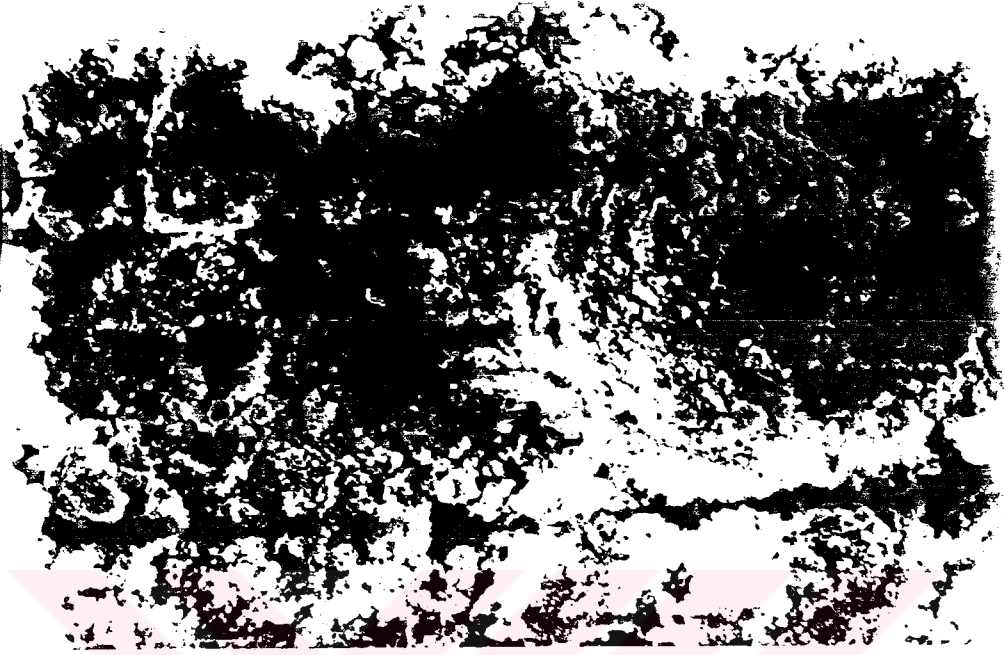
Mineral	%Ağırlık
Braunit , $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_2$	30.0
Rodokrozit , MnCO_3	24.0
Hausmannit , Mn_3O_4	3.0
Pirolüsit + Psilomelan	7.0
Diğer Mn mineralleri	3.0
Karbonatlı gang	17.0
Kuars ve silikath gang	16.0
Toplam	100.0

Tablo 3.3- Manganez cevherinin elementel analizi [20].

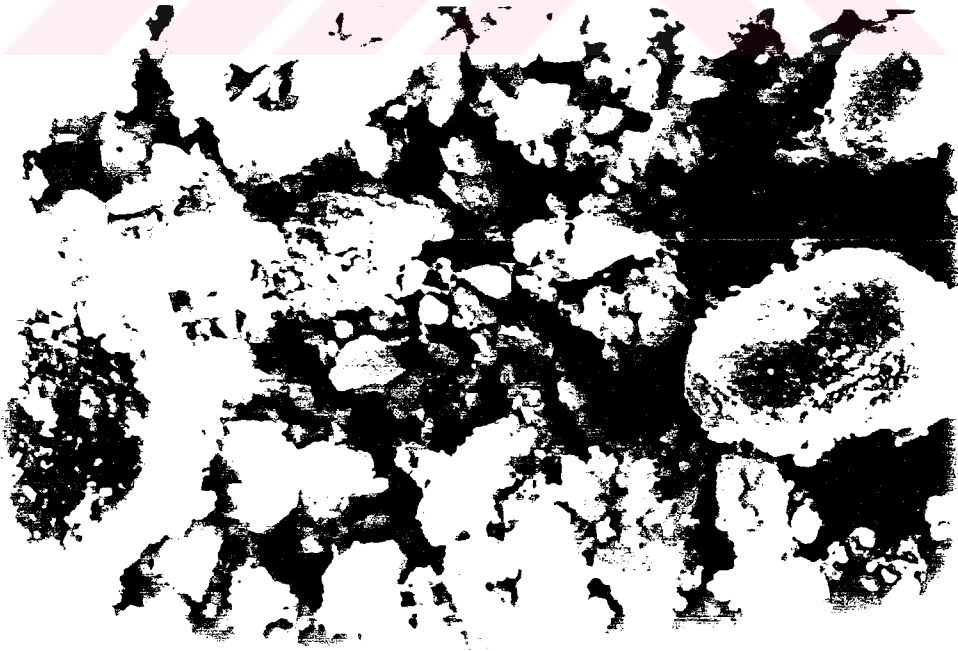
Element	%	Element	%
Mn	34.4	P_2O_5	0.3
MnO_2	5.86	Na_2O	0.5
SiO_2	19.30	K_2O	0.48
Fe_2O_3	4.46	H_2O	3.13
CaO	8.24	Co	0.003
Al_2O_3	2.95	Ni	0.003
MgO	2.03	Ateş kaybı	13.39



Şekil 3.1- Manganez cevherinin X-ışınları difraksiyon paterni.



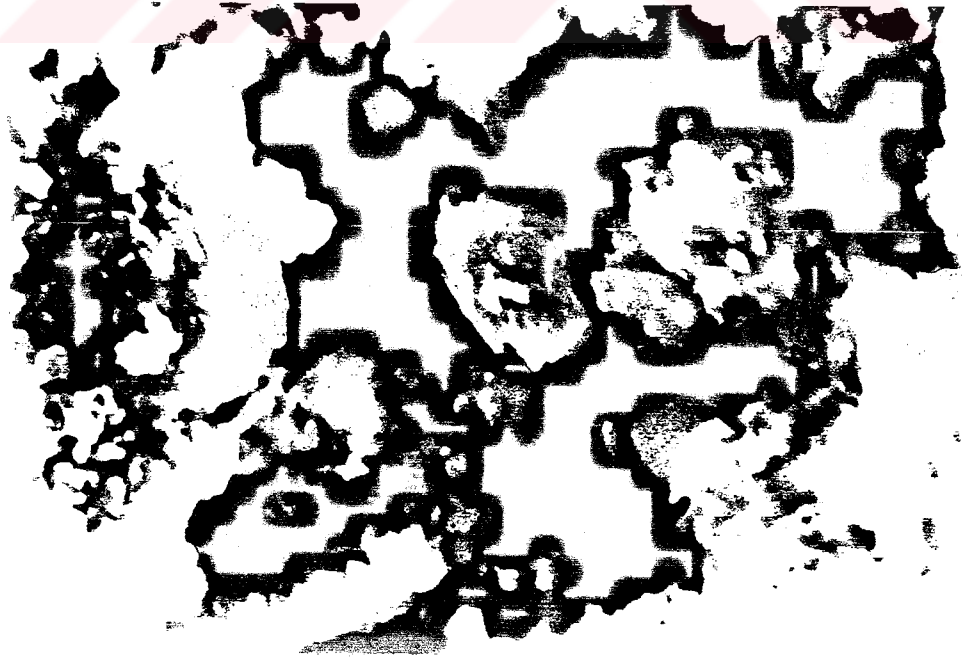
Şekil 3.2- 1000x büyütmedeki tanelerin görünümü.



Şekil 3.3- 3500x büyütmedeki tanelerin görünümü.

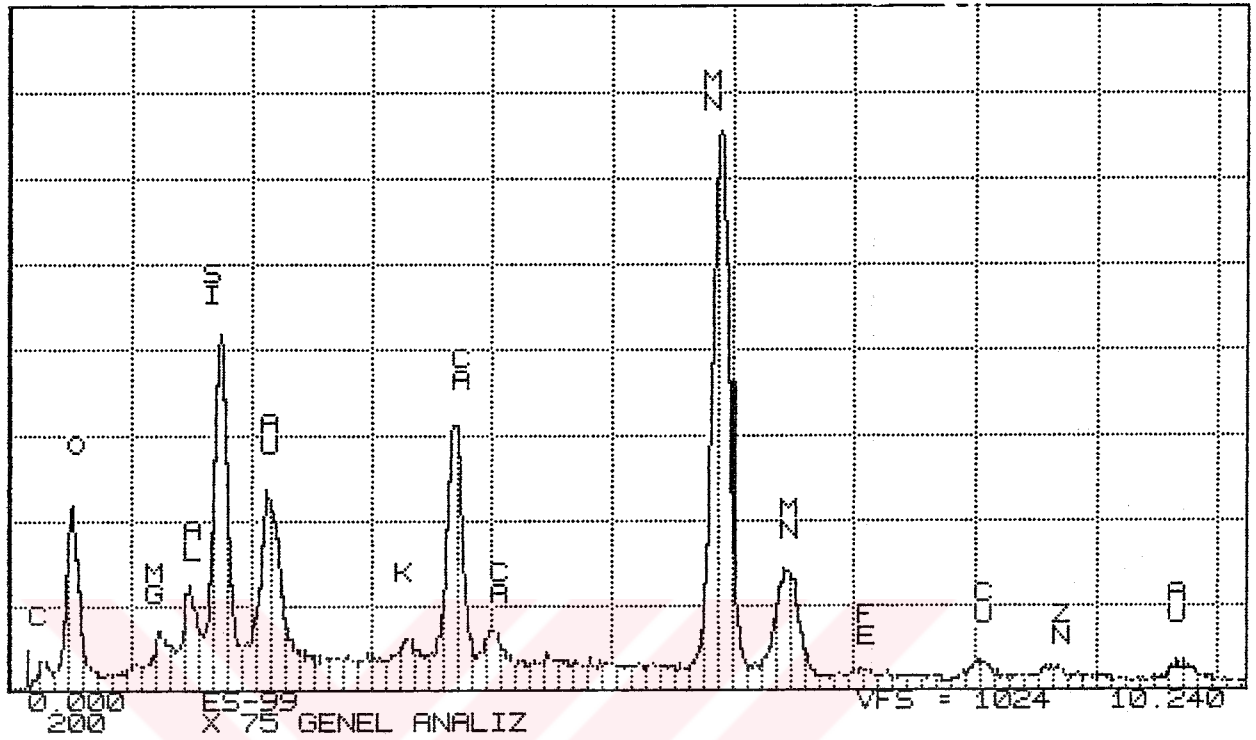


Şekil 3.4- 5000x büyütmedeki tanelerin görünümü.



Şekil 3.5- 7500x büyütmedeki tanelerin görünümü.

TN-5500
Cursor: 0.000keV = 0



SQ: SETUP DEFINITIONS

SQ: QUANTIFY

X 75 GENEL ANALIZ

Standardless Analysis

20.0 kV 41.1 Degrees

PRZ Correction 20.00 kV 41.09 deg

No.of Iterations = 4

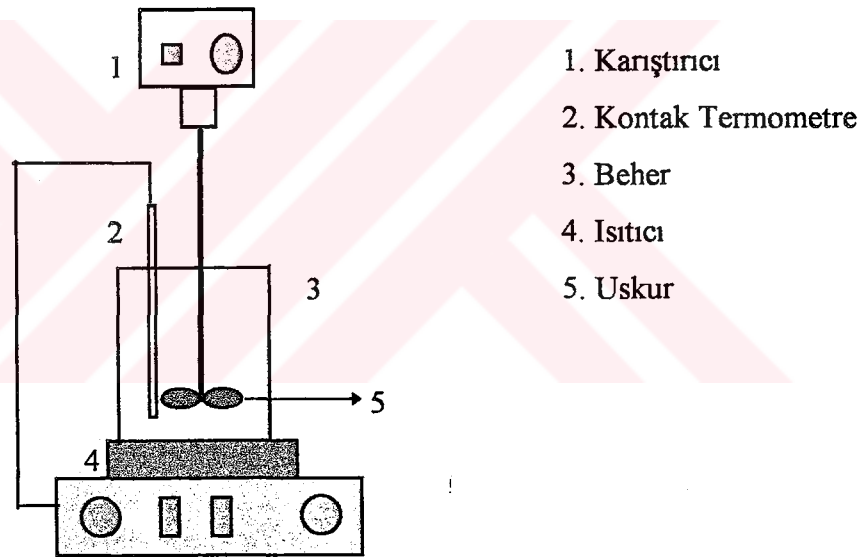
Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Mg-K	0.067	0.928	2.190	0.994	2.021	19.42	13.60
Al-K	0.070	0.962	2.010	0.993	1.920	17.19	13.37
Si-K	0.150	0.939	1.851	0.999	1.736	32.20	26.06
K -K	0.006	0.983	1.159	0.976	1.113	0.55	0.62
Ca-K	0.071	0.979	1.123	0.984	1.082	6.64	7.67
Mn-K	0.270	1.106	1.025	0.996	1.129	19.28	30.52
Fe-K	0.036	1.086	1.015	0.994	1.096	2.44	3.92
Cu-K	0.022	1.132	1.033	1.000	1.169	1.43	2.61
Zn-K	0.014	1.134	1.025	1.000	1.162	0.86	1.62
Total=							100.00%

Şekil 3.6 - 75x büyütmedeki genel EDS analizi.

Tane boyutunun liç verimine etkisini gözlemek amacı ile öğütülen malzeme beş fraksiyonlu bir eleme işlemine tabi tutulmuş ve $-0.5; +0.3$, $-0.3; +0.106$, $-0.106; +0.075$, $-0.075; +0.038$ ve -0.038 mm elek açıklığındaki elekler kullanılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Deneyler cam beherde cam uskurla karıştırma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti Ikamag RCT marka ısıtıcıyla ısıtılmış ve kontak termometre vasıtasıyla sıcaklığı sabit tutulmuştur. Karıştırma işleminde Ika-Werk marka 100-2000 devir/dakika karıştırma hızı sağlayabilen karıştırıcı kullanılmıştır. Şekil 3.7’de deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.7- Deney düzeneği

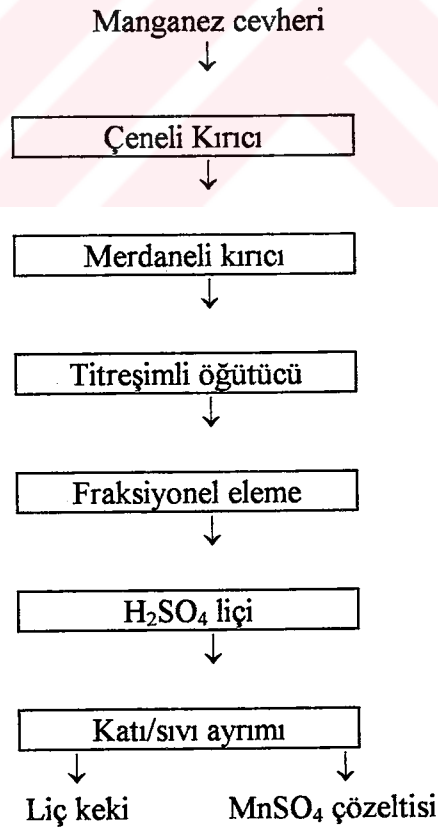
3.3. Deneylerin Yapılışı

İstenilen konsantrasyonda hazırlanan çözelti deney sıcaklığına ısıtıldıktan sonra karıştırma yapılırken cevher yavaş yavaş ilave edilmiştir. Deney sırasında zamana bağlı olarak pipetle çözeltilerden numune çekilmiş, katı/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerdeki manganez miktarı analiz edilmiştir.

Deney koşulları aşağıda verilmiştir.

Tane boyutu	: 0.5 - 0.038 mm
Sıcaklık	: 20 - 50°C
Asit konsantrasyonu	: 0.5 M - 2.0 M
Katı / Sıvı oranı	: 1/ 7.5 - 1/ 20
Karıştırma hızı	: 850 devir/dakika
Süre	: 180 dakika

Cevherin doğrudan liçi yerine önce kalsine edip daha sonra liç edilmesinin yaratacağı çözünme farkını görmek amacıyla -0.106;+0.075 mm tane boyutundaki malzeme atmosfer kontrollü bir fırında 800°C'de bir saat süreyle kalsine edilmiştir. Malzeme daha sonra 100°C'nin altına fırında soğutulmuştur. Şekil 3.8'de deneysel akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.8 - Deneysel çalışmanın kademeleri.

BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI

Yapılan deneyler beş grup altında toplanabilir. 1. grup deneylerde tane boyutu, 2. grup deneylerde sıcaklık, 3. grup deneylerde asit konsantrasyonu, 4. grup deneylerde katı/sıvı oranı, 5. grup deneylerde ise kalsinasyonun liç verimine etkisi gözlenmiştir. Deney parametreleri değiştirilerek optimum liç koşulları saptanmaya çalışılmıştır.

4.1. Tane Boyutunun Liç Verimine Etkisi

Tane boyutu deneylerinde -0.5;+0.3, -0.3;+0.106, -0.106;+0.075, -0.075; +0.038, -0.038 mm tane boyutlu cevher kullanılmıştır. Tane boyutu 1 mm'nin altına öğütülmüş malzemeden 100 gr alınmış ve tane boyutuna göre manganez dağılımı Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1- Tane boyutuna göre manganez dağılımı.

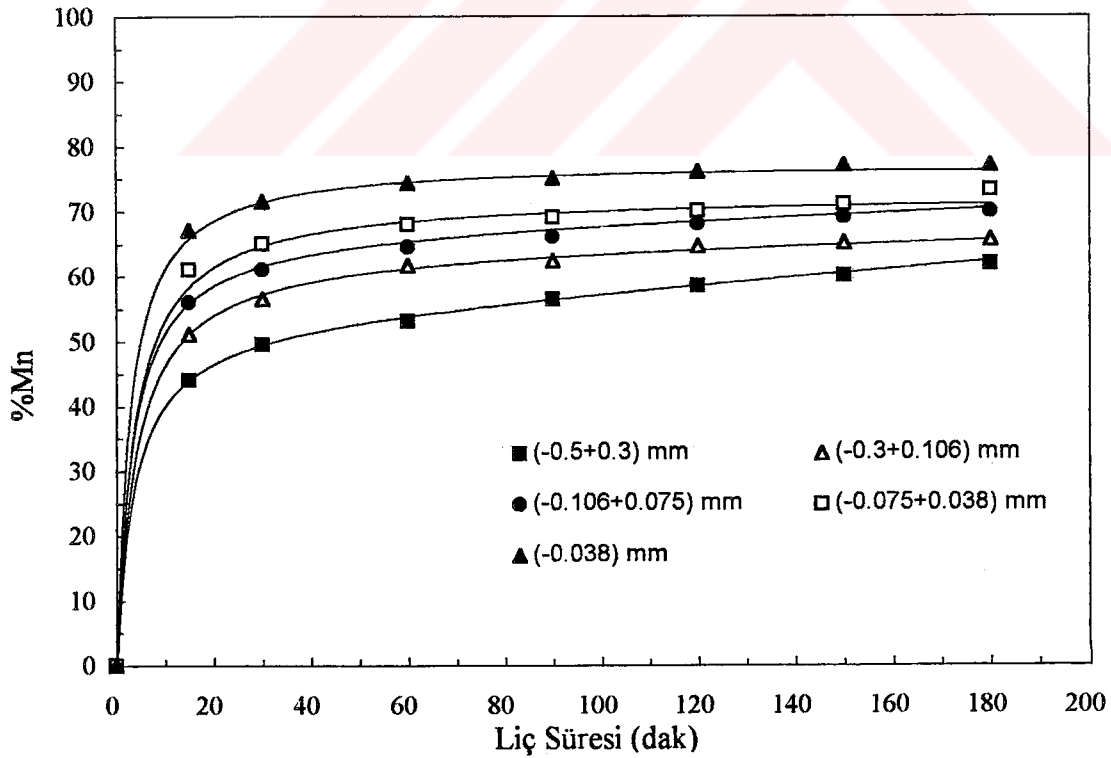
Tane Boyutu (mm)	Manganez (%)	Ağırlık (gr)
-1.00 ; +0.5	37.13	10.00
-0.5 ; +0.3	36.94	30.60
-0.3 ; +0.106	34.84	43.10
-0.106 ; +0.075	32.14	6.90
-0.075 ; +0.038	32.31	9.00
-0.038	30.56	0.30

Tane boyutunun liç verimine etkisi Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Tahmin edildiği gibi liç verimi tane boyutunun azalması ile artmaktadır. -0.5;+0.3 mm tane boyutundaki malzemenin 15. dakikadaki liç verimi %44 iken -0.038 mm tane boyutundaki malzemenin 15. dakikadaki liç verimi %67'dir. -0.075;+0.038 mm tane boyutunda reaksiyon 1 saat sonunda hemen hemen sona erdiği görülmektedir. Tane boyutunun

liç verimine etkisi Şekil 4.1'de verilmiştir. $-0.5+0.3$, $-0.3+0.106$ mm tane boyutunda ise reaksiyon 3 saat sonunda bile sona ermemiştir.

Tablo 4.2- Tane boyutunun liç verimine etkisi (sıcaklık 20°C , 1 M H_2SO_4 , 850 devir/dakika, $k/s=1/10$).

Süre dakika	% Mn				
	$-0.5+0.3$ mm	$-0.3+0.106$ mm	$-0.106+0.075$ mm	$+0.075;-0.038$ mm	-0.038 mm
15	44	51	56	61	67
30	50	57	61	65	72
60	53	62	65	68	74
90	56	62	66	69	75
120	58	65	68	70	76
150	60	65	69	71	77
180	62	66	70	73	77



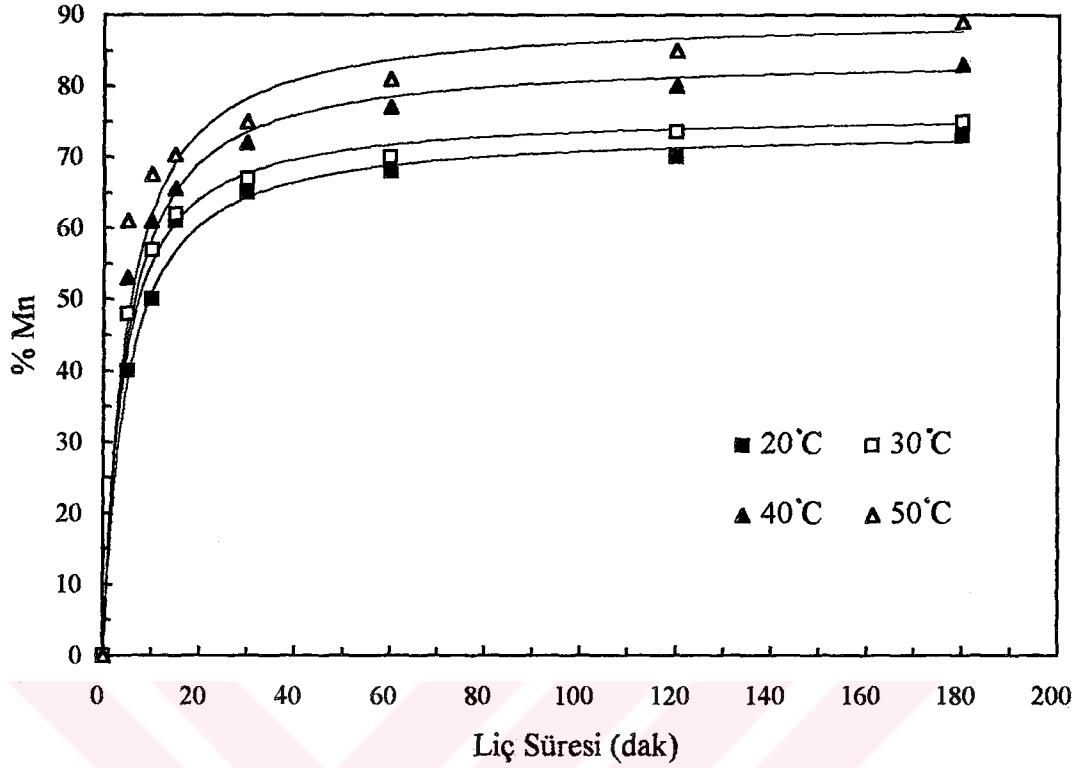
Şekil 4.1- Tane boyutunun liç verimine etkisi (sıcaklık 20°C , 1 M H_2SO_4 , 850devir/dakika, $k/s=1/10$).

4.2. Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi

-0.075;+0.038 mm tane boyutundaki malzeme 20,30,40 ve 50°C'de liç edilmiş, sıcaklığın liç verimine etkisi Tablo 4.3'de gösterilmiştir. Sıcaklığın 20°C'den 30°C'ye çıkartılmasıyla 3 saat sonunda liç veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiş, fakat sıcaklığın 40°C'den ve 50°C'ye çıkartılmasıyla reaksiyonun hızı ve liç verimi önemli derecede artmıştır. 20°C'de 3 saat sonunda liç verimi %73 iken, 50°C'de 15 dakika içerisinde %70 liç verimine ulaşılmış ve üç saat sonunda liç verimi %89'a yükselmiştir (Şekil 4.2). 30°C'de liç kekinde X-ışınları difraksiyonu çekilmiş ve katıdaki manganın silikatlı yapıda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3).

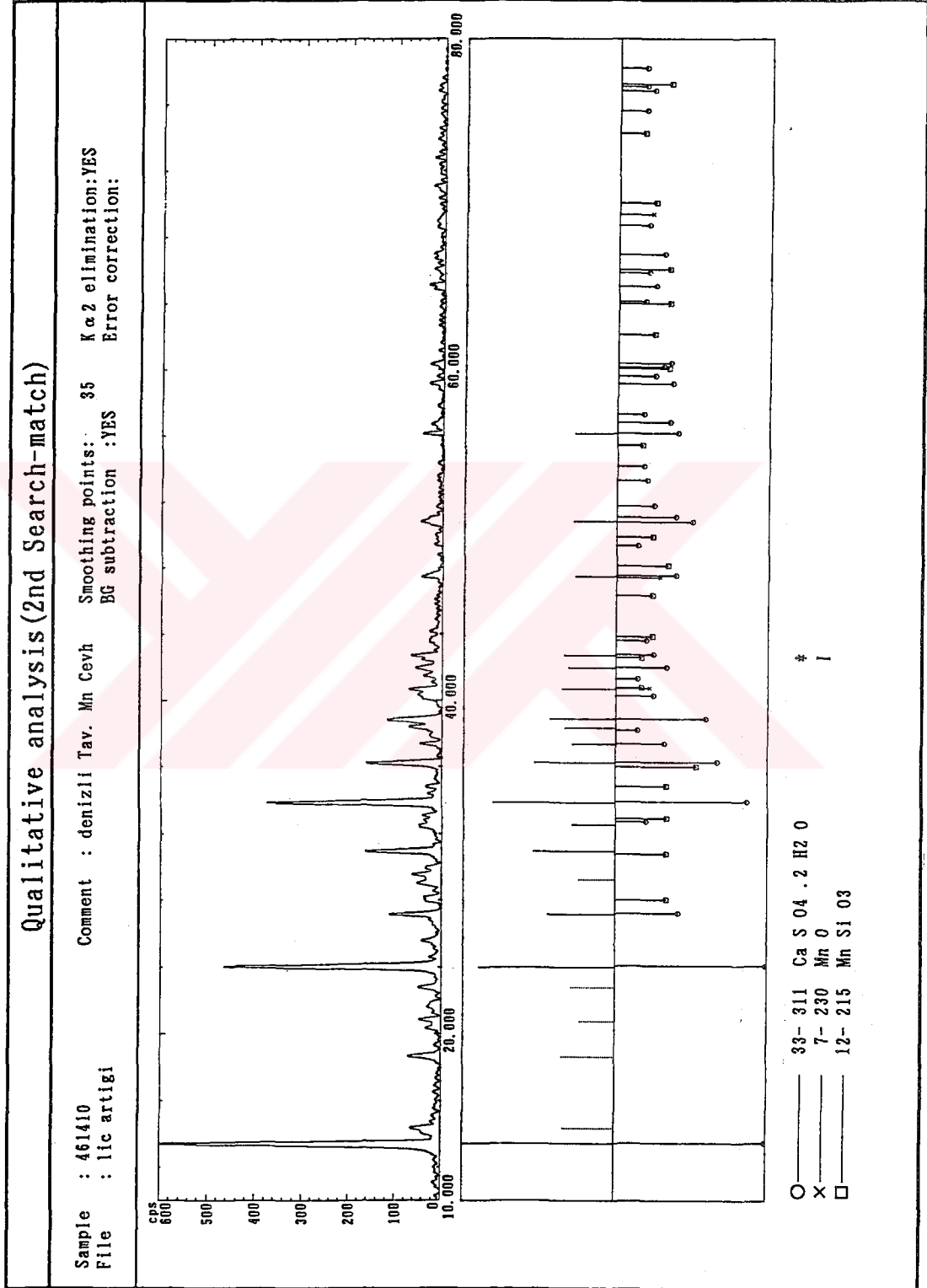
Tablo 4.3-Sıcaklığın liç verimine etkisi (-0.075;+0.038mm, 1 M H₂SO₄, 850 devir/dakika, k/s=1/10).

Süre dakika	% Mn			
	20°C	30°C	40°C	50°C
5	40	48	53	61
10	50	57	61	68
15	61	62	66	70
30	65	67	72	75
60	68	70	77	81
120	70	74	80	85
180	73	75	83	89

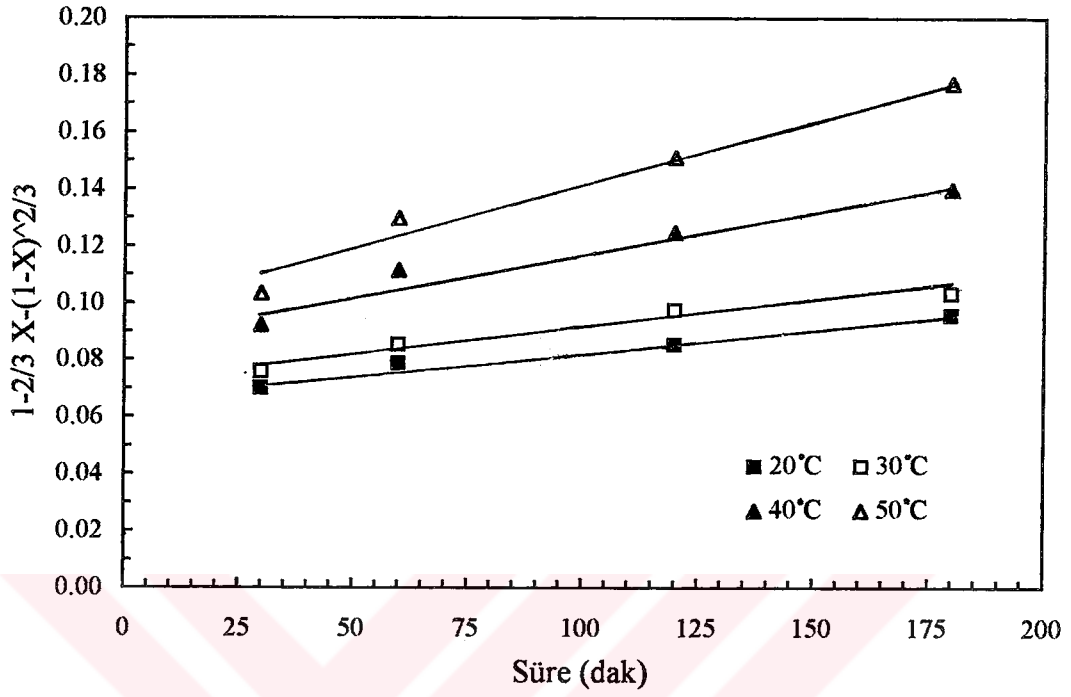


Şekil 4.2- Sıcaklığın liç verimine etkisi (-0.075;+0.038mm, 1 M H_2SO_4 , 850 devir/dakika, $k/s=1/10$).

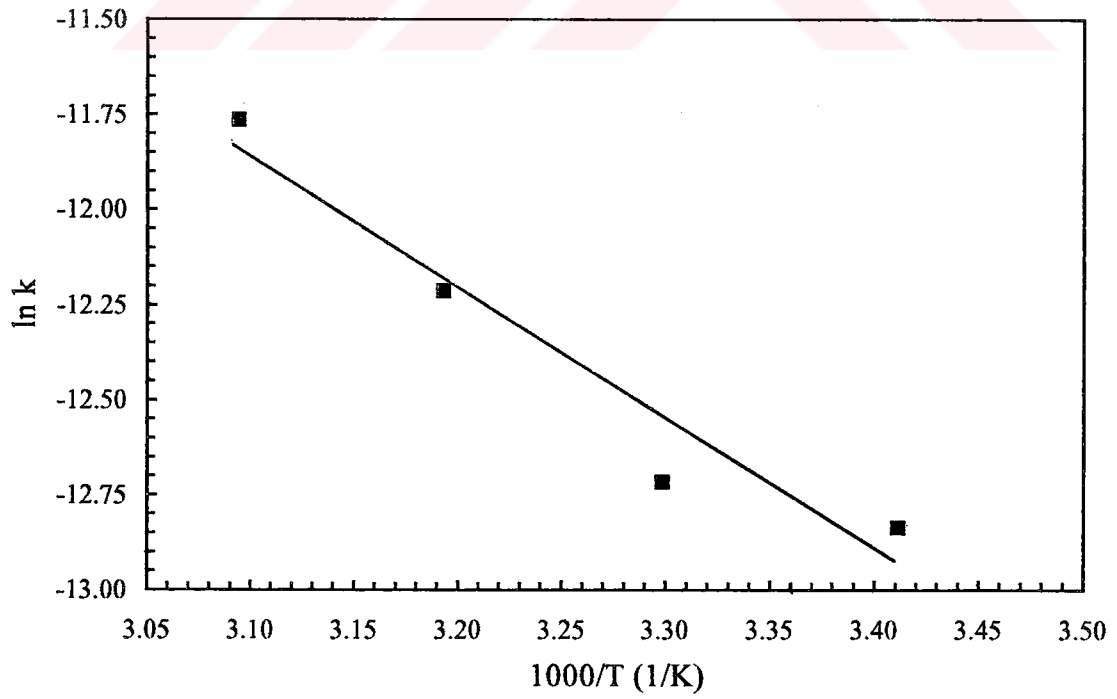
Sıcaklığın manganez çözünme verimine etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen datalar, önceki bölümde verilen kinetik modellere uygulandığında, deney sonuçlarındanda görüldüğü gibi Mn çözünmesi ilk dakikalarda çok hızlı gelişmekte daha sonra yavaş bir artış göstererek sürmektedir. Elde edilen datalar kinetik modellere uygulandığında ilk 15 dakikalık %Mn değerleri ihmal edilerek oluşturulan dataların CGB modeline göre işlenmesi sonucu elde edilen k değerlerinden çizilen $\ln k - 1000/T$ grafiginden $E_a=7$ Kcal/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.4, 4.5).



Şekil 4.3- Liç kekinin X-ışınları difraksiyon paterni.



Şekil 4.4- $[1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3}] - t$ değişimi.



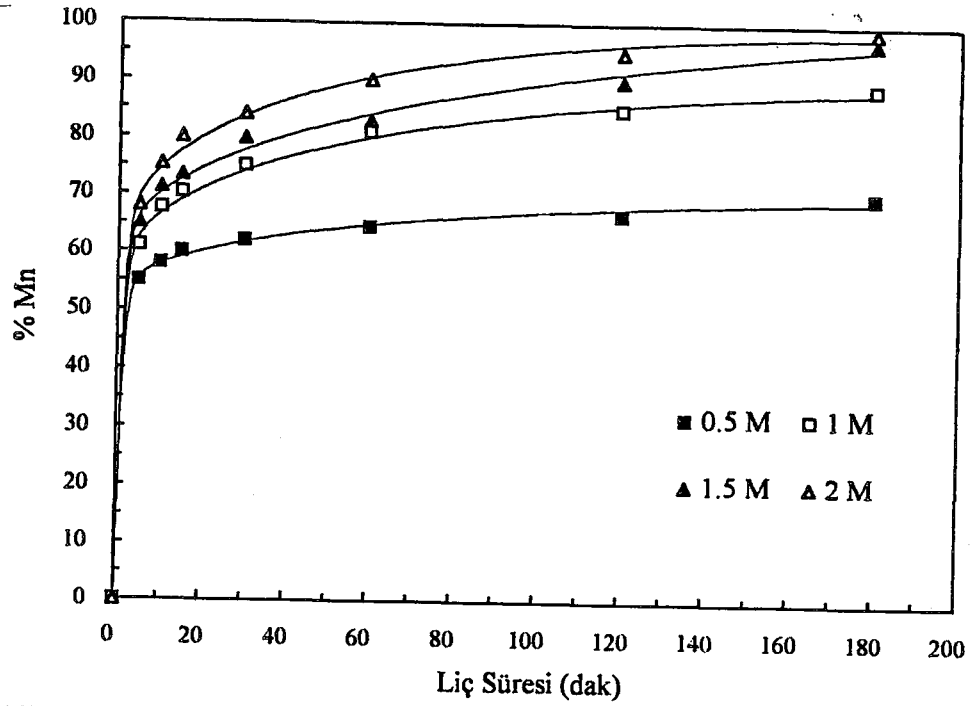
Şekil 4.5 - $\ln k - 1000/T$ grafiği.

4.3. Asit Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi

-0.075;+0.038 mm tane boyutunda 50°C'de ve 1/10 k/s oranında 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 M H₂SO₄ konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit konsantrasyonunun artmasıyla verimde bir artış sağlanmıştır. Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre liç işleminin ilk 15 dakikası içerisinde reaksiyonun çok hızlı geliştiği daha sonra ise yavaş bir artış göstererek ilerlediği görülmektedir (Şekil 4.4). Asit konsantrasyonunun 1 M'dan 2 M H₂SO₄ konsantrasyonuna çıkartılmasıyla 3 saat sonundaki liç verimi %89'dan %99'a yükselmiştir.

Tablo 4.4- Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi (-0.075;+0.038mm, 50°C, 850 devir/dakika, k/s=1/10).

Süre dakika	% Mn			
	0.5 M	1.0 M	1.5 M	2.0 M
5	55	61	65	68
10	58	68	71	75
15	60	70	73	80
30	62	75	80	84
60	65	81	83	90
120	67	85	90	95
180	70	89	97	99



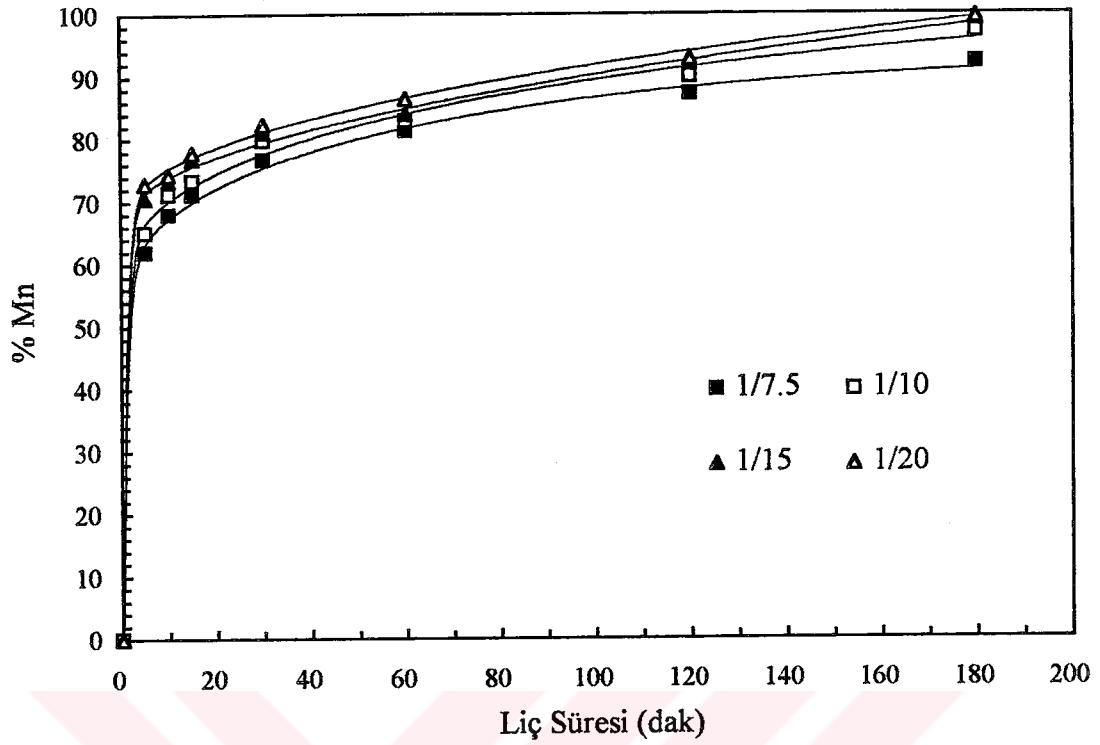
Şekil 4.6- Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi (-0.075;+0.038mm, 50°C, 850 devir/dakika, k/s=1/10).

4.4 . Katı / Sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi

Katı/sıvı oranı deneylerinde 1/7.5, 1/10, 1/15, 1/20 k/s oranlarında yapılan deney sonuçlarına göre manganez verimlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Tablo 4.5 ve Şekil 4.5'te k/s oranının liç verimine etkisi verilmiştir.

Tablo 4.5- Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi (-0.075;+0.038mm, 50°C, 850 devir/dakika, 1.5 M H₂SO₄).

Süre dakika	% Mn			
	1/7.5	1/10	1/15	1/20
5	62	65	71	73
10	68	71	73	74
15	71	73	77	78
30	77	80	81	82
60	81	83	84	87
120	87	90	92	93
180	92	97	99	100



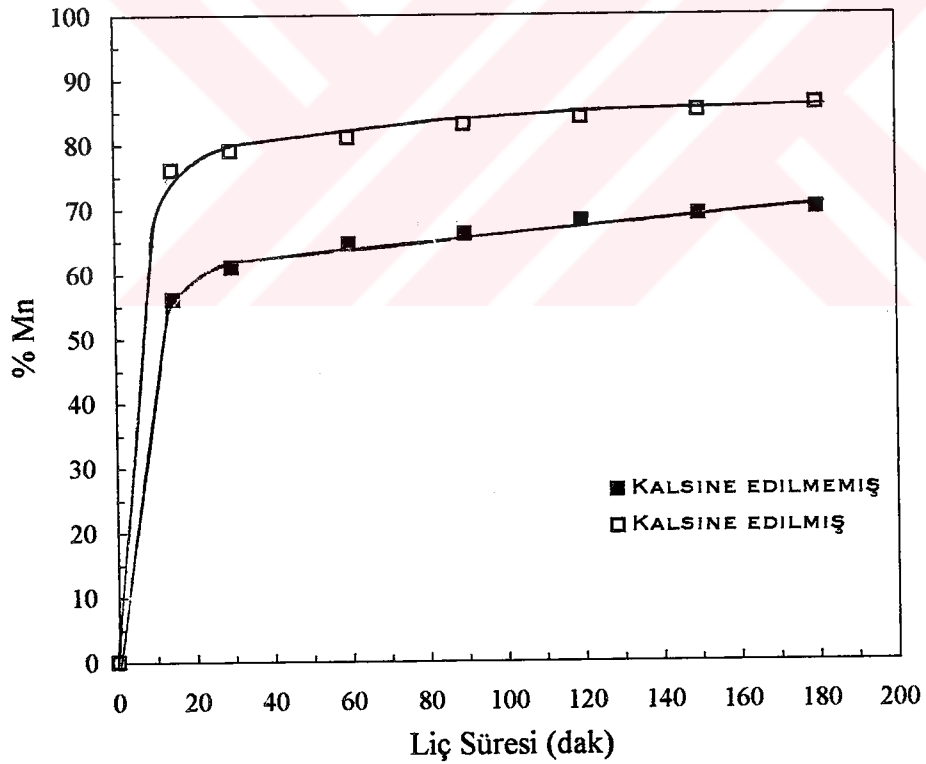
Şekil 4.7- Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi (-0.075;+0.038mm, 50°C, 850 devir/dakika, 1.5 M H₂SO₄).

4.5. Kalsinasyonun Liç Verimine Etkisi

-0.106;+0.075 mm tane boyutundaki cevhere 800°C'de yapılan kalsinasyon işlemiyle liç veriminde ve reaksiyonun hızında önemli bir artış sağlanmıştır. Kalsinasyonun liç verimine etkisi Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Kalsinasyon işlemiyle % 18.3'lük bir ağırlık kaybı gözlenmiş ve cevherin manganez içeriği %31.60'tan %38.70'e yükselmiştir. Oda sıcaklığında yapılan liç işlemi sonucunda kalsinasyon yapılmamış cevhere göre liç veriminde % 16'lık verim artışı sağlanmıştır (Şekil 4.6).

Tablo 4.6- Kalsinasyonun liç verimine etkisi (-0.106;+0.075 mm, 20°C, 850 devir/dakika, 1.0 M H₂SO₄).

Süre (dakika)	% Mn	
	Kalsine edilmemiş	Kalsine edilmiş
15	56	76
30	61	80
60	65	81
90	66	83
120	68	84
150	69	85
180	70	86



Şekil 4.8- Kalsinasyonun liç verimine etkisi (-0.106;+0.075mm, 20°C, 850 devir/dakika, 1.0 M H₂SO₄).

GENEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

1- Denizli-Ulukent işletmesi tarafından çıkarılan manganez cevheri %35-40 manganez içermektedir. Çıkarılan bu cevher tuvenan cevher olarak ihraç edilmektedir.

2- Bu cevher, elektrolitik manganez metali üretimi için ilk aşama olan çözeltiye alma kademesinde sülfürik asit ile çözeltiye alınabilmektedir. Çözümleme işlemlerinde, liç verimi üzerinde etkisi bulunan parametreler değiştirilerek optimum liç koşulları saptanmıştır.

3- Cevher, 1 M H_2SO_4 ile 1/10 katı/sıvı oranında 50°C ve 850 devir/dakika karıştırma hızında liç edilerek %89 liç verimi elde edilmiştir. Deneyler sırasında, çözeltiye katı ilave edilirken köpürmeler gözlenmiştir. Düşük tane boyutu ve yüksek sıcaklıklarda bu köpürmeler artmıştır.

4- Liç işleminin ilk 15 dakikası içerisinde gaz çıkışı gözlenmiş ve reaksiyonun büyük bir bölümünün ilk yarım saat içerisinde sona erdiği daha sonra reaksiyonun yavaş bir artışla ilerlediği gözlenmiştir. Liç işleminin ilk zamanlarında Mn-karbonat süratle çözeltiye geçmiş, Mn-silikat ise yavaş yavaş çözeltiye geçmiştir.

5- 1.5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 50°C, -0.075;+0.038 mm tane boyutu, 850 devir/dakika karıştırma hızı ve 1/20 katı/sıvı oranında %100 verimle manganez çözeltiye alınmıştır.

6- Normal şartlar altında cevher içerisinde mineralojik analizler sonucu %6 civarında tespit edilen MnO_2 'nin H_2SO_4 'te çözünürlüğü yoktur ve %100 liç verimi beklenemez. Fakat çözeltiye geçen demir, +4 değerli manganesi +2 değerli manganeye indirgeyerek MnO_2 'nin de çözeltiye alınmasını sağlamıştır.

7- Sıcaklığın, manganezin çözünme verimi üzerine etkisinin araştırıldığı deneylerden elde edilen bulguların önceki bölüme verilen kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Ancak, liç işleminin ilk dakikalarında başlayan ve şiddetli CO₂ çıkışıyla karakterize olan karbonat parçalanması ve Mn çözünmesi sürelerinde daha yavaş bir artış göstererek sürmektedir.

Deneyisel bulgular, ileri sürülen kinetik modeller içinde en uyumlu olarak CGB modeli ile açıklanabilmekte ve çözümlendirmenin ilk 15 dakikalık %Mn değerleri ihmal edilip ilaleyen sürelerdeki verim değerlerinin CGB modeline göre işlenmesi sonucu elde edilen k değerlerinden yararlanılarak oluşturulan $\ln k - 1000/T$ ilişkisi 7 kcal/mol gibi bir çözünme aktivasyon enerjisi değeri vermektedir ki bu değer Mn çözünmesinin difüzyon kontrollu bir mekanizmayla gerçekleştiği izlemine vermektedir. Bununla birlikte deneyisel bulguların daha geniş bir parametreler yelpazesinde çoğaltılarak incelenmesi ve bu parametrelerin her birinin (tek tek veya birlikte) Mn çözünme verimi üzerindeki etkisinin (etkilerinin) karakterize edilerek nihai model denkleminde (CGB) yerlerini almaları ile daha mükemmel bir "tanımlama"ya ulaşılabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol.12-13, pg 887-895, 1-24.
- [2] ELYUTIN, V.P., PAVLON, YU.A., LEVIN, B.E., ALEKSEEV, E.M., (Çev.Dr.H.Erman TULGAR) "Ferro-alaşımların İstihali", İ.T.Ü., S.104, 1968.
- [3] Mineral Commodity Summaries, pg 101-102, January 1992.
- [4] Metal and Mineral Annual Review, pg 66-67, 1993.
- [5] KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 8., pg 718-727, 1952.
- [6] The Manufacture of Ferromanganese Ch33, pg 154-169.
- [7] HABASHI, F., Principles of Extractive Metallurgy, Vol 13, Pyrometallurgy , pg 148.
- [8] ROSENQUIST, T., Principles of Extractive Metallurgy, Second Edition, pg 208-214.
- [9] WADSWORTH, S., Rate Processes of Extractive Metallurjy, pg 8, 1979.
- [10] AYDIN, S., Metalurji Kinetiği, sy. 47-48, 82-85, 1994.
- [11] MA,Z., EK, C., Rate processes and mathematical modelling of the acid leaching of a manganese carbonate ore, Hydrometallurgy, Vol.27, pg 125-139, 1991
- [12] MA,Z., EK, C., Engineering application of the acid leaching kinetics of a manganese carbonate ore, Hydrometallurgy, Vol.28, pg 223-235, 1992
- [13] MOMADE, F.W.Y., Sulphuric acid leaching of the Nsuta manganese carbonate ore, Hydrometallurgy, Vol.40, pg 123-134, 1996.
- [14] MILLER, J.D., WAN, R.Y., Reaction kinetics for the leaching of MnO₂ by sülfür dioxide, Hydrometallurgy, Vol.10, pg 219-241, 1983.

- [15] ABBRUZZESE, C., Percolation leaching of manganese ore by aqueous sülfür dioxide, Hydrometallurgy, Vol.25, pg 85-97, 1990.
- [16] TEKİN, T., BAYRAMOĞLU, M., Kinetics of reduction of MnO_2 with Fe^{+2} ions in acidic solutions, Hydrometallurgy, Vol.32, pg 9-20, 1993.
- [17] DAS, S.C., SAHOO, P.K., RAO, P.K., Extraction of manganese from low grade ores by FeSO_4 leaching, Hydrometallurgy, Vol.8, pg 35-47, 1982.
- [18] ULLMAN'S Encyclopadie der Technischen Chemie, 12, pg 201-224, 1960.
- [19] KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol.14, pg 828-834.
- [20] Denizli-Tavas Yöresi Manganez Cevherinin Zenginleştirilmesi Olanaklarının Araştırılması ve Ferromanganez Üretimi, İ.T.Ü. Maden Fak. Dekanlığı Raporu, Ekim 1995.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Kdz. EREĞLİ’de doğmuştur. İlk, orta ve lise eğitimini Kdz. EREĞLİ’de tamamlamıştır. 1989 yılında Zonguldak Ereğli Lisesi’nden, 1993 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nden mezun olmuştur. Aynı yıl Üretim Metalurjisi Ana Bilimdalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.

