

68910

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANGANEZ ÇÖZELTİLERİNDEN DEMİRİN
UZAKLAŞTIRILMASI VE PROSES DEĞİŞKENLERİNİN
ETÜDÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Murat ÇINARLI

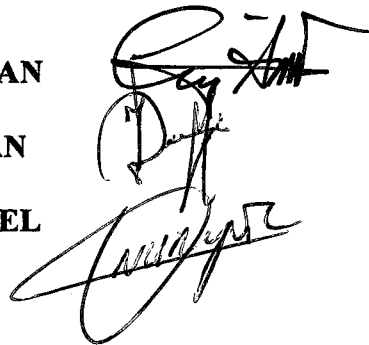
Anabilim Dalı : METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN

: Doç. Dr. Onuralp YÜCEL



ŞUBAT 1997

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
SEMBOL LİSTESİ	IV
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	IX
ÖZET	X
ZUSAMMENFASSUNG	XI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK İNCELEMELER	2
2.1. Mangan Metalinin Elektrolitik Kazanımı	2
2.1.1. Mangansülfat elektrolizi	2
2.2. Sulu çözeltilerden Demirin Çöktürülmesi	6
2.2.1. Demir çöktürme prosesleri	6
2.2.2. Demir çöktürme kimyası	10
2.2.3. Götit oluşum mekanizması	15
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.	18
3.1. Kullanılan Hammaddeler	18
3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler	19
3.3. Deneylerin Yapılışı	20

BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI	21
4.1. Demirsülfat Çözeltilerinden Götüt Çöktürme Deneyleri.	21
4.1.1.Çözelti pH'sının etkisi	21
4.1.2.Hava miktarının etkisi	22
4.1.3.Karıştırma hızının etkisi	23
4.1.4.Sıcaklığın etkisi	24
4.2. Demirli Mangan Çözeltilerinden Demir Giderilmesi	29
 BÖLÜM 5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ	34
 KAYNAKLAR	37
 EKLER	39
 ÖZGEÇMİŞ	43

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen ve bana bu tez süresinde her türlü desteği vererek çalışmalarına yön veren hocam Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana maddi ve manevi destek vererek bu çalışmanın oluşmasını sağlayan hocalarım Prof. Dr. İsmail DUMAN, Prof. Dr. Okan ADDEMİR, Doç. Dr. Ercan AÇMA, Doç. Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Dr. Met.Müh. Hakan SESİĞÜR, Met. Yük. Müh. Cem OKTAYBAŞ, Met. Yük. Müh. Gökhan ORHAN, Met. Müh. C. Fahir ARISOY, Met. Müh. Ladin ÇAMCI'ya, analizlerim sırasında yardımlarını gördüğüm Kim. Müh. İnci KOL ve Kim. Müh. Mehpere DEMİRKESEN'e teşekkür ederim.

Beni her konuda olduğu gibi bu çalışmamda da destekleyen aileme şükranlarımı sunarım.

Bu tezin yazılması konusunda yardımlarını esirgemeyen Mim. Semih YENER'e teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 1997

Met.Müh. Murat ÇINARLI

SEMBOL LİSTESİ

K	: Hız sabiti (1/dak)
K_{so}, K_w⁻³	: Yarı reaksiyonların hız sabitleri
∴ [Fe³⁺]	: Çözeltide barınabilecek Fe ³⁺ iyon konsantrasyonu (g/L)
S	: Tane boyut dağılımı
Z,	: Çözeltideki Fe ³⁺ konsantrasyonu
Z_d	: Çözeltideki Fe ³⁺ konsantrasyonunun uygun doymuşluk miktarı
q	: Birim zaman ve birim hacimde oluşan çekirdek sayısı
k_n	: Çekirdekleşme oranı sabiti
A	: Birim hacimdeki tanelerin toplam yüzey alanı
γ	: Çekirdekleşme üstel derecesi
P	: Birim zamandaki oluşan çekirdekteki kütle artış oranı
k_g	: Büyüme oran sabiti
φ	: Yüzey faktörü
l	: Kristal boyutu
λ	: Büyüme derecesi
ρ	: Kristal yoğunluğu

$f(l)\partial l$: , l den $l + \partial l$ ye kadar boyuta sahip tanelerin birim hacimdeki sayısı

l_o : Çekirdek formunun boyutu

N : t anındaki kristal sayısının birim hacme oranı

l_m : Ortalama tane boyutu

u : t anındaki tane büyüme oranı



ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No:</u>
Şekil 2.1.	Manganezin Eh-pH diyagramı. (25°C) [5].	3
Şekil.2.2.	Demirin Eh-pH diyagramı (25°C) [5].	11
Şekil.2.3.	Sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak FeO(OH) çözünürlüğü [14].	13
Şekil.2.4.	Fe ³⁺ , sülfat, su sistemi (25°C) [14].	14
Şekil 2.5.	FeO(OH) çözünürlük yüzeyinin üç boyutlu bilgisayar çizimi.(25°C) [14].	14
Şekil 3.1.	Deney düzeneği.	19
Şekil 4.1.	Çözeltideki demir konsantrasyonlarının deney pH'sına göre değişimi. (900 dev/dak, 380 L/saat, 70°C)	21
Şekil 4.2.	Hava debisinin demir konsantrasyonundaki değişime etkisi. (70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı, pH=4)	22
Şekil 4.3.	Karıştırma hızının demir konsantrasyonuna etkisi. (70°C, 800 L/saat hava debisi, pH=4)	23
Şekil 4.4.	Sıcaklığın çözeltideki demir konsantrasyonuna etkisi. (pH=4, 800 L/saat hava debisi, 900 dev/dak karıştırma hızı)	24
Şekil 4.5.	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$ - t ilişkisi	25
Şekil 4.6.	$\ln k-1/T(^{\circ}K)$ ilişkisi	25
Şekil 4.8.	28 g/L Fe ²⁺ içeren çözeltilerden optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sırasında çözeltinin oksidasyon potansiyelinin zamana göre değişimi.	26
Şekil 4.9.	Optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneylerinden elde edilen çökeğin X-ışınları diyagramı	27
Şekil 4.10.	Optimum şartlarda gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen ürün götit çökeğinin taramalı elektron mikroskopunda çekilmiş fotoğrafı	28

Şekil 4.11.	Götüt çöktürme deneylerinin optimum şartlarında manganlı çözeltide zamana bağlı olarak demir konsantrasyonundaki değişim. (pH=4, 70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı, 800L/saat hava debisi)	29
Şekil 4.12.	Götüt çöktürme deneylerinin optimum şartlarında manganlı çözeltide zamana bağlı olarak manganez konsantrasyonundaki değişim. (pH=4, 70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı, 800L/saat hava debisi)	30
Şekil 4.13.	18 g/L Mn ²⁺ , 1.75 g/L Fe ²⁺ +konsantrasyonuna sahip çözeltiden optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sırasında çözeltinin oksidasyon potansiyeli nin zamana bağlı değişimi. (70°C, 900 dev/dak, 800 L/saat hava debisi, pH=4)	31
Şekil 4.14.	Manganlı çözeltiden optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sonucunda elde edilen götit çökeleğinin X-ışınları diyagramı. (70°C, 900 dev/dak, 800 L/saat hava debisi, pH=4)	32
Şekil 4.15.	18 g/L Mn ²⁺ , 1,75 g/L Fe ²⁺ ,konsantrasyonundaki çözeltilere optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sonucunda oluşan ürün çökeleğinin taramalı elektron mikroskopunda çekilmiş tane yapılarını gösterir fotoğrafı	33

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No:</u>
Tablo 2.1. Elektrolit çözeltisinde safsızlıkların üst limitleri (mg/L)	4
Tablo 2.2. Manganez elektrolizini teknolojik dataları.	6
Tablo 2.3. Demir çöktürme proseslerinin teknolojik dataları .	9
Tablo 3.1.. Deneylerde kullanılan FeSO ₄ .7H ₂ O' ün safsızlık analizi	18
Tablo Ek A. Çözeltideki demir konsantrasyonlarının deney pH'sına göre değişimi. (900 dev/dak, 380 L/saat, 70°C)	40
Tablo Ek B. Hava debisinin demir konsantrasyonundaki değişime etkisi. (70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı, pH=4)	40
Tablo Ek C. Karıştırma hızının demir konsantrasyonuna etkisi. (70°C, 800 L/saat hava debisi, pH=4)	41
Tablo Ek D. Sıcaklığın çözeltideki demir konsantrasyonuna etkisi. (pH=4, 800 L/saat hava debisi, 900 dev/dak karıştırma hızı)	41
Tablo Ek E. Götüt çöktürme deneylerinin optimum şartlarında manganlı çözeltide zamana bağlı olarak demirin ve manganezin konsantrasyon değişimi. (pH=4, 70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı 800L/saat hava debisi)	42

ÖZET

Bu çalışmada, Denizli-Tavas manganez cevherinin liçi sonrasında ortaya çıkan manganez çözeltisinin elektrometalurjik yolla işlenebilmesi için gerekli olan, mevcut demirin uzaklaştırılması işleminin optimizasyonuna çalışılmıştır. Demir iyonlarının çözeltiden uzaklaştırılabilmesi için götit çöktürme yöntemi seçilmiştir. Çalışmanın ilk adımında sentetik olarak hazırlanan demir sülfat çözeltilerinden demirin götit şeklinde çöktürülmesi şartlarının etüdü amacı ile pH, hava debisi, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. Deneylerde pH=2.5-4, hava debisi 400-800 L/saat, karıştırma hızı 300-900 dev/dak ve sıcaklık 40-70°C arasında değiştirilmiştir. Bu çalışmada Fe^{2+} konsantrasyonu 0.0008 g/L ye kadar indirilmiştir. Denizli-Tavas cevheri liç çözeltisi (17.5 g/L Mn^{2+} ve 1.75 g /L Fe^{2+}) sentetik olarak hazırlanmış ve bu çözelti önceki deneylerde elde edilen optimum şartlarda demir çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu şartlarda yapılan deneylerde çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.00084 g/L'ye, Mn^{2+} konsantrasyonunun ise 16.09 g/L'ye indiği görülmüştür.

DIE EISENENTFERNUNG VON MANGANLÖSUNGEN UND DIE ETÜDE DER PROZESSPARAMETERN

ZUSAMMENFASSUNG .

Technischen und wirtschaftliche Notwendigkeiten für die Erzeugung eines Mangans hoher Reinheit und Verwertung manganarmer Erze führten in den letzten Jahrzehnten zu einer raschen Entwicklung der elektrolytischen Mangangewinnung. Grundsätzlich kommen folgende Methoden in Betracht:

1. Elektrolyse geschmolzener Mangansalze mit unlöslichen Anoden
2. Elektrolytische Abscheidung mit löslichen Anoden aus wässriger oder nichtwässriger Lösung an festen Kathoden
3. Elektrolyse mit unlöslichen Anoden aus wässrigen oder nichtwässrigen Lösungen an festen Kathoden
4. Elektrolyse wässriger Lösungen mit flüssigen Quecksilberkathoden

Bei der Elektrolyse von Mn(ii)-sulfat lässt sich Mangan trotz seines stark elektronegativen Überspannung an festen Kathoden wegen der Überspannung des Wasserstoffs an metallischem Mangan aus nōtralen gepufferten Elektrolyten abscheiden. Schon geringste Spuren von edleren Metallen, die oft nicht nachzuweisen sind, bewirken ein Wiederauflösen von Mangan infolge Lokalelementbildung. Hierdurch gehen auch bei guter Reinigung etwa 30-40 % des Stromas für die Manganabscheidung verloren, so dass die Stromausbeute im technischen Prozess nur etwa 60-70 % beträgt. Zu beachten ist ausserdem, dass sich der pH-Wert des Elektrolyten im Kathodenraum durch Freiwerden von Wasserstoff leicht verändert und dass Mangan im Anodenraum zu unlöslichem MnO_2 oxydiert.

Bei der Laugung darf praktisch kein Eisen in Lösung gehen, und das Mn muss in der Mn^{2+} Form vorliegen, da sonst die Stromausbeute zu nidrig wird. in Abb ist das Schema der Laugenreinigung gezeigt. Vorreduziertes Erz wird mit Anolyt evtl. unter Zesatz von frischer Schwelsäure gelaugt. Dannach wird der pH-Werte mittels NH_3 , Kalkmilch oder manganhaltigen Guts auf 6.5 eingestellt, es fallen Fe^{3+} und Al^{3+} als Hydroxide aus und reissen die anderen Verunreinigungen wie Mo, As, und SiO_2 mit. Reste von Schwermetallen werden mit H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällt. Nach dem Filtrieren wird evtl. etwas FeSO_4 zugestzt, dieses oxidiert, das entstandene $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entfernt die letzten Reste der Schwermetalle. Gefordert werden ähnlich niedrige Werte der Schwermetalle wie bei der Zinkselektrolyse, wie Tab 1. zeigt. in Abb 1. ist das Schema der Laugenreinigung gezeigt.

Tab1. Zulassige Verunreinigungen im Manganelektrolyt (mg/L)

Fe	As^{3+}	Co	Ni	Ag	Cu	Sb	Zn	As^{5+}
Keine	wenig	0.5	1	2	5	5	20	24

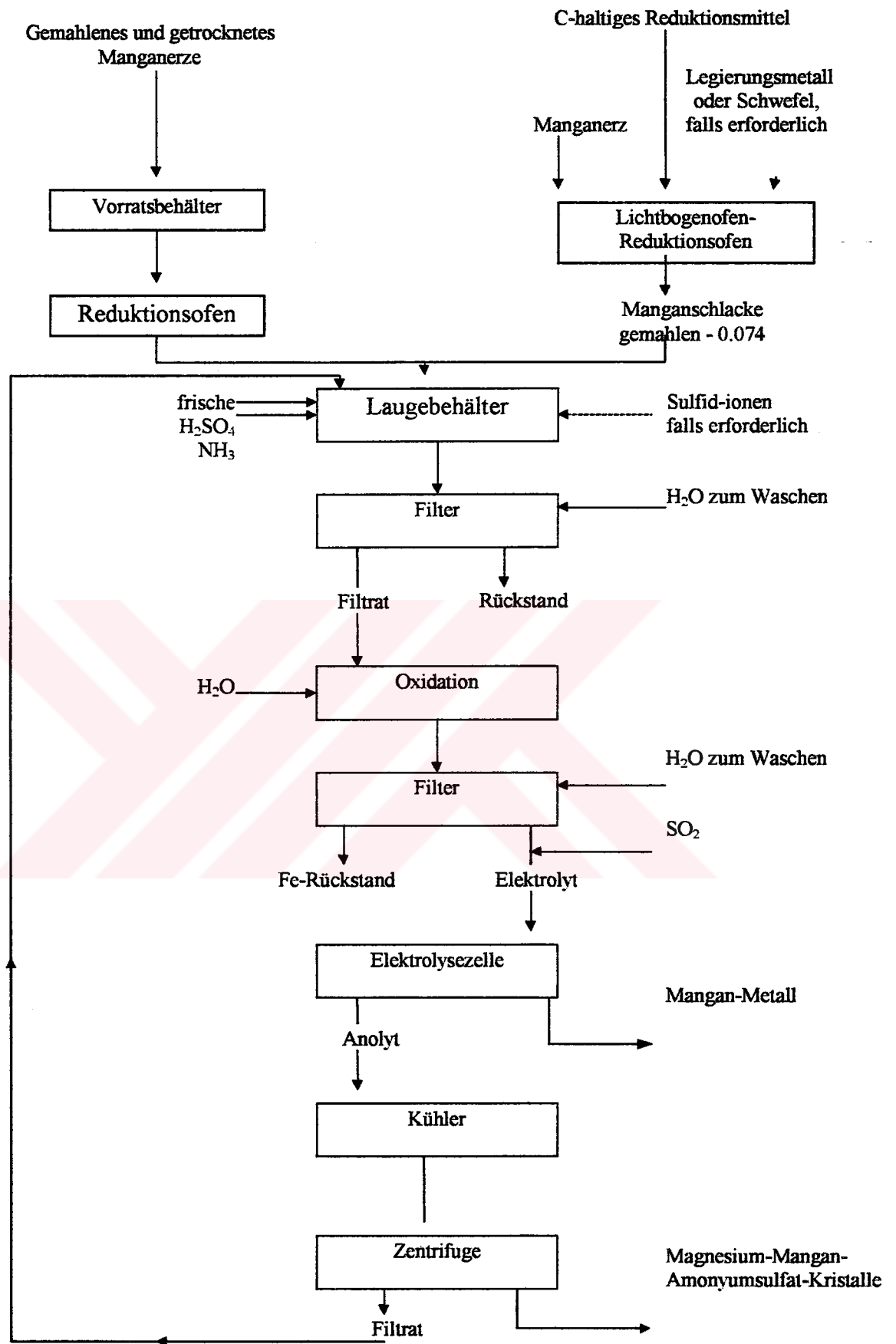
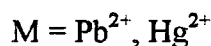
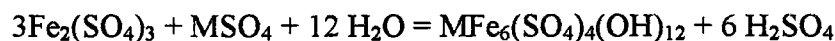
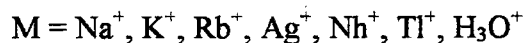
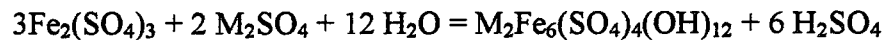


Abb 1. Schema der Laugenreinigung eines Mn-Elektrolyten
XII

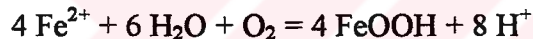
In der Hydrometallurgie ist die Fällung als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nur möglich, wenn kleine Mengen zu beseitigen sind., da sonst erhebliche Schwierigkeiten bei der Filtration und dem Auswaschen des voluminösen Niederschlags auftreten. Man hat daher kristalline und gut filtrierbare Verbindungen gesucht und sie in Form von Jarosit $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$, Goethit FeOOH oder Hämatit Fe_2O_3 gefunden.

Bei der Jarositverfahren wird das Eisen, das bei der heißen sauren Laugung dreiwertig in Lösung gegangen ist:



als säurenlöslicher Jarositkomplex ausgefällt.

Beim Goethitverfahren wird das bei der heißen sauren Laugung dreiwertig in Lösung gegangene Eisen mit Konzentrat reduziert und dann mit Luft unter Röstguteinsatz als Goethit gefällt, gemäss:



Der dritte Weg zur Eisenabtrennung führt über eine Hämatitfällung. Allen derartigen Verfahrensvorschlägen ist gemeinsam, dass der Laugungsrückstand unter sauren Bedingungen reduziert und gelöst wird. Nach Fest-Flüssig-Trennung und Kupferfällung wird mit Kalk neutralisiert und dann unter erhöhtem Sauerstoffdruck Hämatit gefällt.



In dieser Arbeit sind die Prozessbedingungen der Goethitfällung in die reine Eisenlösung und Manganlösung mit Eisenionen optimiert worden. Die Experimenten sind aus synthetischer Eisenlösung und Manganlösung, sie eine Konzentration hat, dass wie Denizli-Tavas Mananzen in saurem Milieu aufgelöst wird, hergestellt worden.

Während der Experimenten ist Eisenvitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), aus Erz-Eisen und Stahlwerke gewonnen wird, und Mangansulfat (MnSO_4) (Merc) verwendet worden. In Tab. 2. gibt es die Verunreinigungen des Eisenvitriols

Tab 2. Die Unreinigungen des Eisen Vitriols

	ppm
Mn	3.7
Pb	0.56
Cu	0.36
Zn	0.53
Na	0.15
K	0.17
Ca	1.6
SiO ₂	200

In die Experimenten der reiner Eisenlösungen sind die Parameter pH-Werte, Rührenrdrehzahl, Luftflussgeschwindigkeit und Reaktiontemperatur versucht worden. Die Ergebnisse von Versuchen geben Tab 3, Tab 4, Tab 5, und Tab 6 .

Tab 3. Die Effect der pH-Werten bei Göethitfällung (0.5 MFeSO₄ 380 L/St., 900 dr/min., 70°C)

Die Zeit (min)0	PH=2.5		pH=3.5		pH=4	
	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	1.06
5	21.72	1.885	22.08	1.236	22.12	1.61
10	21.44	2.186	21.46	1.728	21.23	1.23
15	19.25	3.36	21.05	1.241	20.45	0.8414
30	19.74	2.01	19.11	1.071	17.28	1.249
60	21.48	2.38	17.1	0.729	12.69	0.274
120	19.91	1.11	15.35	0.903	1.201	
180	20.68	1.54	13.95	0.389	0.0086	
240	22.18	0.647	1.017		0.0008	

Tab 4. Die Effect der Luftflugeschwindigkeiten bei Göethitfällung (0.5 MFeSO₄, pH=4, 900 dr/min., 70°C)

Die Zeit (min)0	380 L/St.		600 L/St.		800 L/St.	
	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	0
5	22.12	1.06	19.46	3.5	20.418	1.07
10	21.23	1.61	17.54	1.6263	16.018	0.928
15	20.45	1.23	14.8	1.757	12.729	0.397
30	17.28	0.8414	7.4	2.03	1.084	0.396
60	12.69	1.249	0.315		0.01113	0.534
90		0.274	0.0023		0.0008	
120	1.201					
180	0.0086					
240	0.0008					

Tab 5. Die Effect der Rührdrehzahlen bei Göethitfällung (0.5 MFeSO₄ 800 L/St., pH=4., 70°C)

Die Zeit (min)0	300 dr/min		600 dr/min		900 dr/min	
	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	0
5	23.18	2.43	21.35	2.73	20.418	1.07
10	18.66	2.95	17.7	2.03	16.018	0.928
15	19.5	1.52	15.3	1.41	12.729	0.396
30	13.79	1.87	9.872	1.068	1.084	0.534
60	1.927	0.52	0.0328		0.01113	
90	0.00195		0.00044		0.0008	

Tab 6. Die Effect der Temperaturen bei Göethitfällung (0.5 MFeSO₄ 800 L/St., pH=4, 900 dr/min.)

Die Zeit (min)	40°C		50°C		60°C		70°C	
0	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	0	28	0
5	21.43	3.4	21.051	1.489	21.63	1.47	20.418	1.07
10	21.253	2.457	17.727	1.648	16.42	2.27	16.018	0.928
15	18.352	2.008	16.985	1.569	12.8	1.61	12.729	0.396
30	12.644	1.326	10.975	0.857	7.065		1.084	0.534
60	4.483	0.657	0.34		0.04		0.01113	
90	0.043		1.44E-02		4.3E-05		0.0008	
	2.6E-04		7.02E-05					

Von der Ergebnisse den Goethitefallungoptimization von der reiner Eisenlösung ist Göthitefallung von Manganlösung mit Eisenionen versucht worden. Auf dieses Experimente; Eisen ist pH=4, 70°C, 800L/S Luftlaufgeschwindigkeit und 900 dr/min sehr schnell ausgefällt worden. Während dieses Experimentes ist die Magangankonzantrtion ab 17.06 g/L gefällt worden. Dieses Fallungsprodukt ist in X-strahlenanalyse als Mn(OH)₂ gesehen worden. In Tab 7. sind die Ergebnisse von Goethitfallun und Manganverlust

Tab 7. Verhalten der Eisen und Manganionen in Manganlösungen bei der optimalen Göthitfällungsbedingungen

Die Zeit	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Mn (g/L)
0	1.75	0	18
5	0.865	0.411	17.817
10	0.816	0.393	17.934
15	0.532	0.594	17.956
30	0.457	0.456	17.13
60	0.179	0.144	16.502
120	6.24E-03		16.332
180	8.40E-04		16.09

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Manganez, bazı özel çeliklerde, alüminyum ve bakır alaşımlarında ve bazı kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Bu amaçla 10 milyon ton/yıl'ın üzerinde Mn alaşım halinde üretilmektedir. Buna karşılık metalik manganez üretimi oldukça düşüktür (150 000 ton/yıl) [1].

Manganez metalinin elektrolitik yolla kazanılması sırasında kullanılan elektrolit iki değerlikli manganezsülfat içermelidir. Bu nedenle sülfürik asitle kolay çözümlendirilemeyen manganez cevherleri redükleyici kavurmaya tabi tutularak sülfürik asitte çözünecek MnO formuna getirilir. Kolay çözünen MnO nun yanında demir çözünmeyen Fe₃O₄ formunda olmalıdır. Bunun için kavurma işlemi 400-600°C aralığında yapılmalıdır. Manganezin liç işlemi sırasında, elektroliz işleminde bulunması kesinlikle istenmeyen demir iyonları da bir miktar çözeltiye geçmektedir. Çözeltiye geçen demir iyonlarının çözeltiden uzaklaştırılması gereklidir [2].

Fe²⁺ iyonlarının Fe³⁺ iyonlarına oksidasyonu hidrometalurjik proseslerin liç adımları sırasında değerli metal içeren sıvı fazdan demir giderilmesi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Fe²⁺ iyonları çözelti pH'sına, çözeltide bulunan ve çökmesi istenmeyen metal iyonlarının elektrokimyasal özelliklerine göre jarosit, hematit (Fe₂O₃) ya da götit (FeOOH) yöntemi olarak adlandırılan üç yaygın yöntemle Fe³⁺ iyonlarına oksitlenir ve çökelti olarak sistemden uzaklaştırılır [3].

Bu çalışmada liç işlemi sonucunda üretilen manganez çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması için yöntem olarak götit yöntemi seçilmiştir. Bu amaçla sadece demir içeren çözeltilerden götit çöktürme parametreleri saptandıktan sonra çökmenin optimum olduğu şartlarda manganez çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2 - TEORİK İNCELEMELER

2.1. Manganez Metalinin Elektrolitik Kazanımı

Yüksek safiyette manganez kullanımının teknik ve bilimsel olarak gerekli olduğu durumlar ve düşük manganez içerikli cevherlerin kullanımı son yıllarda elektrolitik manganez üretiminin gelişmesini sağlamıştır. Bu amaçla farklı metotlar geliştirilmiştir [2].

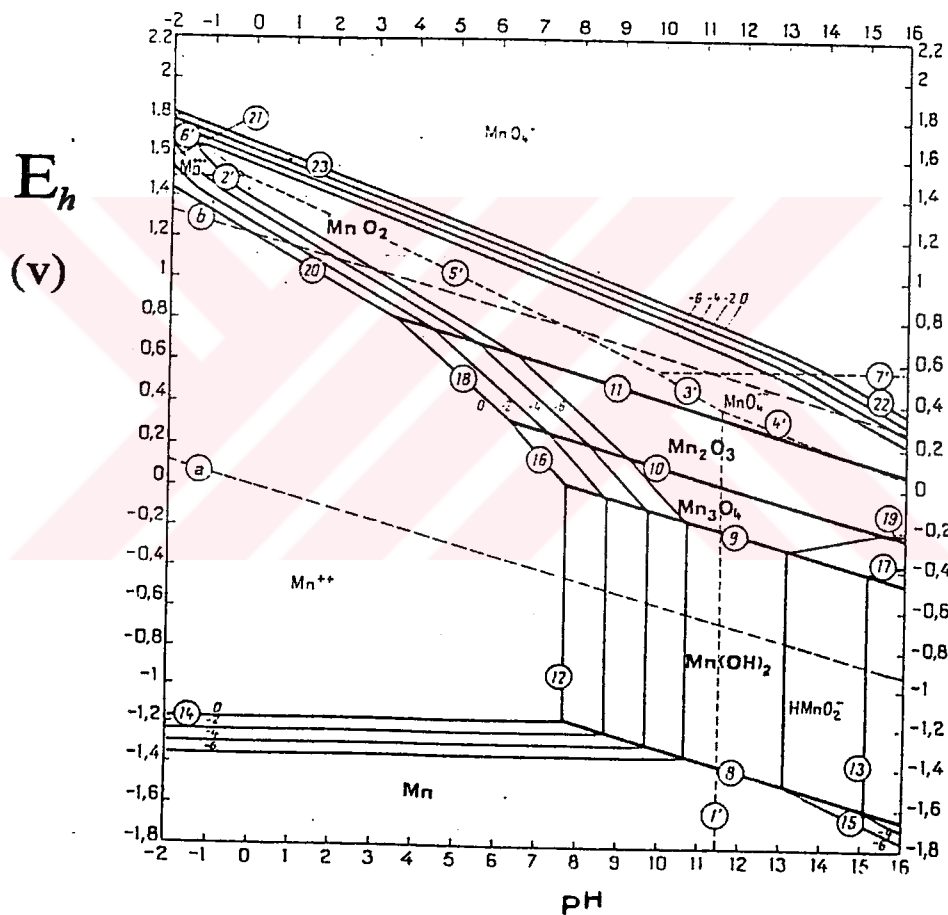
1. Çözünmüş manganez tuzlarının çözünmeyen anotlarla elektrolizi.
2. Sulu yada susuz çözeltilerden çözünür anotla sert katot üzerine elektrolitik rafinasyon.
3. Sulu yada susuz çözeltilerinden çözünmeyen anot ve sert katotla elektroliz.
4. Sulu çözeltilerden sıvı cıva katot kullanılarak elektroliz.

Günümüzde çözünmüş manganez tuzlarının elektrolizi ve çözünen anotlarla elektrolitik manganez kazanımı pratikte kullanım alanına sahip değildir. Manganezin sulu çözeltilerinden çözünmeyen anotlarla elektrolitik olarak kazanımı kullanılan en yaygın yöntemdir. Organik çözeltilerden metalik manganez kazanımının da endüstriyel çapta kullanımı yoktur. Sulu çözeltilerden sıvı cıva katot kullanarak yapılan ve amalgam yöntemi olarak adlandırılan yöntem yüksek akım randımanına sahip olması nedeniyle gelecekte önem kazanacak bir yöntemdir.

2.1.1. Manganezsülfat Elektrolizi

İki değerlikli manganez sülfattan elektroliz yöntemiyle saf manganez eldesi son yıllarda endüstriyel anlam kazanmıştır. Günümüzde uygulanan manganez elektroliz prosesi U.S. Bureau of Mines tarafından geliştirilmiştir. Halen dünyada birçok şirket tarafından kullanılmaktadır [4].

Manganez metalinin elektrolitik yolla kazanılması sırasında kullanılan elektrolit iki değerlikli manganestsülfat içermelidir. Bu nedenle sülfürik asitle kolay çözümlendirilemeyen manganetz cevherleri redükleyici kavurmaya tabi tutularak sülfürik asitte çözünecek MnO formuna getirilir. Manganezin kararlılık alanlarını gösteren Eh-pH diyagramı Şekil 2.1.'de görölmektedir. Kolay çözünen MnO nun yanında demir çözünmeyen Fe_3O_4 formunda olmalıdır. Bunun için kavurma işlemi 400-600°C aralığında yapılmalıdır. Sıcaklık 800°C ye çıktığı zaman manganetz verimi artar fakat kolay çözünür FeO oluşumu da gözlenir [2].



Şekil 2.1. Manganezin Eh-pH diyagramı. (25°C) [5].

Redüksiyon döner fırında yapılır. Maksimum verim için şarjda karbon/manganez oranı 0.9/1.0 olacak şekilde kömür eklenir. Redüklenmiş cevher zayıf sülfürik asitle çözümlendirildikten sonra NH_3 , kireç kaymağı yada kavrulmuş cevherle pH 6.5 a nötrleştirilir. Bu sırada demirhidroksit ve alüminyumhidroksit uzaklaşırken SiO_2 , Mo ve As in büyük bir kısmı da bunlarla birlikte sistemden uzaklaşır. Çözelti süzöldükten sonra Fe , As , Cu , Zn , Pb , Ni , Co ve Mo den geride kalan kısmı H_2S ya da $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ile çöktürülür. Çöken $\text{Fe}(\text{OH})_3$ le birlikte düşük miktardaki As , Mo gibi safsızlıklar da çöker. Yaklaşık 0.5-1 g/L Mn , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ olarak çöker. Elektroliz çözeltisindeki bazı safsızlıkların üst sınırları Tablo 2.1.'de verilmiştir [2,6].

Tablo 2.1. Elektrolit çözeltisinde safsızlıkların üst limitleri (mg/L) [2].

Fe	As^{3+}	Co	Ni	Ag	Cu	Sb	Zn	As^{5-}
Yok	Az	0.5	1	2	5	5	20	24

Bunların dışında çözeltide 1-2 mg/L Ca SO_4 , MgSO_4 bulunur.

Manganez yüksek elektronegatif potansiyeline rağmen (- 1.134 V) nötral olarak tamponlanan çözeltiden katı katot yüzeyine hidrojen fazla voltajı sayesinde toplanır. Elektrolizin en önemli koşulu çözeltinin çok temiz olmasıdır. Soy metallerin eser miktarlarda bile çözeltide bulunması manganezin tekrar çözünmesine ve bölgesel toplanmalara yol açar. Bu yüzden manganez kazanımı sırasında akımın yaklaşık % 30-40 ı safsızlıklar tarafından kullanılır. Öyleki teknikte kullanılan akım randımanı % 60-70 i geçmez. Elektroliz sırasında dikkat edilmesi gereken bir diğer husus katolitin pH değeridir. Katotda oluşan hidrojen, pH değerinin değişmesine ve anotta manganezin çözünmeyen MnO_2 ye oksitlenmesine neden olur [2].

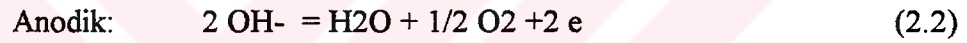
Manganez elektroliz çözeltisi hazırlamak için dört değerlikli manganez iki değerlikli manganeeze redüklendikten sonra zayıf H_2SO_4 ile çözümlendirilir. Asidik çözeltiden manganez kazanımı yapılamayacağı için çözelti nötral olmalıdır. Bu yüzden elektroliz katot ve anot hücrelerinin birer diyaframla ayrıldığı banyolarda yapılır. Anot

kısımında asidik , katot kısmında ise nötr reaksiyon gerçekleşir. Elektroliz çözeltisinin kompozisyonu MnSO_4 100 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 150 g/L şeklindedir [1].

Elektrolizde diyaframlı hücreler kullanılır. Anolit ve katolit tahta ya da plastikten çerçevelere tutturulmuş keten diyaframlarla ayrılır. Katot çevresindeki Mn içeriğini tamamlamak için çözelti beslenir ve çözelti diyaframdan anot bölümüne daha sonra da hücrenin çift tabanına geçer. Hücre çözelti tankından taşar. Operasyon sırasında hücre sıcaklığını düzenlemek için kurşun bobinler içerisinden soğuk su geçirilir [1].

Anotlar % 1 Ag içeren kurşun alaşım, katotlar % 2-2.5 Mo içeren 18:8 paslanmaz çeliktir. Katotlar 36 saatlik periyotlarla yenileri ile değiştirilirler.

Elektroliz esnasında gerçekleşen temel reaksiyonlar ;



şeklindedir.

İkincil reaksiyonlar



dır.

Katotların kararması, tortunun kırılması, budak oluşumu, katolit sıcaklığının olağandışı yükselmesi, katolit pH sınırın düşüşü veya artışı anot diyaframında MnO_2 nin olağandışı toplanması elektroliz esnasında görülen önlenemez problemlerdir. Tablo 2.2. de manganez elektrolizinin teknolojik dataları verilmiştir [1].

Katotlar su ile yıkanır, % 1 Na / K dikromat çözeltisine daldırılır ve tekrar su ile yıkanır, sıcak hava ile kurutulur ve metal sıyrılır. Bu metal hidrojen içerir fakat 500°C de 1 saat bekletildiği zaman içerdiği hidrojenin büyük kısmı giderilir [1].

Tablo 2.2. Manganez elektrolizini teknolojik dataları. [1]

Katot akım yoğunluğu	400 - 500 A/ m ²
Anot akım yoğunluğu	500 - 600 A/ m ²
Hücre voltajı	5 - 5.5 V
Akım randımanı	% 60 - 66
Hücre voltajı	27 - 40°C
Katolit çözelti pH'sı	7.5 - 8.5
Katot	18:8 paslanmaz çelik %2-2.5 Mo
Anot	Kurşun-gümüş alaşım (% 1)
Diyafram	keten
Anot - katot mesafesi	3.75 cm
Mn randımanı	% 70
Başlangıç çözeltisi	58 g/L MnSO ₄

2.2. Sulu çözeltilerden Demirin Çöktürülmesi

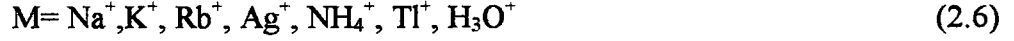
2.2.1. Demir Çöktürme Prosesleri

Demirin çözeltiden uzaklaştırılmasının gerekliliği hemen hemen bütün hidrometalurjik proseslerde karşılaşılan yaygın bir problemdir. Günümüzde liç işlemi sırasında çözeltilere geçen demirin çözeltiden, kristalize, kolay süzülebilir bir ürün içinde ayrılması gerekmektedir. Çözeltiden ayrımını sağlayan üç değişik demir çöktürme teknolojisi geliştirilmiştir. Bunlar, çöktürülen ürünün mineral ismiyle; Jarosit, Hematit ve Götite yöntemleri olarak adlandırılırlar [7].

Jarosit projesi :

Jarosit projesi 1964-1965 yıllarında çinko metalurjisinde demir probleminin giderilmesi için geliştirilmiştir ve hemen hemen bütün elektrolitik çinko metal üretimi yapan tesislerde uygulanmaktadır[8].

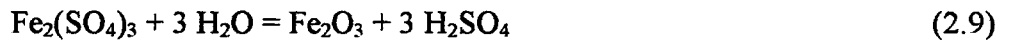
Jarosit prosesinde uygulanan şartlar 90 - 100°C sıcaklık, çözelti pH'sı 1 - 2.5 arası, hızlı karıştırma, M/Fe^{3+} mol oranı 1/3 (stokiyometrik) dir [8]. Çöktürme sırasında oluşan reaksiyonlar



Son yıllarda jarosit ürününün kimyasal stabilitesi çevre kirliliği açısından sorun yaratmaya başlamıştır. Bu nedenle jarosit yöntemiyle demir eliminasyonuna bazı ülkelerde izin verilmemektedir [2].

Hematit prosesi :

Bu proste demir içeren liç çözeltisinden demir, kristalize Fe_2O_3 şeklinde çöktürülür. Bu proste demirin çöktürmeden önce çözeltide +2 değerlikli olma şartı vardır. Bu nedenle demir +2 değerliğe redüklenir. Redüksiyon işini takip eden işlem kademeleri iki aşamalı nötralizasyondur. Bu aşamalarda demir çöktürmeye zararlı etkisi olan Al, As, Sb, Cu gibi metaller ayrılmaktadır. Nötralizasyon için kalsine edilmiş cevher de kullanılmaktadır. Artıklar da içerdiği değerli metalleri kazanmak için işlenmektedir. Nötralleştirilmiş çözelti 20-25 g/L Fe ve 120-130 g/L Zn içermektedir. Bu çözeltiden 180-200°C de 15-18 atm oksijen basıncında otoklavlarda ince taneli kristalin Fe_2O_3 çöktürülür. Çökme reaksiyonu;



şeklinde [7].

Oluşan hematitli artık miktarı üretilen 1 ton cevher başına 0.27 tondur. Bileşiminde % 1 den az çinko bulunmaktadır. Bu prosesle çinko işlemek artığın ve artıktaki çinko miktarının az oluşu nedeniyle çinko endüstrisindeki diğer yöntemlere göre avantajlıdır.

% 64 demir içeren oldukça temiz hematit artığı demir üretimi için yüksek fırında kullanılabilecek niteliktedir. Bu proste bazen nötrleştirme kademesinde kalsine yerine jibs kullanılmaktadır. Oluşan artık suyu kazanıldıktan sonra inşaat sektöründe kullanılmaktadır [7].

Götite prosesi

Bu proste çözelti içindeki demir kristalize FeOOH halinde çöktürölmektedir. Götite çöktürmeden önce aynı hematit prosesinde olduğu gibi demirin +2 değerkli olma şartı vardır. Bu nedenle çöktürme işleminden önce çözeltideki demirin Fe²⁺ ya redüklenmesi gerekmektedir. Demir hidroliz kademesinde FeOOH halinde kristalize olur. Çökme reaksiyonu



şeklindedir. Bu reaksiyon gereği asit üretilmektedir. Üretilen asit çözelti pH'sını düşürerek reaksiyonun durmasına neden olacağından bu asidin nötralize edilmesi gerekir. Üretilen götite artığının miktarı jarosit prosesine göre oldukça azdır.

Her üç demir çöktürme prosesinin teknolojik dataları Tablo 2.3.de verilmiştir.

Götite prosesi çinko endüstrisi dışında kirli liç çözeltilerinden bakır, kobalt, nikel gibi metallerin geri kazanılması amacıyla da kullanılmaktadır.

Tablo 2.3. Demir çöktürme proseslerinin teknolojik dataları [10,11].

	Proses		
	Götit	Jarosit	Hematit
Uygulama şartları			
pH	2-3.5	<1.5	%2 H ₂ SO ₄ 'den yüksek
Sıcaklık	70-90°C	90-100°C	180-200°C
Anyon	genel	sadece SO ₄ ²⁻	sadece SO ₄ ²⁻
İlave kasyonlar	yok	NH ₄ ⁺ (R)	yok
Ürün			
Bileşik formu	α , β -FeOOH α -Fe ₂ O ₃	RFe ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	α -Fe ₂ O ₃
Katyonik safsızlıklar	Orta	Düşük (‘R’den ayrı olarak)	Düşük
Anyonik safsızlıklar	Orta	Yüksek	Orta
Filtre edilebilirlik	İyi	İyi	İyi
% Fe	40-45	25-30	50-60
Artık miktarı (t/tcevhre)	0.25	0.4	0.18

2.2.2. Demir Çöktürme Kimyası

Sülfürik asitli çözeltilerde genellikle demirin uzaklaştırılması demirin oksidasyona uğrayarak Fe^{3+} formuna gelmesi ve hidrolize olmasıyla gerçekleşir.

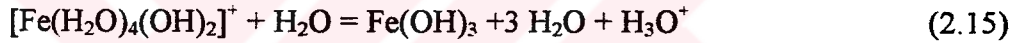
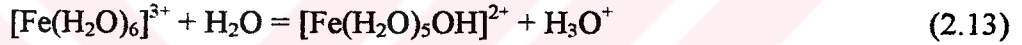
Asidik çözeltilerde Fe^{2+} moleküler oksijenle oksitlenerek Fe^{3+} formuna gelir.



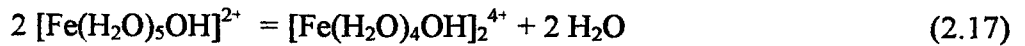
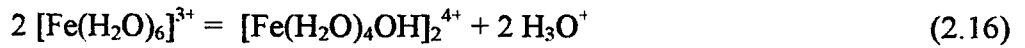
Oluşan Fe^{3+} kolayca hidrolize olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşur[9].



Hidrolizin ara kademeleri aşağıda gösterilmiştir.



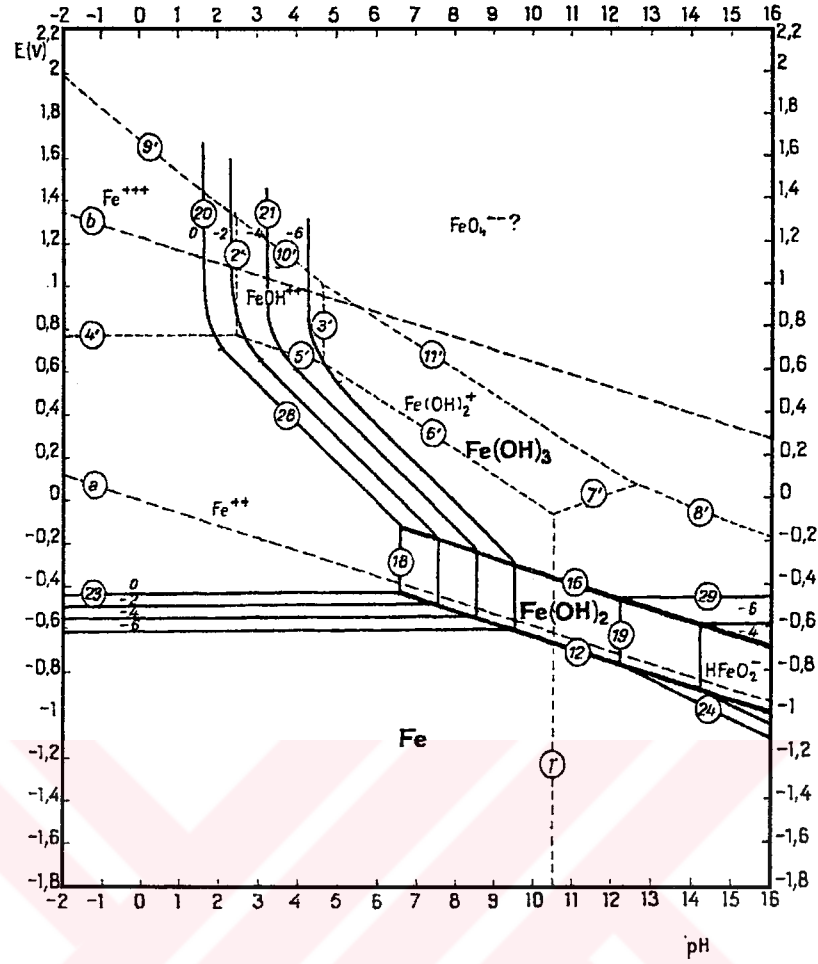
$\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ oranı 2/1 den büyük olduğu ve ferrik iyon konsantrasyonu 10^{-3} 'den büyük olduğu durumlarda dimerizasyon reaksiyonu gerçekleşir.



Hem ferrik iyon hidrolizinde hem de dimerizasyon reaksiyonlarında oluşan jel yapısındaki üründen dolayı genellikle kolay süzülebilir ürünler oluşturan proseslere yönelinilmiştir [9].

Oluşan ürün jel yapısında olduğundan çöktürme prosesinin süzme kademesinde problemlere yol açar. Bu yüzden hidrometalurjik proseslerin demir çöktürme kademesinde oluşumu istenmez [2].

Demirin Eh-pH diyagramı Şekil 2.2. de verilmiştir. Bu diyagramdan da görüleceği üzere Fe^{2+} iyonları sulu çözeltilerinde çözelti içine dağılmış moleküler oksijenle oksidasyona uğrar [9].



Şekil.2.2. Demirin Eh-pH diyagramı (25°C) [5].

Oksidasyon reaksiyonu daha önceden de verildiği üzere



şeklindedir.

Fe^{2+} iyonlarının sulu çözeltiye firit yardımıyla hava verilerek yapılan oksidasyonu deneylerinde hava debisinin ve çözelti içindeki hava kabarcıklarının sayısı ve şeklinin oksidasyon hızını etkilediği bilinmektedir. Higbie teorisine göre demirin oksidasyonu çözeltideki çözünmüş oksijenden çok hava kabarcıklarının Fe^{2+} iyonu ile temas yüzeyinde meydana gelmektedir. Hava üfleyerek yapılan oksidasyon deneylerinde reaksiyon hızı sıvı-gaz temas yüzeyinin büyümesi ve kabarcık çapının azalması ile artmaktadır [12].

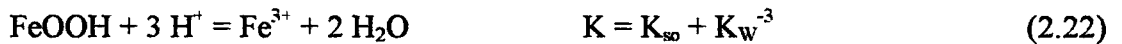
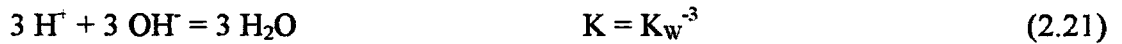
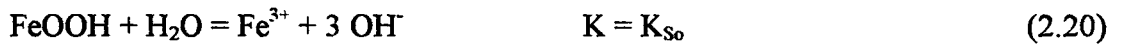
Awakura ve arkadaşlarının sülfürik asitli çözeltilerde yaptıkları demir oksidasyon deneylerinde elde ettikleri sonuçlara göre H_2SO_4 konsantrasyonunun 1 mol/L den büyük olduğu çözeltilerde $[FeSO_4]$ ile zaman arasında mükemmel lineer bir ilişki olduğu görülmektedir. Düşük H_2SO_4 konsantrasyonlarında bile yeterli lineerlik görülmektedir. Bu lineerlik H_2SO_4 çözeltilerinde Fe^{2+} 'nin oksidasyon hızının, çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun karesiyle ilişkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca oksidasyon hızı PO_2 ile doğrudan orantılıdır. Bu çalışmada elde edilen hız denklemi

$$-d [Fe^{2+}] dt = k_2 [Fe^{2+}]^2 \cdot PO_2 \quad (2.19)$$

şeklinde oluşturulmuştur. k_2 'nin zayıf asit konsantrasyonlarında $[H_2SO_4]$ konsantrasyonunun -0.6 üssüne bağlı olduğu, 1 mol/L'nin üzerindeki asit konsantrasyonlarında ise H_2SO_4 konsantrasyonundan bağımsız olduğu saptanmıştır.

Oksidasyon hızı artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile azalır. Oksidasyon hızı zayıf H_2SO_4 çözeltilerinde ilerleyen oksidasyonla yavaşlar. Bu olay Fe^{2+} 'nin asit tüketme reaksiyonundan dolayı oluşur. Bununla beraber $[SO_4^{2-}]$ konsantrasyonu ile oksidasyon hızı arasında bir ilişki olduğu bulunmuştur. Çözeltideki $[H^+]$ konsantrasyonunun 1 mol/L nin üzerinde olduğu durumlarda hız sabitini etkilemediği görülmüştür [13].

Anlatılan şartlar ışığı altında Fe^{3+} formunda oksitlenen demir aşağıdaki reaksiyon uyarınca hidrolize olur. Bu reaksiyon sırasında asit oluşur.



$$\log K = \log K_{so} + \log K_w^{-3} = \log [Fe^{3+}] + \log [H^+]^3 \quad (2.23)$$

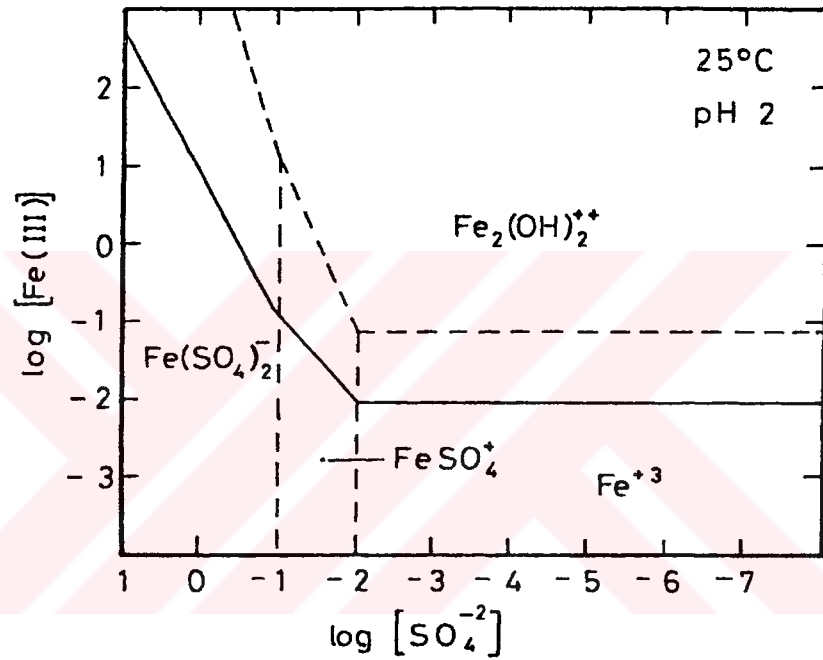
$$= -38.7 - 3(-14.22) = 3.96$$

$$= \log [Fe^{3+}] - 3 \log [H^+]$$

$$\therefore \log [Fe^{3+}] = 3.96 - 3 \text{ pH} \quad (2.24)$$

Çözelti içerisinde götit oluşumu sırasında çözeltide barınabilecek Fe^{3+} miktarı pH' ya bağlı olarak McAndrews, Wang ve Brown'un çalışmalarında bu şekilde gösterilmiştir.

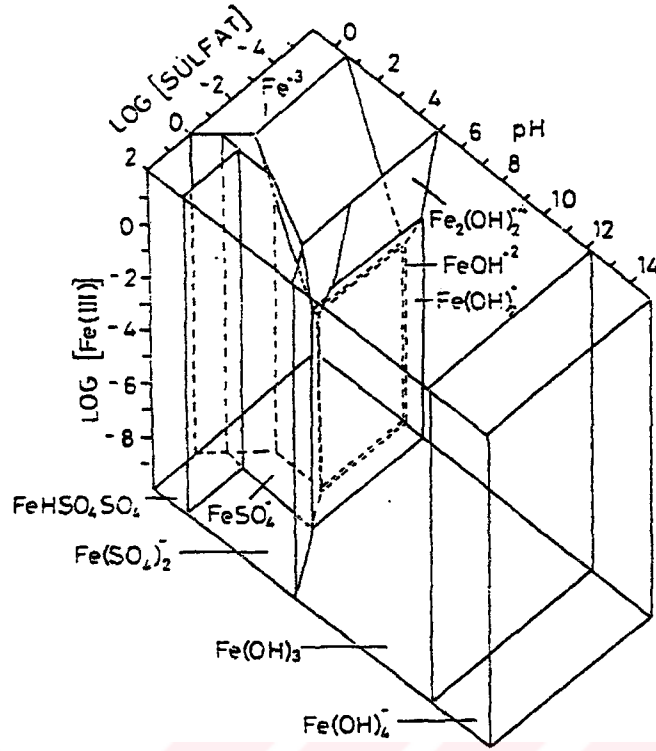
Sülfürik asit çözeltilerinde sülfat komplekslerinin etkisi düşünülmelidir. Bilinen sülfat bileşimleri FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, FeHSO_4^{2+} ve $\text{FeHSO}_4\cdot\text{SO}_4$ dür. Sabit pH da 25°C de FeOOH 'ın çözünürlüğü sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 2.3. de gösterilmiştir.



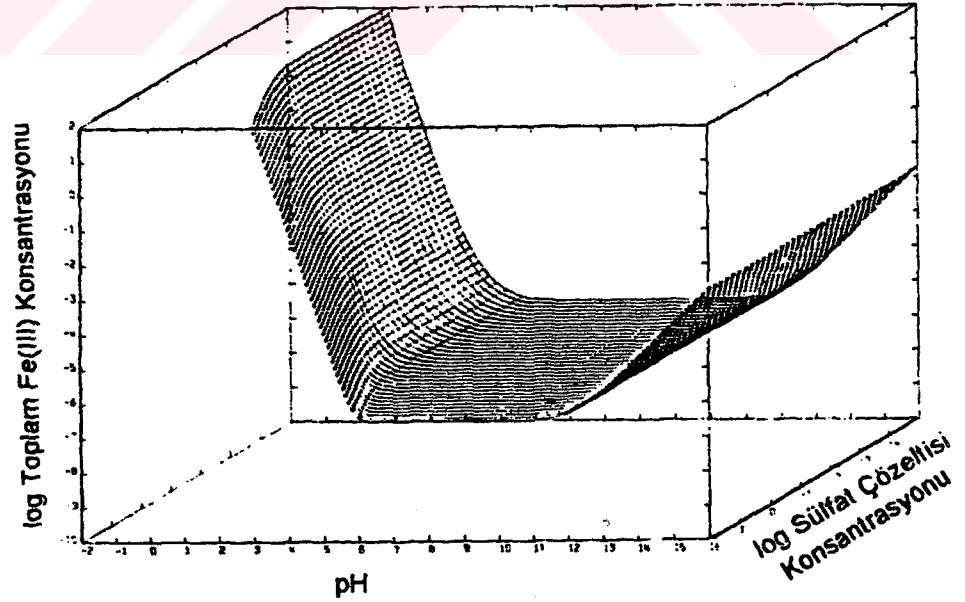
Şekil.2.3. Sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak $\text{FeO}(\text{OH})$ çözünürlüğü [14].

Buradan da görülebileceği üzere serbest SO_4 konsantrasyonundaki azalma Fe^{3+} çözünürlüğünün düşmesine neden olmaktadır. Böylelikle FeOOH oluşumu teşvik edilmektedir [14].

Şekil 2.4.'de $\log \text{Fe}^{3+}$ - pH ve $\log [\text{Fe}^{3+}]$ - $\log [\text{SO}_4]$ diyagramları birleştirilerek üç boyutlu kararlılık konsantrasyon diyagramları oluşturulmuştur. Şekil 2.5. de ise çözeltideki sülfat konsantrasyonunun pH aralığı ve çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonuna bağlı olarak 25°C'de FeOOH çözünürlük yüzeyi verilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere pH= 2 den itibaren Fe^{3+} konsantrasyonundaki ani düşüş pH = 5-6 civarında yavaşlamakta pH = 11 e kadar sabit kalmaktadır.



Şekil.2.4. Fe^{3+} , sülfat, su sistemi (25°C) [14].



Şekil 2.5. FeO(OH) çözünürlük yüzeyinin üç boyutlu bilgisayar çizimi. (25°C)

[14].

2.2.3. Götüt Oluşum Mekanizması

A.W.Bryson ve W.A.Te.Riele yaptığı çalışmalarda götüt kristallerinin tane boyut dağılımı, çekirdekleşme ve tane oluşum şartlarını incelemiş ve bunların kristalizasyon teorisine uyduğunu görmüştür. Götüt çekirdekleşmesi ve oluşumu için itici gücün çözeltinin aşırı doymuşluğu olduğunu söylemektedir.

$$S = Z - Z_d \quad (2.25)$$

Z ve Z_d çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonu ve uygun doymuşluk miktarıyla ilişkilidir. İkincil çekirdekleşme, yani aşılama sonucunda yeni kristallerin oluşumu endüstriyel boyutlarda kullanılan yaygın çekirdek kaynağıdır. Yüzeyde oluşan çekirdekleşme olayında kullanılan model 2.26.formülünde verilmiştir.

$$q = k_n A S^\gamma \quad (2.26.)$$

q = birim zaman ve birim hacimde oluşan çekirdek sayısı

k_n = çekirdekleşme oranı sabiti

A = birim hacimdeki tanelerin toplam yüzey alanı

γ = çekirdekleşme üstel derecesi

Kararlı çekirdekler, birim zamandaki kütle artış oranı P ile büyüyen kristal formunu alır. Aralarındaki ilişki

$$P = k_g \phi l^2 S^\lambda \quad (2.27.)$$

bağıntısıyla verilir.

k_g = büyüme oran sabiti

ϕ = yüzey faktörü

l = kristal boyutu

λ = büyüme derecesi

Böylelikle

$$P = \frac{\partial}{\partial t} (\rho l^3) = 3 \rho l^2 \frac{\partial l}{\partial t} \quad (2.28.)$$

ρ = kristal yoğunluğu

$\frac{\partial l}{\partial t}$, ye u denirse eşitlik

$$u = \frac{k_g \phi S^\lambda}{3\rho} \quad (2.29.)$$

haline gelir. Aşılamanın yapılmadığı kristalizasyon reaktörlerinde, l den $l + \partial l$ ye kadar boyuta sahip tanelerin birim hacimdeki sayısı $f(l) \partial l$ olarak verilirse, tane denge eşitliği

$$\frac{\partial f(l)}{\partial t} + \frac{\partial u f(l)}{\partial l} = q \delta (l - l_0) \quad (2.30.)$$

l_0 = çekirdek formunun boyutu

u 'nun l ve l_0 dan bağımsız olduğu durumda eşitlik

$$\frac{\partial f(l)}{\partial t} + u \frac{\partial f(l)}{\partial l} = q \delta (l) \quad (2.31.)$$

l ye göre integrali alınırsa

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} f(l) \partial l + u \int_0^{\infty} \frac{\partial f(l)}{\partial l} \partial l = q \int_0^{\infty} \delta(l) \partial l \quad (2.32.)$$

yani

$$\frac{\partial N}{\partial t} = q \quad (2.33.)$$

$N = t$ anındaki kristal sayısının birim hacme oranı

l_m = ortalama tane boyutu

$$l_m = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} l f(l) \partial l \quad (2.34.)$$

ile belirtilir. 2.34. nolu eşitlik l ile çarpılıp integrali alınırsa

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} l f(l) \partial l + u \int_0^{\infty} \frac{l \partial f(l)}{\partial l} \partial l = q \int_0^{\infty} l \delta(l) \partial l \quad (2.35.)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (N l_m - u N) = 0 \quad (2.36.)$$

buradan

$$u = \frac{l}{N} \frac{\partial}{\partial t} (N l_m) \quad (2.37.)$$

$u = t$ anındaki tane büyüme oranı

Bu bağıntılardan deneysel çalışmalardan N ve l_m değerleri zamana bağlı olarak hesaplanıp, çekirdekleşme oranı q ve büyüme oranı u bulunabilir.

Bu teorik bilgiler ışığında A.W.Bryson ve W.A.M.Te.Riele oksitleyici olarak H_2O_2 kullanarak yaptıkları götit çöktürme deneylerinde götit tane boyut dağılımını ölçmüşler ve bu teoriye uygunluğunu ispatlamışlardır. Bunun sonucunda düşük karıştırma hızlarında daha iri tanelerin oluştuğunu görmüşlerdir [14].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.

3.1. Kullanılan Hammaddeler:

Deneysel çalışmalarda Fe^{2+} kaynağı olarak Ereğli Demir Çelik Fabrikaları'ndan temin edilen ve pickling banyosu atığı olarak adlandırılan demir vitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kullanılan hammaddenin kimyasal analizi Tablo 3.1.de verilmiştir. Manganez çözeltisi hazırlanmasında ise saf MnSO_4 (Merck) kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ' ün safsızlık analizi.

	ppm
Mn	3.7
Pb	0.56
Cu	0.36
Zn	0.53
Na	0.15
K	0.17
Ca	1.6
SiO_2	200

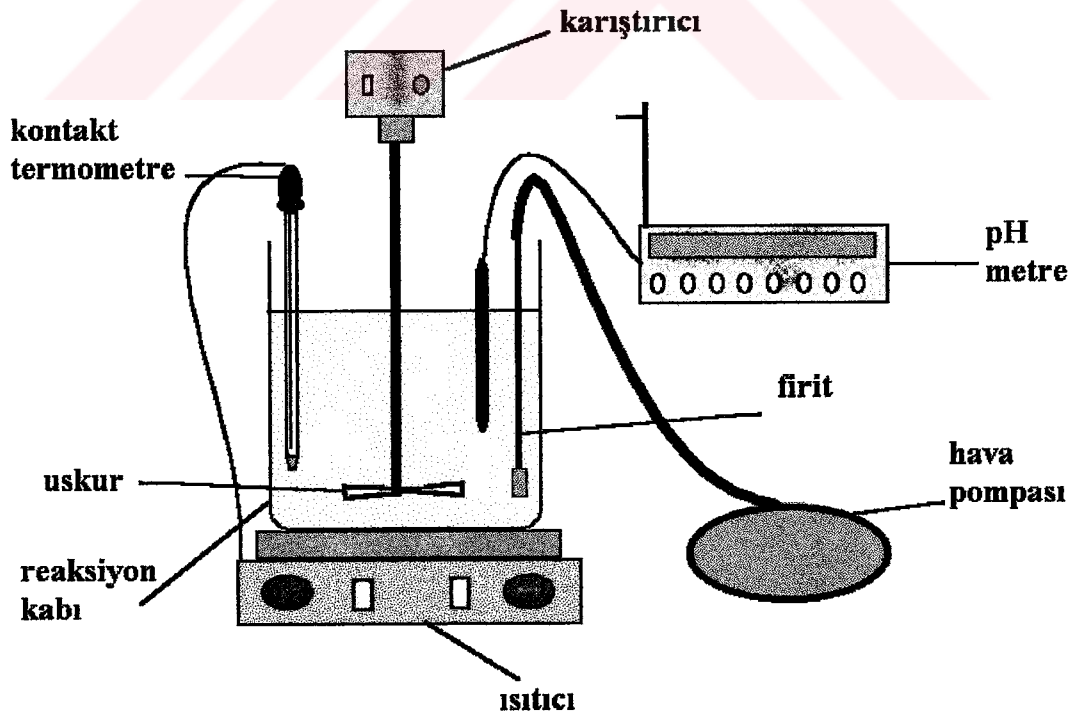
3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Deneyle 2 litrelik cam reaktörde üstten uskurla karıştıma yapıp reaktör içine daldırılan Schott marka 2 nolu (por boyutları 40-100 μm) firit yardımıyla hava pompasından hava üflenerek yapılmıştır. Çözelti Ikamag RCT marka ısıtıcı ile ısıtılmış ve kontakt termometre vasıtasıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Çözeltinin pH kontrolü deney sırasında sürekli olarak çözelti içerisinde tutulan pH metreyle yapılmıştır.

Deney sonucunda elde edilen ürünlere yönelik incelemelerde X-ışınları analizleri Rigaku marka X-ışınları difraktometresi, ürünlerin fotograflanmasında Joel marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Kimyasal analizlerde Fe^{3+} , EDTA ile titrasyon yapılarak bulunmuştur. Fe^{2+} ise atomik adsorbsiyon cihazı ile yapılan toplam demir miktarından Fe^{3+} miktarları çıkartılarak hesaplanmıştır. Çözeltinin Mn analizleri aynı şekilde atomik adsorbsiyon cihazı ile yapılmıştır.

Deneylede kullanılan diğer alet ve malzemeler; standart cam eşyalar mavi bant filitre kağıtları, kimyasal safiyette asit ve diğer kimyasallardır.



Şekil 3.1. Deney düzeneği.

3.3. Deneylerin Yapılışı

Götüt çöktürme deneylerinin ilk kısmında FeSO_4 'den sentetik olarak hazırlanan 28 g FeSO_4/L konsantrasyonuna sahip çözelti hazırlanmıştır. Çözelti uygulanan şartlarına göre istenilen sıcaklık, pH, karıştırma hızı, hava debisi sağlandıktan sonra, çözelti içerisine firit yardımıyla hava verilmiş ve üstten karıştırma yolu ile reaksiyona sokulmuştur. pH değerinin belirlenmesi için yapılan deneylerde $\text{pH} = 2.5, 3.5$ ve 4 değerlerinde çalışılmıştır. Hava debisinin tesbitini amaçlayan deneylerde 380, 600 ve 800 L/saat hava debilerinde çalışılmıştır. Karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerde 300, 600 ve 900 dev/dak karıştırma hızları denenmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan deneylerde $40^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}$ ve 70°C de deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında çözelti pH'sı ph-metreyle kontrol edilmiş ve istenilen pH değerinde tutulabilmesi için 10 M NaOH ilave edilmiştir. Deney sırasında çözeltilerden belirli aralıklarla 10 mL numuneler çekilmiştir. Çekilen numune çözeltiler filtre kağıdında katı sıvı ayırımı yapıldıktan sonra EDTA çözeltisiyle Fe^{3+} analizleri yapılmıştır. Daha sonra bu numunelere atomik adsorbsiyon cihazında toplam demir analizleri yapılmıştır.

İkinci kısım deneylerde ise Denizli-Tavas manganez cevherinin asidik liç işlemi sonucunda çözümlendirilen çözelti konsantrasyonuna uygun olarak hazırlanan, 17.5 g/L Mn, 1.75 g/L Fe içeren çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti bir önceki grup deneylerde elde edilen optimum şartlarda götüt çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu deneylerde de belirli sürelerde 10 ar mL numuneler çekilmiş ve bu numune çözeltilere Fe^{3+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} analizleri yapılmıştır.

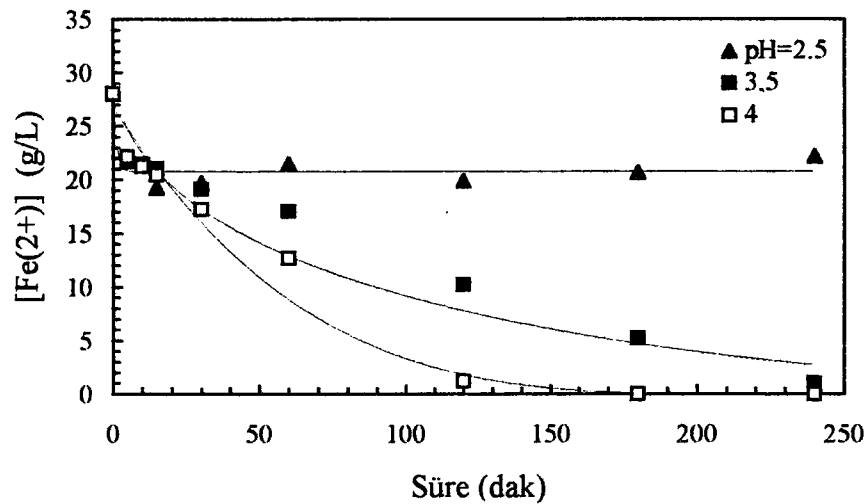
Deneyler sırasında çözeltinin oksidasyon potansiyelini tesbit etmek için, manganlı ve mangansız çözeltilerde optimum çöktürme şartlarında Pt-kalomel elektrot çiftiyle ölçüm yapılmıştır.

Bölüm 4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Demirsülfat Çözeltilerinden Götüt Çöktürme Deneyleri.

4.1.1. Çözelti pH'sının Etkisi

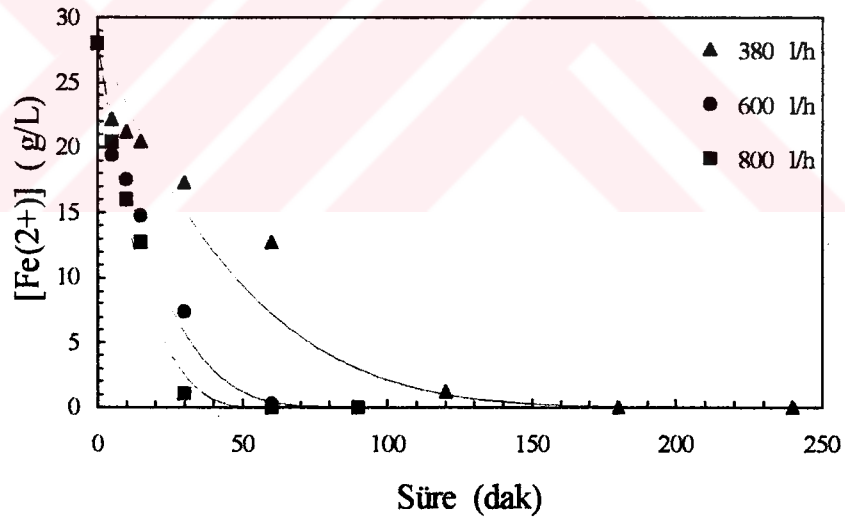
Götüt çöktürme yöntemiyle demir ayırma deneylerinde pH'nın etkisini incelemek amacıyla 28 g/L Fe^{2+} içeren çözelti 70°C'de, 900 dev/dak karıştırma hızında 380 L/saat hava debisinde ve 2.5, 3, 3.5 ve 4 pH'larda çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre Fe^{2+} konsantrasyonunun değişimi zamana bağlı olarak Tablo A.1. ve Şekil 4.1.'de verilmektedir. Şekilden ve tablodan da görüldüğü üzere pH=2.5'de çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonu 15. dakikaya kadar bir düşüş göstermiştir. 15. dakikadan sonra ise konsantrasyonda belirli bir düşüş olmayıp zaman eksenine paralel bir gidiş göstermektedir. pH=3.5 da yapılan deneyde ise Fe^{2+} konsantrasyonu zamanla azalmakta 240. dakikada 1g/L'ye düşmektedir. pH=4 de Fe^{2+} konsantrasyonu 120. dakikada 1.2 g/L'ye ve 240. dakikada ise 0.0008 g/L'ye düşmüştür.



Şekil 4.1. Çözeltideki demir konsantrasyonlarının deney pH'sına göre değişimi. (900 dev/dak, 380 L/saat, 70°C)

4.1.2.Hava Miktarının Etkisi

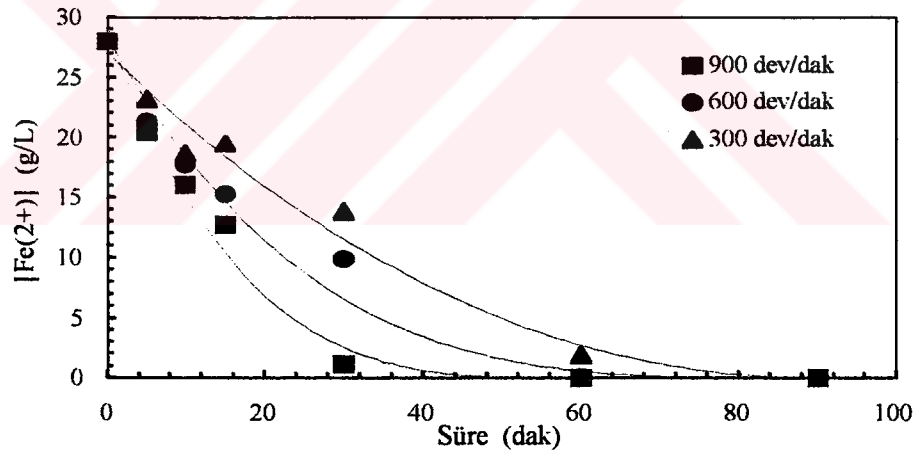
Çözelti içine üflenen hava miktarının, çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonuna etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde çözeltiden 380, 600 ve 800 L/saat debilerinde hava geçirilmiştir. Deneylerde pH önceki grup deneylerde elde edilen maksimum verimin alındığı değer olan $\text{pH}=4$ de çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen Fe^{2+} konsantrasyonunun değişimi zamana bağlı olarak Tablo B.1. ve Şekil 4.2.'de verilmektedir. Şekilden ve tablodan da görüldüğü üzere 380 L/saat hava debisinde yapılan deneyde çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonu 120. dakikada 1.201 g/L'ye, 240. dakikada ise 0.0008 g/L'ye düşmektedir. 600 L/saat hava debisinde yapılan deneyde ise Fe^{2+} konsantrasyonu 60. dakikada 0.315 g/L'ye, 90. dakikada ise 0.0023 g/L'ye inmektedir. 800 L/saat hava debisinde Fe^{2+} konsantrasyonunun 30. dakikada 1.084 g/L ve 90. dakikada ise 0.0008 g/L'ye indiği gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Hava debisinin demir konsantrasyonundaki değişime etkisi. (70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı, $\text{pH}=4$)

4.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi

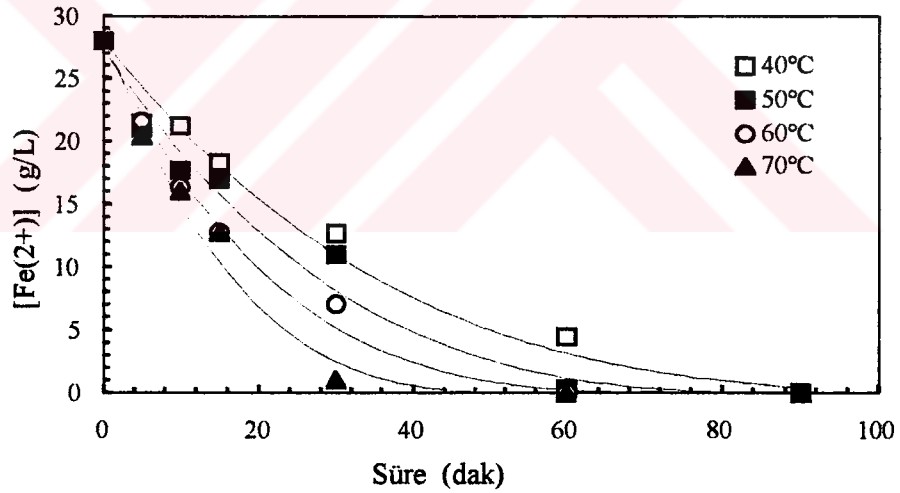
Karıştırma hızının etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde maksimum çökme hızlarının sağlandığı pH=4 de ve 800 L/saat hava debisinde çalışılmıştır. Karıştırma hızlarının etkisini incelemek için 300, 600 ve 900 dev/dak karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen Fe^{2+} konsantrasyonunun değişimi zamana bağlı olarak Tablo C.1. ve Şekil 4.3.'de verilmektedir. Tablo ve Şekilden görüldüğü üzere 300 dev/dak karıştırma hızında, çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonu 30. dakikada 13.79 g/L, 90. dakikada 0.00195 g/L'ye inmiştir. 600 dev/dak karıştırma hızında ise 30. dakikada 9.87 g/L olan Fe^{2+} konsantrasyonu 90. dakikada 0.00044 g/L'ye düşmektedir. 900 dev/dak karıştırma hızında da 30. dakikada çözeltideki demir konsantrasyonunun 1.084 g/L ye ve 90. dakikada 0.0008 g/L ye indiği görülmüştür.



Şekil 4.3. Karıştırma hızının demir konsantrasyonuna etkisi. (70°C, 800 L/saat hava debisi, pH=4)

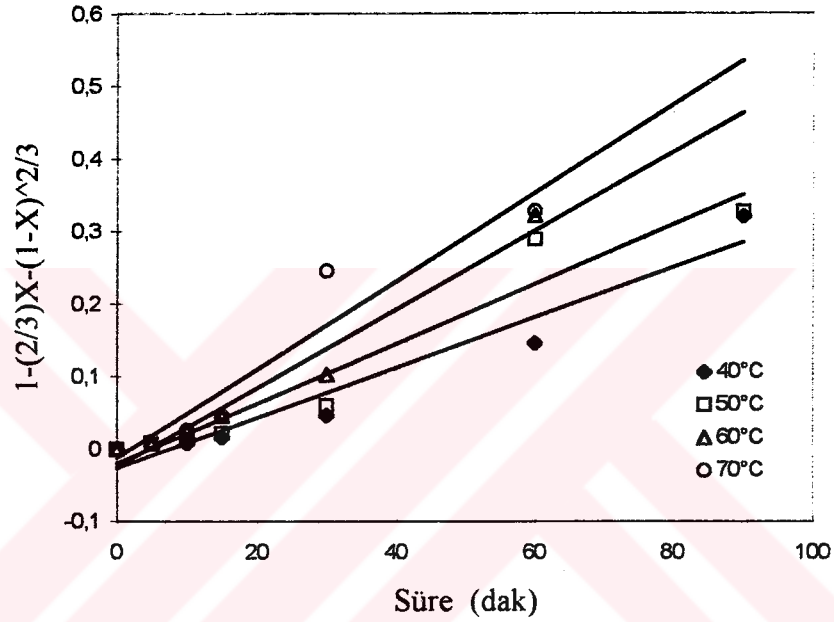
4.1.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde pH=4 de 800 L/saat hava debisinde, 900 dev/dak karıştırma hızında çalışılmıştır. Deney sıcaklıkları olarak 40, 50, 60 ve 70°C seçilmiştir. Deneylerden elde edilen Fe^{2+} konsantrasyonunun değişimi zamana bağlı olarak Tablo D.1. ve Şekil 4.4.'de verilmektedir. Tablo ve şekilden de görüldüğü üzere 40°C de yapılan deneyde Fe^{2+} konsantrasyonu 30. dakikada 12.64 g/L'ye, 90. dakikada ise 0.043 g/Lye inmektedir. 50°C de 30. dakikadaki Fe^{2+} konsantrasyonu 10.97, 90. dakikadaki Fe^{2+} konsantrasyonu ise 0.014 g/L dir. 60°C de yapılan deneyde Fe^{2+} konsantrasyonu 30. dakikada 7.065 g/L ye, 90. dakikada ise 0.000043 g/L ye düşmüştür. 70°C'de çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun 30. dakikada 1.084 g/L ve 90. dakikada ise 0.0008 g/L'ye indiği gözlenmiştir.

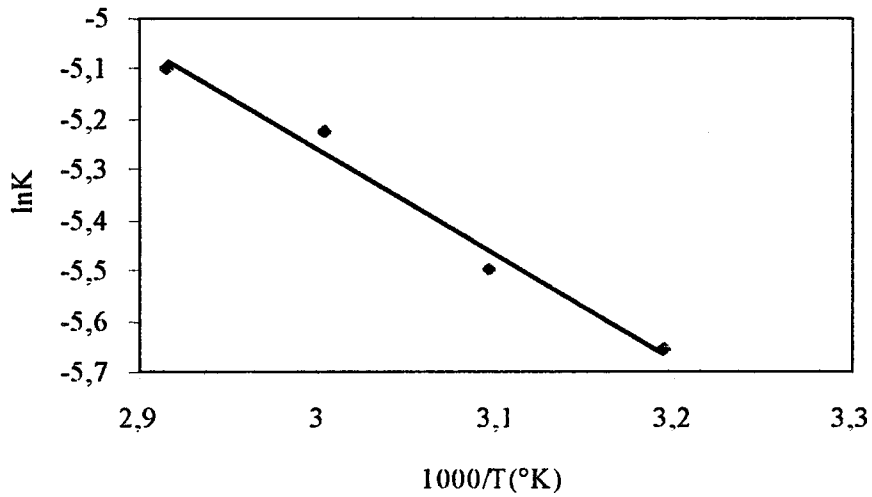


Şekil 4.4. Sıcaklığın çözeltideki demir konsantrasyonuna etkisi. (pH=4, 800 L/saat hava debisi, 900 dev/dak karıştırma hızı)

Değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen datalar kinetik modellere uygulanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda 40 ve 50°C de yapılan deneylerin 180. dakikaları, 60 ve 70°C de yapılan deneylerin 90. dakika verileri ihmal edildiğinde Crank-Ginstling ve Brounshtein eşitliğine uyum sağladığı görülmüştür. Bu eşitlik kullanılarak çizilen $1-(2/3)X-(1-X)^{2/3} - t$ diyagramından reaksiyonun hız sabitler (k) bulunmuştur. Her sıcaklık için hesap edilen k sabitleri Arrhenius eşitliği kullanılarak ($k=Ae^{-E_a/RT}$) çizilen $\ln k-1000/T$ grafiğinden $E_a=4.14$ Kcal/mol olarak bulunmuştur.



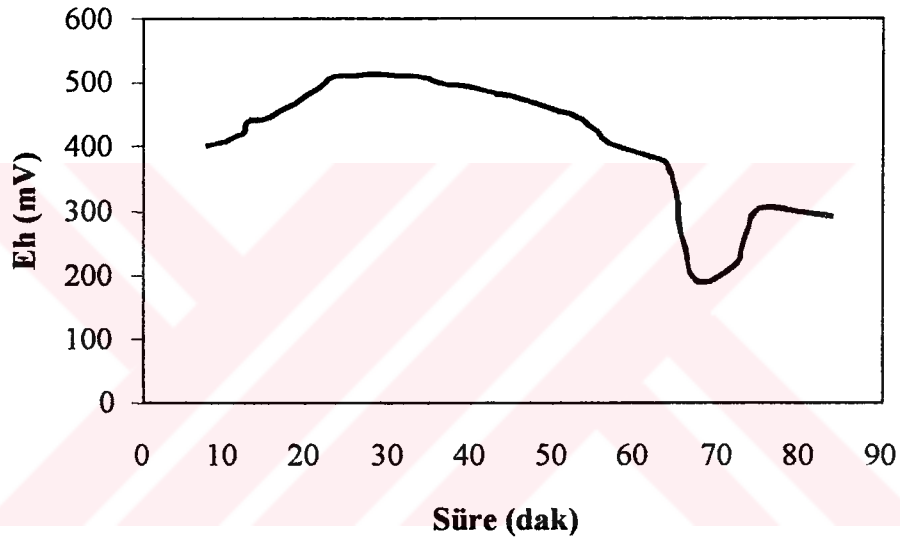
Şekil 4.5. $1-(2/3)X-(1-X)^{2/3} - t$ ilişkisi



Şekil 4.6.. $\ln k-1/T(^{\circ}K)$ ilişkisi

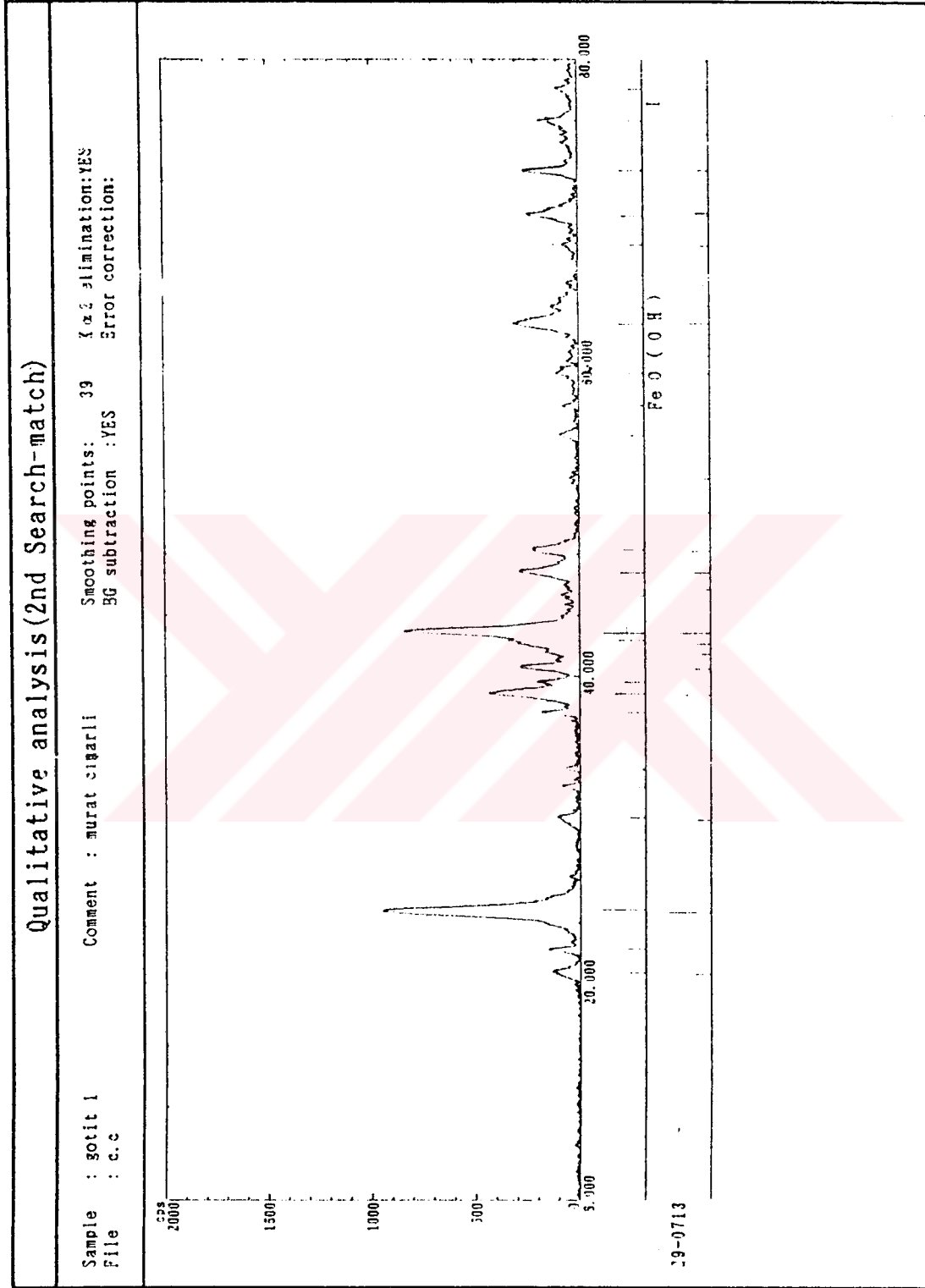
Optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneylerinde elde edilen çökeleğin X-ışınları diyagramı Şekil 4.7. de verilmiştir. Buradan da görüleceği üzere oluşan ürün FeOOH formundadır.

28 g Fe^{2+} / L konsantrasyonunda çözeltiye optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneylerinde çözeltinin oksidasyon potansiyelini ölçmek için Pt-kalomel elektron çifti kullanılmıştır. Elde edilen datalar zamana bağlı olarak Şekil 4.8.' de verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi çözeltinin oksidasyon potansiyeli 30. dakikada maksimum değerine, 510 mV 'a ulaşmıştır. Bu değerden sonra potansiyel 67. dakikaya kadar düşüş göstermiştir . Bu dakikadan sonra ise bir miktar artmış fakat daha sonra zaman eksenine paralel bir gidiş göstermiştir.



Şekil 4.8. 28 g/L Fe^{2+} içeren çözeltilerden optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sırasında çözeltinin oksidasyon potansiyelinin zamana göre değişimi.

Optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneylerinde elde edilen çökeleğin X-ışınları diyagramı Şekil 4.9 da verilmiştir. Buradan da görülebileceği üzere oluşan ürün FeOOH formundadır.



Şekil 4.9. : Optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneylerinden elde edilen çökeğin X-ışınları diyagramı.

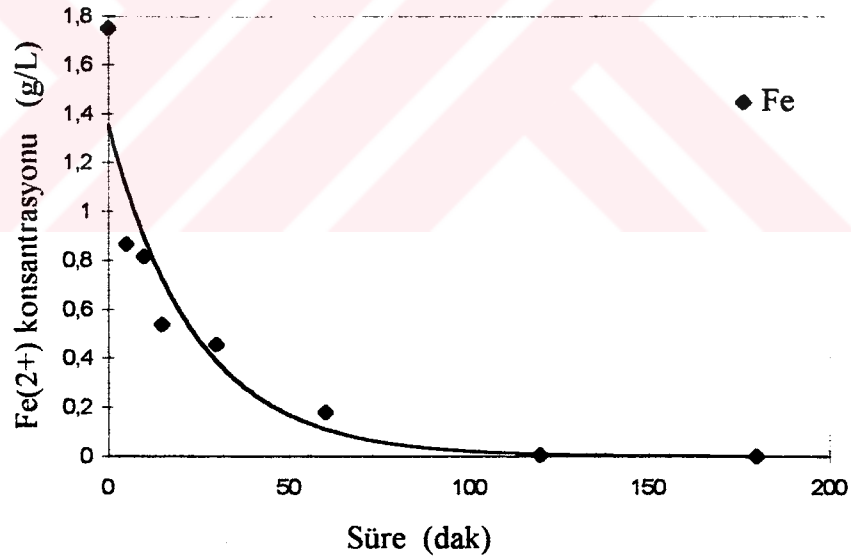
28 g Fe^{2+} /L konsantrasyonundaki çözeltilere optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sonucunda oluşan ürün çökeleğinin taramalı elektron mikroskobunda çekilmiş tane yapılarını gösterir fotoğrafı Şekil 4.10.'da verilmiştir.



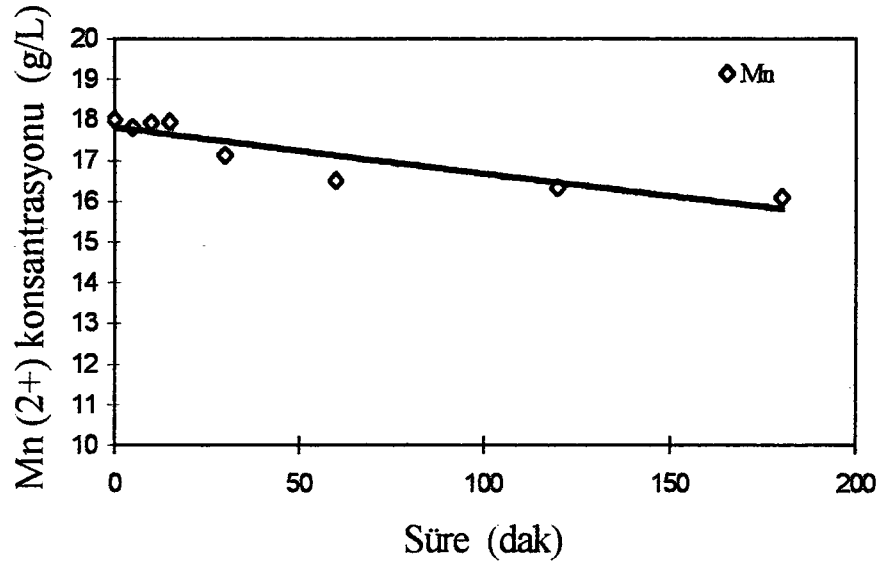
Şekil 4.10.Optimum şartlarda gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen ürün götit çökeleğinin taramalı elektron mikroskobunda çekilmiş fotoğrafı

4.2. Demirli Mangan Çözeltilerinden Demir Giderilmesi

Bu deneylerde Denizli-Tavas manganez cevherinin asidik liçinden elde edilen ve maksimum manganez içeriğine sahip olarak hazırlanan sentetik $\text{MnSO}_4\text{--FeSO}_4$ çözeltisinden demirin uzaklaştırılması için, götit çöktürme yöntemiyle demir eliminasyonu için yapılan deney sonuçlarının maksimum verim şartları uygulanmıştır. Bu şartlar $\text{pH}=4$, 70°C , 900 devir/dak, 800 L/saat hava debisi dir. Deneylerden elde edilen Fe^{2+} ve Mn^{2+} konsantrasyonunun değişimi zamana bağlı olarak Tablo E.1. ve Şekil 4.11.ve 4.12.'de verilmektedir. Tablo ve şekilden de görüldüğü üzere çözeltideki 17.5 g/L Mn^{2+} , 1.75 g/L Fe^{2+} konsantrasyonuna sahip çözeltide yapılan deneylerde Fe^{2+} konsantrasyonu 60. dakikada 0.179 g/L ye 120. dakikada 6.24 ppm'e, 180. dakikada ise 0.84 ppm'e inmiştir. Başlangıçta 17.5 g/L olan Mn^{2+} konsantrasyonu 180. dakika sonunda 16.09 g/L ye düşmüştür.

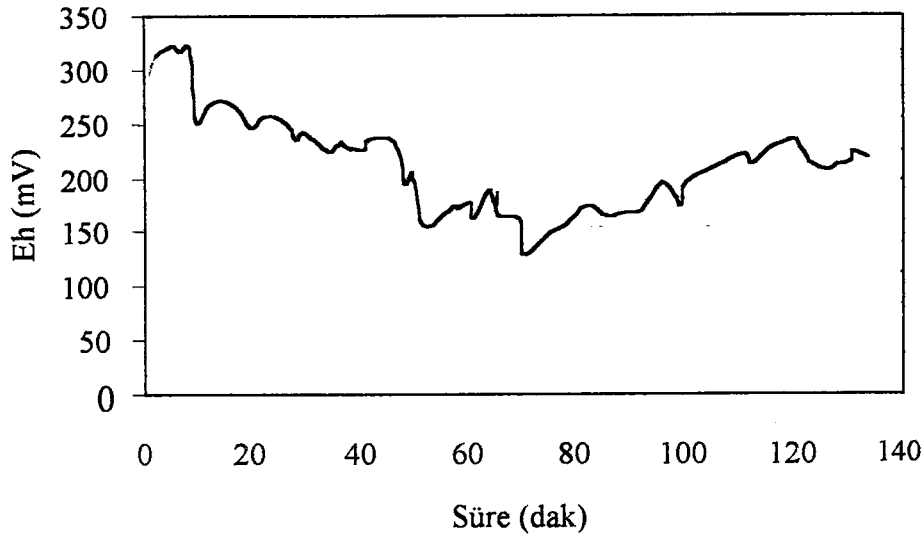


Şekil 4.11. Götit çöktürme deneylerinin optimum şartlarında manganlı çözeltide zamana bağlı olarak demir konsantrasyonundaki değişim. ($\text{pH}=4$, 70°C , 900 dev/dak karıştırma hızı, 800L/saat hava debisi)



Şekil 4.12. Götüt çöktürme deneylerinin optimum şartlarında manganlı çözeltide zamana bağlı olarak mangan konsantrasyonundaki değişim. (pH=4, 70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı, 800L/saat hava debisi)

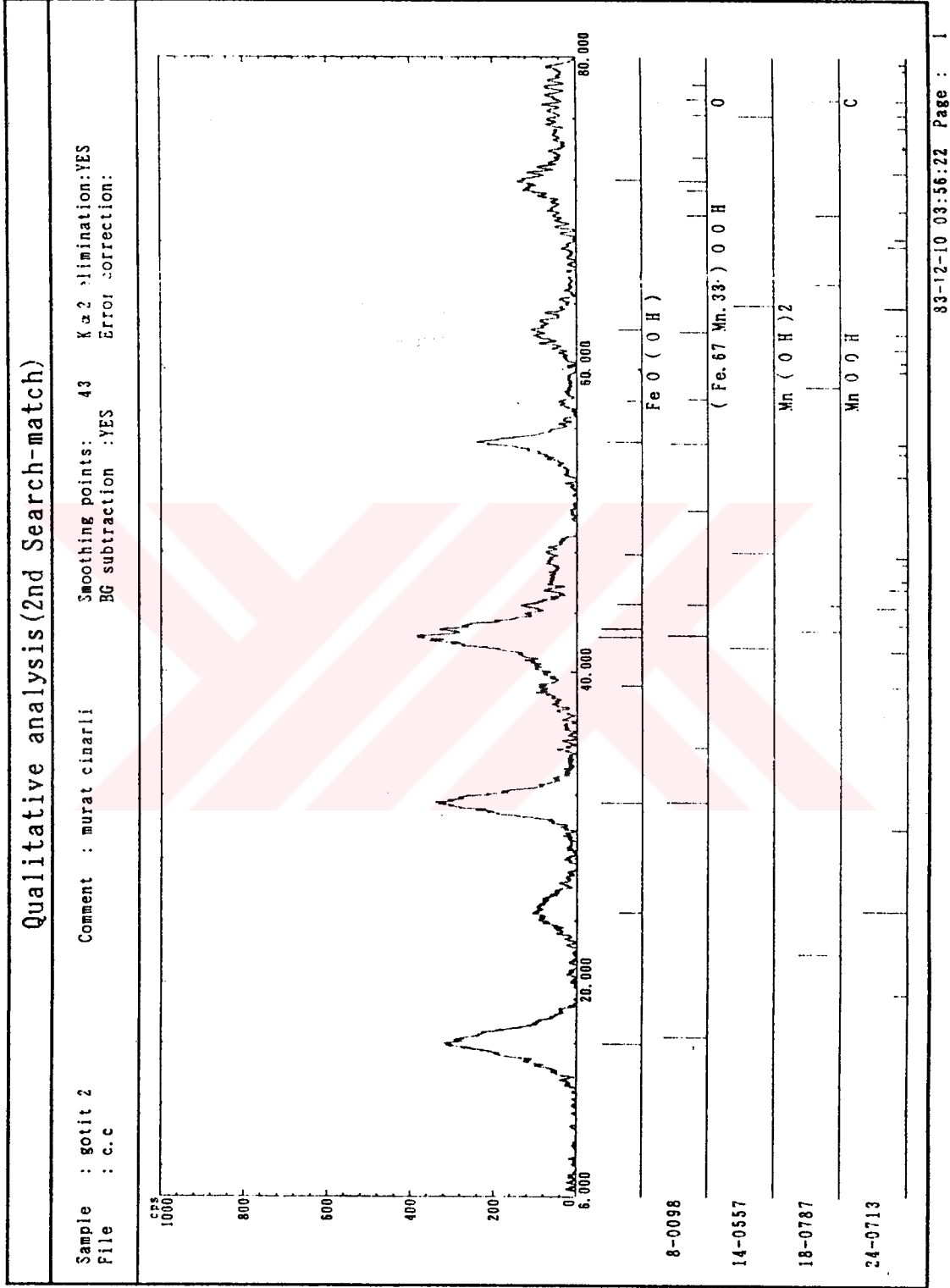
Optimum şartlarda yapılan deney sırasında çözeltinin oksidasyon potansiyelini ölçmek için Pt- kalomel elektrot çifti kullanılmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen zamana bağlı Eh diyagramı Şekil.4.13.'de verilmiştir. Buna göre oksidasyon potansiyeli çözeltide oksidasyonun başlangıç anından 15. dakikaya kadar 372 mV değerine kadar çıkmıştır. Daha sonra çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun azalmasıyla zamanla düşme göstermiştir. 70. dakikada 128 mV değerine ulaşmıştır. Bu değerden sonra bir miktar daha artma göstermiş 120.dakikada 234 mV değerinden sonra zaman paralel olarak yaklaşık bir doğrusal gidiş göstermiştir.



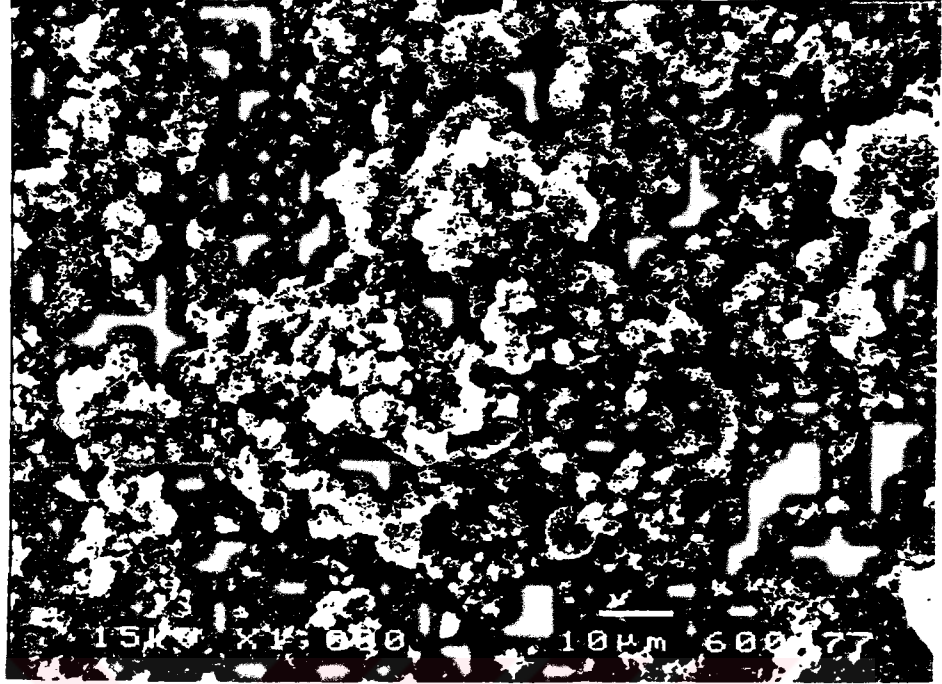
Şekil 4.13. 18 g/L Mn^{2+} , 1.75 g/L Fe^{2+} konsantrasyonuna sahip çözeltilerden optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sırasında çözeltinin oksidasyon potansiyeli nin zamana bağlı değişimi. (70°C, 900 dev/dak, 800 L/saat hava debisi, pH=4)

Manganlı çözeltilerden optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sonucunda elde edilen götit çökeleğinin X-ışınları diyagramı Şekil 4.14.'de verilmiştir. X-ışınları verilerinden de görüldüğü üzere demir; $FeOOH$ formunda oluşmuştur. X-ışınları diyagramında görülen ve Götitin yanında oluşan $Mn(OH)_2$, çözeltideki mangan kaybını 2 nolu kaynaktaki bilgiler doğrultusunda açıklamaktadır.

18 g/L Mn^{2+} , 1,75 g/L Fe^{2+} konsantrasyonundaki çözeltilere optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sonucunda oluşan çökeleğin taramalı elektron mikroskobunda çekilmiş tane yapılarını gösterir fotoğrafı Şekil 4.15. 'de verilmiştir. Bu fotoğrafta görülen götit tanecikleri, 28 g/L Fe^{2+} konsantrasyonuna sahip mangan içermeyen çözeltilerden aynı şartlar altında yapılan götit çöktürme deneyleri sonucunda elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobunda çekilmiş götit tanecikleri ile karşılaştırıldığında mangan içeren çökelekteki taneciklerin daha küçük boyutlara sahip olduğu görülmektedir. Bu boyut farkı çözeltideki Fe^{2+} konsantrasyonunun daha düşük olmasından dolayı oluşmaktadır.



Şekil 4.14. : Manganlı çözeltiden optimum şartlarda yapılan götüt çöktürme deneyi sonucunda elde edilen götüt çökeleğinin X-ışınları diyagramı. (70°C, 900 dev/dak, 800 L/saat hava debisi, pH=4)



Şekil 4.15. 18 g/L Mn^{2+} , 1,75 g/L Fe^{2+} ,konsantrasyonundaki çözeltilere optimum şartlarda yapılan götit çöktürme deneyi sonucunda oluşan ürün çökeleğinin taramalı elektron mikroskopunda çekilmiş tane yapılarını gösterir fotoğrafı.

BÖLÜM 5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Manganez çözeltilerinden demirin götit formunda çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla yapılan bu çalışmanın ilk kısmında yalnızca demir iyonları içeren çözeltilerden götit çöktürme şartları saptanmıştır. Deneylerde uygulanan parametreler saf demir sülfat içeren çözeltilerden götitin çökme şartlarını ortaya çıkarmıştır. Bu şartlar çözeltide bulunabilecek diğer safsızlıklarla ya da çözeltide çökmesi istenmeyen başka metal iyonlarının varlığıyla değişiklikler göstermektedir.

Çözeltiden götit çöktürme deneylerinde uygulanan pH değerinin 2.5 dan 4 e artması, götitin hem çökme hızını artırmakta hem de deney sonucunda oluşan çözelti- çökelek karışımının süzme işlemi sırasında birbirinden daha kolay ayrılmasını sağlamaktadır. pH=2.5 da yapılan deneylerde demir konsantrasyonunda azalmanın görülmemesi, demirin Eh-pH diyagramından [6] da görüldüğü gibi Fe^{3+} iyonlarının çalışılan pH değerinde hidrolize olamamasından dolayıdır. Ayrıca ilk başta oluşan hidroliz reksiyonu sonucunda ortaya çıkan hidrojen iyonları çözelti pH'sını düşürme eğilimi göstermekte ve reaksiyonu kitlemektedir. Daha yüksek pH değerlerinde yapılan çalışmalarda demirin hidroliz bölgesine girildiği için oluşan hidroliz reaksiyonu sonucunda çökme hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Maksimum çökme hızı pH=4 değerinde gerçekleşmiştir.

Çözeltiden geçirilen hava miktarının artması ile çökme hızında görülen artış, çözelti içerisinde dolaşan hava kabarcıklarının sayısının artması ile çözeltide bulunan demir iyonlarının daha fazla oksijen ile temas etmesinin sonucunda gerçekleşmiştir. Saatte 800 litre hava debisinde yapılan çalışmalarda maksimum çökme hızına ulaşılmıştır.

Çözelti içerisinde yapılan karıştırma işleminin iki yönden çökme reksiyonunu etkilediği sanılmaktadır. Birincisi; çözelti içerisinde oluşan hava kabarcıklarının çözelti içerisinde kalış süresini artırarak kabarcığın daha fazla demir iyonuyla temasını sağlamakta, ikincisi ise demir iyonlarının üzerinde bulunan difüzyon tabakasının kalınlığını azaltarak reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesini

sağlamaktadır. Yapılan deneylerde 900 dev/dak karıştırma hızında maksimum çökme hızına ulaşılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda yapılan çöktürme deneylerinde sıcaklığın artmasıyla çöktürme reaksiyonunun daha erken gerçekleştiği görülmektedir. 40 ve 50°C de yapılan deneylerde çökme reaksiyonu 90. dakikada bitmesine karşın 60 ve 70°C de yapılan deneylerde reaksiyon 60. dakikada son bulmuştur. Bu dakikalardan sonra çözelti içerisinde kalan demir iyonları konsantrasyonunun çok daha düşük değerlerde olmasından dolayı reaksiyon çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu sürelerden sonra reaksiyon hızına yönelik yapılacak çalışmalar sağlıklı olmamaktadır.

Sıcaklık deneylerinden elde edilen bulgular 40 ve 50°C de 180.dakika, 60 ve 70°C de 60. dakika verileri ihmal edilerek, kinetik modellere uygulandığı zaman bu modeller içerisinde Crank-Ginstling-Brounshtein eşitliğine uyum sağladığı görülmüştür. Bu eşitlikten elde edilen sonuçlardan Arrhenius bağıntısı yardımıyla $\ln(k)-1/T$ diyagramı kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda reaksiyonun aktivasyon enerjisi 4.14 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olabileceğini göstermektedir.

Optimum şartlarda Denizli -Tavas manganez cevherinin asidik şartlarda çözümlendirilmesi sonucunda oluşan demirli manganez çözeltisinde yapılan götit çöktürme deneylerinde manganez konsantrasyonunda demirin çöktürülmesiyle birlikte çok küçük bir azalma görülmektedir. Çöktürme ürünleri üzerinde yapılan x-ışınları analizlerinde mangan içermeyen çözeltide oluşan yapının götit (FeOOH) formunda olduğu, mangan içeren çözeltiden elde edilen ürün çökeleğinde ise götit yapısının yanında $\text{Mn}(\text{OH})_2$ nin de olduğu görülmektedir. X ışınları analizlerinde görülen bu yapı çözelti içerisinde manganezin de hidroliz reaksiyonuna katıldığını göstermektedir.

Çökeleklerin taramalı elektron mikroskopunda tane yapıları incelendiğinde manganez içeren çökelekteki tanelerin daha küçük boyuta sahip oldukları görülmüştür. Tane boyutunun küçük olması çözeltideki demir konsantrasyonunun azlığı sonucu tanelerin büyüyemeden çözeltide demirin bitmesiyle açıklanabilir. Elektron mikroskobu fotoğrafları üzerinde yapılan incelemeler sonucunda götit taneciklerinin yanında $\text{Mn}(\text{OH})_2$ taneciklerine rastlanmamıştır. Manganın görülmeşi oluşan manganhidroksidin götit tanecikleriyle iç içe yada çok yakın bölgelerde oluştuğunu göstermektedir.

Bütün bu bilgiler ışığında Denizli-Tavas manganez cevherlerinin asidik liç işlemiyle çözümlendirilmesinden oluşan çözelti konsantrasyonlarına sahip MnSO_4 - FeSO_4 çözeltilerine götit çöktürme işlemi uygulanabilir. Çözeltide oluşan 1.5 g/L Mn kaybı literatürlerde sözü edilen kayıptan fazla değildir. Bununla beraber çözelti içerisinde bulunabilecek diğer metal iyonlarının çöktürme işlemine etkisi ayrıca araştırılması gereken önemli bir konudur.



KAYNAKLAR:

- [1] SEN GUPTA P.L. Plot Plant for The Production of Electrolitic Manganese Dioxide and Manganese Metal, Journal of Symposium on Elektrometalplant Practice, Monreal Quebec, pp 141-162, 1990
- [2] ULLMAN'S Encylopedie der Technischen Chemie, Band 12, pp 201-224, 1960
- [3] BOUBOUKAS G., GAUNAND A., RENON H, oxidation of by Oxygen in Concentrated NaCl Solutions: Prediction of Stirred Gas-Liquid Reactor Performance from Homogeneous Kinetic Data, Hydrometallurgy, Vol 19, pp25-35, 1987
- [4] KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol 14, pp 824-843
- [5] POURBAIX M, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, pp 287-292, 308-314, 19
- [6] PAWLEK F. Metallhüttenkunde
- [7] ADDEMİR O., AÇMA E., ARSLAN C., Çinko, s 56-64, Sistem Yayıncılık, İstanbul
- [8] TEIXERIA L.A., TAVARES L.Y., Precipitation of jarosite froms manganese sulphate solutions., Iron Control in Hydrometallurgy, Ellis Harwood, Chichester, pp 431-453, 1986
- [9] AU-YEUNG S.C.F., BOLTON G.L., Iron control in processes developed at Sherrit Gordon Mines, Iron Control in Hydrometallurgy, Ellis Harwood, Chichester, pp 131-151, 1986
- [10] PELINO M., CANTALINI C., ABBRUZZESE C., PLESCIA P., Treatment and recycling of goethite waste arising from the hydrometallurgy of zinc, Hydrometallurgy, V 40, pp 25-35, 1996
- [11] DAVEY P.T., SCOTT T.R., Removal of iron from leach liquors by the goethite processe, Hydrometallurgy, V 2, pp 25-33, 1976.
- [12] SESİGÜR H., İki değerli sülfattan γ -Fe₂O₃ sentezi ve karakterizasyonu, İ.T.Ü. Doktora Tezi, Kasım 1995

- [13] AWAKURA Y., IWAI M., MAJIMA H., Oxidation of Fe(II) in HCl and H₂SO₄ solutions with dissolved molecular oxygen in the presence and absence of a cupric catalyst, Iron Control in Hydrometallurgy, Ellis Harwood, Chichester, pp 202-222, 1986
- [14] McANDREW R.T., WANG S.S., BROWN W.R., Precipitation of iron compounds from sulphuric acid leach solutions, CIM Bulletin, pp 101-110, January 1975
- [15] BRYSON A.W., TE RIELE W.A.M., Factors that effect the kinetics of nucleation and growth and the purity of goethite precipitates produced from sulphate solutions, Iron Control in Hydrometallurgy, Ellis Harwood, Chichester, pp 377-390, 1986





EKLER

Tablo Ek A. Çözeltideki demir konsantrasyonlarının deney pH'sına göre değişimi.
(900 dev/dak, 380

Süre (dak)	PH=2.5		pH=3.5		pH=4	
	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	1.06
5	21.72	1.885	22.08	1.236	22.12	1.61
10	21.44	2.186	21.46	1.728	21.23	1.23
15	19.25	3.36	21.05	1.241	20.45	0.8414
30	19.74	2.01	19.11	1.071	17.28	1.249
60	21.48	2.38	17.1	0.729	12.69	0.274
120	19.91	1.11	15.35	0.903	1.201	
180	20.68	1.54	13.95	0.389	0.0086	
240	22.18	0.647	1.017		0.0008	

Tablo Ek B. Hava debisinin demir konsantrasyonundaki değişime etkisi. (70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı, pH=4)

Süre (dak)	380 L/saat.		600 L/saat.		800 L/saat.	
	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	0
5	22.12	1.06	19.46	3.5	20.418	1.07
10	21.23	1.61	17.54	1.6263	16.018	0.928
15	20.45	1.23	14.8	1.757	12.729	0.397
30	17.28	0.8414	7.4	2.03	1.084	0.396
60	12.69	1.249	0.315		0.01113	0.534
90		0.274	0.0023		0.0008	
120	1.201					
180	0.0086					
240	0.0008					

Tablo Ek C. Karıştırma hızının demir konsantrasyonuna etkisi. (70°C, 800 L/saat hava debisi, pH=4)

Süre (dak)	300 dev./dak.		600 dev./dak.		900 dev./dak.	
	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	0
5	23.18	2.43	21.35	2.73	20.418	1.07
10	18.66	2.95	17.7	2.03	16.018	0.928
15	19.5	1.52	15.3	1.41	12.729	0.396
30	13.79	1.87	9.872	1.068	1.084	0.534
60	1.927	0.52	0.0328		0.01113	
90	0.00195		0.00044		0.0008	

Tablo Ek D. Sıcaklığın çözeltideki demir konsantrasyonuna etkisi. (pH=4, 800 L/saat hava debisi, 900 dev/dak karıştırma hızı)

Süre (dak)	40°C		50°C		60°C		70°C	
	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
0	28	0	28	0	28	0	28	0
5	21.43	3.4	21.051	1.489	21.63	1.47	20.418	1.07
10	21.253	2.457	17.727	1.648	16.42	2.27	16.018	0.928
15	18.352	2.008	16.985	1.569	12.8	1.61	12.729	0.396
30	12.644	1.326	10.975	0.857	7.065		1.084	0.534
60	4.483	0.657	0.34		0.04		0.01113	
90	0.043		1.44E-02		4.3E-05		0.0008	
	2.6E-04		7.02E-05					

Tablo Ek E. Götüt çöktürme deneylerinin optimum şartlarında manganlı çözeltide zamana bağlı olarak demirin ve manganezin konsantrasyon değişimi. (pH=4, 70°C, 900 dev/dak karıştırma hızı 800L/saat hava debisi)

Süre	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	Mn (g/L)
0	1.75	0	18
5	0.865	0.411	17.817
10	0.816	0.393	17.934
15	0.532	0.594	17.956
30	0.457	0.456	17.13
60	0.179	0.144	16.502
120	6.24E-03		16.332
180	8.40E-04		16.09

ÖZGEÇMİŞ

1971 YILINDA Sivas' da doğmuştur. İlk orta ve lise eğitimini Bakırköy İstanbul da tamamlamıştır. 1988 yılında Bakırköy Lisesi'nden, 1993 yılında İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesinden mezun olmuştur. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitü'sünde Üretim Anabilimdalı'nda Yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.

