

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE MANGANEZ ÜRETİMİNDE LİÇ
ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMI İÇİN KULLANILAN PROSESLERİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Enis SEVİM

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE MANGANEZ ÜRETİMİNDE LİÇ
ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMI İÇİN KULLANILAN PROSESLERİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Enis SEVİM
(506101208)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101208 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Enis SEVİM**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Hidrometalurjik Yöntemlerle Manganez Üretiminde Liç Çözeltilerinin Arıtımı İçin Kullanılan Proseslerin Optimizasyonu**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail DUMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

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

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Bugüne kadar bana devamlı destek olan sevgili ailem; annem Fatma SEVİM, babam Nedim SEVİM ve abim Erdiç SEVİM, bana gösterdiğiniz sevgi ve anlayış için sonsuz sevgilerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca, bana her türlü konuda destek olan, tez çalışmalarına yön veren Sayın Hocam Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında büyük yardımlarıyla, beni yönlendiren Dr. Selim ERTÜRK'e, numunelerimin analizini büyük bir titizlikle yapan Kim. Yük. Müh. İnci KOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansta tanıştığım ve aynı laboratuarda çalışıp, birlikte birçok kereler sabahladığım, aynı evi paylaştığım, canım dostum Met. ve Malz. Müh. Erdem KILIÇASLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımcı olan Met. ve Malz. Yük. Müh. Mustafa BAŞARAN'a, ve Met. ve Malz. Yük. Müh. Levent KARTAL'a teşekkür ederim.

HAZİRAN 2013

Enis SEVİM
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. MANGAN HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	5
2.1 Manganın Tarihçesi.....	5
2.2 Manganın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.3 Mangan Mineralleri ve Cevherleri	7
2.4 Mangan Okyanus Nodülleri.....	11
2.5 Mangan Cevherlerindeki Empüriteler	14
2.6 Mangan Rezervleri	15
2.6.1 Dünyadaki mangan rezervleri	15
2.6.2 Türkiye'deki mangan rezervleri	16
2.7 Mangan Bileşikleri	18
2.8 Manganın Kullanım Alanları	24
3. SULU ÇÖZELTİLERDEN DEMİRİN ÇÖKTÜRÜLMESİ	25
3.1 Jarosit Yöntemi	26
3.2 Hematit Yöntemi	27
3.3 Götite Yöntemi.....	27
4. SOLVENT EKSTRAKSİYON	31
4.1 Solvent Ekstraksiyon Hakkında Genel Bilgi	31
4.2 Solvent Ekstraksiyon İşlem Kademeleri.....	34
4.2.1 Yükleme adımı	34
4.2.2 Sıyırma adımı	35
4.3 Yükleme Verimine Etki Eden Faktörler	35
4.4 Ekstraktantlarda Aranılan Özellikler	36
4.5 Solventlerde Aranılan Özellikler	37
4.6 Ekstraktant Çeşitleri	37
4.7 Solvent Ekstraksiyonda Kullanılan Katkı Maddeleri	38
4.7.1 Seyrelticiler	38
4.7.2 Değiştiriciler (Modifiers)	39
4.8 Solvent Ekstraksiyonda Önemli Denklemler ve Katsayılar	40
4.9 McCabe – Thiele Diyagramı.....	43
4.10 Dağıtım İzotermi	44
4.11 Solvent Ekstraksiyonda Kullanılan Teçhizatları	45
5. KONUSYLA İLGİLİ DAHA ÖNCEDEN YAPILAN ÇALIŞMALAR	47

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
6.1 Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar	57
6.2 Deneylerin Yapılışı	60
6.2.1 Karbonatif deneylerinin yapılışı ve incelenen deney parametreleri	60
6.2.2 Oksidatif deneylerin yapılışı ve incelenen deney parametreleri	61
6.2.3 SX deneylerinin yapılışı ve incelenen deney parametreleri	64
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	67
7.1 Karbonatif Çöktürme Deney Sonuçları ve İrdelenmesi	67
7.1.1 Kalsiyum karbonat ile yapılan deneyler	67
7.1.2 Sodyum karbonat ile yapılan deneyler	70
7.2 Oksidatif Çöktürme Deney Sonuçları ve İrdelenmesi	77
7.2.1 Hidrojen peroksit ile yapılan oksidatif çöktürme deneyleri	77
7.2.1.1 Optimum deney süresi ve çöktürücü konsantrasyonu deneyleri	77
7.2.1.2 Optimum pH deneyleri	80
7.2.1.2 Optimum sıcaklık deneyleri	82
7.2.2 Saf oksijen ile yapılan oksidatif çöktürme deneyleri	88
7.2.3 Hava ile yapılan oksidatif çöktürme deneyleri	91
7.3 Solvent Ekstraksiyon Deneyleri	94
7.4 Optimum Koşulların Mangan Liç Çözeltilerine Uygulanması	97
8. GENEL SONUÇLAR	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	107

KISALTMALAR

CMD	: Kimyasal Mangan Oksit
EM	: Elektrolitik Mangan
EMD	: Elektrolitik Mangan Oksit
SX	: Solvent Ekstraksiyon
TBP	: Tri Bütilen Fosfat
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
O/S	: Organik faz / Sıvı Faz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Elektrolit çözeltisinde safsızlıkların üst limitleri [mg/l]	3
Çizelge 1.2 : Elektrolitik mangan metalinin kimyasal analizi [%]	3
Çizelge 2.1 : Manganın özellikleri	6
Çizelge 2.2 : Manganın allotroplarının özellikleri	7
Çizelge 2.3 : Mangan izotoplarının yarılanma süreleri	7
Çizelge 2.4 : Bazı mangan bileşikleri.....	8
Çizelge 2.5 : Önemli mangan mineralleri.....	10
Çizelge 2.6 : Metalurjik mangan cevherinde istenen bileşimler verilmiştir	14
Çizelge 2.7 : Dünyadaki mangan rezervleri.....	15
Çizelge 2.8 : Türkiye de bulunan mangan rezervleri	17
Çizelge 2.9 : Bazı mangan bileşiklerinin standart redüksiyon potansiyelleri.....	18
Çizelge 2.10 : Bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik veriler [$@25^{\circ}\text{C}$]	19
Çizelge 3.1 : Götüt oluşturma sıcaklığının götüt formuna etkisi	28
Çizelge 3.2 : Jarosit, götüt, ve hematit yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları verilmiştir	29
Çizelge 3.3 : Demir çöktürme yöntemlerinin dataları.....	29
Çizelge 4.1 : Aliquant 336 ile kullanılan seyrelticilerin verimleri ve ayrılma faktörleri.....	39
Çizelge 4.2 : Genellikle kullanılan değiştiriciler	39
Çizelge 4.3 : Ekstraktantlar için seyrelticilerin listesi	39
Çizelge 4.4 : Bazı ekstraktant çeşitleri	40
Çizelge 6.1 : Cyanex 272 fiziksel özellikleri	59
Çizelge 7.1 : Karbonatlı çöktürme deneylerinde hazırlanan sentetik çözelti konsantrasyonları.	67
Çizelge 7.2 : pH 1’de kalsiyum karbonat ile yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 700 ppm].	67
Çizelge 7.3 : pH 1,5’ta kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].	69
Çizelge 7.4 : pH 1’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].	71
Çizelge 7.5 : pH 1,5’ta sodyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].	72
Çizelge 7.6 : pH 2’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm Fe 1700 ppm].	73
Çizelge 7.7 : pH 2’de 0,50 gram sodyum karbonat ile 240 dakika yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].....	75

Çizelge 7.8 : pH 2’de 0,75 gram sodyum karbonat ile 240 dakika yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	76
Çizelge 7.9 : pH 2’de 1,00 gram sodyum karbonat ile 240 dakika yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	76
Çizelge 7.10 : Oksidatif çöktürme deneylerinde hazırlanan sentetik çözelti konsantrasyonları.	77
Çizelge 7.11 : %2’lik H ₂ O ₂ , 240 dakika deney sonuçları [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	78
Çizelge 7.12 : %5’lik H ₂ O ₂ , 240 dakika deney sonuçları [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	78
Çizelge 7.13 : pH deney sonuçları [oda sıcaklığı, 180 dakika, % 2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 9000 ppm, Fe 1800 ppm].	81
Çizelge 7.14 : pH 2’de yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 2, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	82
Çizelge 7.15 : pH 3’de yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 3, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	84
Çizelge 7.16 : pH 4’de yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 4, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	85
Çizelge 7.17 : pH 5’te yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 5, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	86
Çizelge 7.18 : pH 6’da yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 6, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 dakika/devir Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	87
Çizelge 7.19 : pH 5, 500 mL/dk O ₂ , 120 dakika [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	88
Çizelge 7.20 : pH 5, 35°C, 300 dakika, 3 L/dk deney sonrasındaki çözeltinin konsantrasyonu. [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	90
Çizelge 7.21 : 70°C, 3 L/dk, 120 dakika pH deney sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	91
Çizelge 7.22 : pH 4, 3 L/dk, 120 dakika sıcaklık deney sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	93
Çizelge 7.24 : SX deneylerinde hazırlanan sentetik çözelti konsantrasyonları.	94
Çizelge 7.23 : Optimum süre deney sonuçları atık çözelti konsantrasyonu [pH 2, O/S 1, Sıyırma çözletisi 1M H ₂ SO ₄ . Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	94
Çizelge 7.24 : Optimum süre deney sonuçları temiz çözelti konsantrasyonu [pH 2, O/S 1, Sıyırma çözletisi 1M H ₂ SO ₄ . Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	95
Çizelge 7.25 : Optimum süre deney sonuçları atık çözelti konsantrasyonu [pH 3, O/S 1, Sıyırma çözletisi 1M H ₂ SO ₄ . Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	95
Çizelge 7.25 : Optimum süre deney sonuçları temiz çözelti konsantrasyonu [pH 3, O/S 1, Sıyırma çözletisi 1M H ₂ SO ₄ . Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	95
Çizelge 7.25 : Mangan liç çözeltisine optimum koşullarının uygulanması deneylerinin sonuçları [Mn 36900 ppm, Fe 11650 ppm]	97

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Düşük ditiyonit asit liçi proses akım şeması	3
Şekil 1.2 : Mevcut ve potansiyel mangan kaynaklarından, mangan üretimi	4
Şekil 2.1 : Bazı mangan mineralleri (a) Manganit b) Pirolusit c) Psilomen d) Rodokrozit e) Brounit f) Todoriket)	10
Şekil 2.2 : Dünyada bulunan mangan nodülleri. Koyu olan kısmı ana mangan nodülleridir. Diğer kısımları ise potansiyel kaynaklardır	12
Şekil 2.3 : Okyanus nodullerinden, gaz redüksiyonu ve amonyak liçi proses akım şeması	13
Şekil 2.4 : Okyanus nodüllerinden redüksiyon ve hidroklorür liçi proses şeması	13
Şekil 2.5 : 2012 yılında mangan cevherleri üretiminin ülkelere göre değişimi.	16
Şekil 2.6 : Manganın Eh- pH diyagramı [$@25^{\circ}\text{C}$]	18
Şekil 2.7 : Potasyum manganat üretimi için döner fırın.	21
Şekil 2.8 : Potasyum permanganat üretiminin kavurma ve sıvı oksidasyon yöntemlerini bir arada gösteren akım şeması. (Tireli kısımlar opsiyonel adımları göstermektedir.)	23
Şekil 3.1 : Fe – H ₂ O sistemine ait eH – pH diyagramı@ 25°C	25
Şekil 3.2 : 0,5M ferrik sülfat solüsyonunda götit, hematit, ferrik hidroksit ve hidrotuzların çökme konumları	26
Şekil 3.3 : 0,5M ferik sülfat çözeltisinden demir oksit, oksi hidroksit, hidroksit ve hidroksi tuzların çökme koşulları	29
Şekil 4.1 : Şematik olarak ayırma hunisinde SX (Organik fazın yoğunluğu, sulu fazdan az olduğu için üstte kalmaktadır)	32
Şekil 4.2 : Mangan metali için solvent ekstraksiyon proses şeması.	33
Şekil 4.3 : Solvent ekstraksiyon devresi	34
Şekil 4.4 : SX'te fazlar arasındaki reaksiyonlar	35
Şekil 4.5 : Çözelti pH değerinin çözeltiye etkisi.	36
Şekil 4.6 : McCabe - thiele diyagramı	44
Şekil 4.7 : Tipik dağıtım izotermi	45
Şekil 6.1 : Hanna HI 83141 model portatif pH metre.	57
Şekil 6.2 : Labline multi wrist 3583 çalkalayıcı karıştırıcı.	58
Şekil 6.3 : Perkin Elmer AAnalyst 800 AAS	58
Şekil 6.4 : Cyanex 272 kimyasal yapısı	59
Şekil 6.5 : Sülfatlı ortamlarda metallerin Cyanex 272 ile ekstraksiyon yüzdeleri	60
Şekil 6.6 : Karbonatlı çöktürmede kullanılan deney düzeneği.	61
Şekil 6.7 : a) Oksidatif çöktürmede kullanılan deney düzeneği b) frit.	63
Şekil 6.8 : Hava deney düzeneği.	64
Şekil 6.9 : SX prosesinde kullanılan dinlendirme düzeneği.	65
Şekil 6.10 : a) Yükleme deneyinden önce organik ve sıvı fazın görünümü (üstteki organik faz, alttaki ise sulu fazdır.) b) Yükleme işleminden sonraki organik ve sıvı faz görünümü.	66

Şekil 7.1 : pH 1’de kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].	68
Şekil 7.2 : pH 1’de kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 7000 ppm, Fe 1700 ppm].	68
Şekil 7.3 : pH 1,5’ta kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].	70
Şekil 7.4 : pH 1,5’ta kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].	70
Şekil 7.5 : pH 1’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].	71
Şekil 7.6 : pH 1’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].	72
Şekil 7.7 : pH 1,5’ta sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltide mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].	72
Şekil 7.8 : pH 1,5’ta sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm Fe, 1900 ppm].	73
Şekil 7.9 : pH 2’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltide mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].	74
Şekil 7.10 : pH 2’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].	74
Şekil 7.11 : pH 2’de 0,50 gram sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	75
Şekil 7.12 : pH 2’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltide demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	76
Şekil 7.13 : %2’lik H ₂ O ₂ deney sonuç grafiği [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	78
Şekil 7.14 : % 5’lik H ₂ O ₂ deney sonuç grafiği [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	79
Şekil 7.15 : %2 ve %5’lik H ₂ O ₂ deney sonuçları demirin karşılaştırılması [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	80
Şekil 7.16 : %2 ve %5’lik H ₂ O ₂ deney sonuçlarının manganın karşılaştırılması [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].	80
Şekil 7.17 : pH deney sonuç grafiği [oda sıcaklığı, 180 dakika, % 2 H ₂ O ₂ 600 devir/dakika. Mn 9000 ppm, Fe 1800 ppm].	81
Şekil 7.18 : pH deney sonuçları çöktürme yüzdeleri [oda sıcaklığı, 180 dakika, % 2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 9000 ppm, Fe 1800 ppm].	82
Şekil 7.19 : pH 2’de yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 2, 180 dakika, % 2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	83

Şekil 7.20 : pH 2’de yapılan sıcaklık deney sonuçların çöktürme yüzdeleri [pH 2, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	.83
Şekil 7.21 : pH 3’de yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 3, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	84
Şekil 7.22 : pH 3’de yapılan sıcaklık deney sonuçların çöktürme yüzdeleri [pH 3, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	.84
Şekil 7.23 : pH 4’de yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 4, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	85
Şekil 7.24 : pH 4’de yapılan sıcaklık deney sonuçların çöktürme yüzdeleri [pH 4, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	.85
Şekil 7.25 : pH 5’te yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 5, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	86
Şekil 7.26 : pH 5’te yapılan sıcaklık deney sonuçların çöktürme yüzdeleri [pH 5, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm]...	87
Şekil 7.27 : pH 6’da yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 6, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	87
Şekil 7.28 : pH 6’da yapılan sıcaklık deney sonuçların çöktürme yüzdeleri [pH 6, 180 dakika, %2 H ₂ O ₂ , 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	.88
Şekil 7.29 : pH 5, 500 mL/dk saf oksijen, 120 dakika yapılan deneyin mangan sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	89
Şekil 7.30 : pH 5, 500 mL/dk saf oksijen 120 dakika yapılan deneyin demir sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	89
Şekil 7.31 : pH 5, 35 ⁰ C, 300 dakika, 3 L/dk deney grafiği [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	90
Şekil 7.32 : 70 ⁰ C, 3 L/dk, 120 dakika pH deney sonuç grafiği [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	92
Şekil 7.33 : 70 ⁰ C, 3 L/dk, 120 dakika pH deney sonuçları çöken demir ve manganın yüzdesel miktarı [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	92
Şekil 7.34 : pH 4, 3 L/dk, 120 dakika sıcaklık deney sonuç grafiği [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	93
Şekil 7.35 : pH 4, 3 L/dk, 120 dakika sıcaklık deney sonuçları çöken demir ve manganın yüzdesel miktarı [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].	94
Şekil 7.36 : Sülfatlı ortamlarda Cyanex 272 ile mangan metalinin pH’a göre ekstraksiyon yüzdesi.	96
Şekil 7.37 : SX deneyleri sonucunda elde edilen Mn ekstraksiyon-pH grafiği	97
Şekil 7.38 : Mangan liç çözeltisine optimum koşullarının uygulanması deneylerinin sonuçlarının grafiği [Mn 36900 ppm, Fe 11650 ppm]	98
Şekil 7.39 : Optimum deney şartlarının uygulanması sonucunda mangan ve demirin çökme yüzdeleri [Mn 36900 ppm, Fe 11650 ppm].	98

HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE MANGANEZ ÜRETİMİNDE LİÇ ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMI İÇİN KULLANILAN PROSESLERİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada mangan liç çözeltilerinin, elektroliz işlemine gönderilebilmesi için, gerekli olan saflaştırma/mangan konsantrasyonunun zenginleştirilmesi için kullanılan prosesler incelenmiştir. İncelenen proseslerin optimum koşulları belirlenmiştir.

Mangan cevherlerinde, manganın yanında demir bulunmaktadır. Bazı cevherlerde ise mangan miktarı, demirden daha az olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı; çalışmalarda, öncelik olarak demirin çöktürülmesi hedeflenmiştir.

Çalışmanın başında, sentetik liç çözeltileri hazırlanmıştır. Sentetik liç çözeltilerine; karbonatif, oksidatif çöktürme ve solvent ekstraksiyon prosesleri uygulanmıştır. Karbonatif çöktürme; sodyum karbonat ve kalsiyum karbonat ile yapılmıştır. Oksidatif çöktürme; hidrojen peroksit, saf oksijen ve hava ile yapılmıştır. SX; cyanex 272 ile yapılmıştır. Sentetik çözeltilerde bulunan optimum koşullar, hazırlanan mangan liç çözeltilerine uygulanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda; sodyum ve kalsiyum karbonatın tek başına yeterli olmadığı gözlenmiştir. pH 2’de 0,50 gram sodyum karbonat kullanılarak, 600 devir/dakika, oda sıcaklığında, 240 dakika sonucunda; demirin %42,5’i, manganın %11,2’si çöktürülmüştür. Manganın kaybı fazla değildir. Ekonomik açıdan istenildiği gibidir. Demirin çökme miktarı ise çözeltinin elektrolize gönderilebilmesi için yetersiz kalmaktadır. Çöktürücü miktarı artırılarak 0,75 ve 1,00 grama çıkarılmıştır. Çöktürücünün miktarı artırılması sonucunda da demirin çökme miktarında fazla bir değişim olmamıştır. Karbonatif çöktürme; tek başına mangan liç çözeltilerinin saflaştırılması için yeterli değildir. Bu yöntem, başka bir yöntemin önünde kullanılabilir.

Oksidatif çöktürme deneylerinde; incelenen çöktürücülerden, hidrojen peroksit deneylerinde incelenen parametreler; pH 2 – 6, sıcaklık; oda sıcaklığı, 35°C, 45°C ve 55°C’dir. Deneylerde; artan pH ve sıcaklıkla birlikte demirin çökme miktarıda artmaktadır. Oda sıcaklığı dışında, diğer sıcaklıklarda mangan kaybı %50-55 bandındadır. pH 6, 55°C, 600 devir/dakika, 180 dakika yapılan deneyler sonucunda; demirin %99,22’si, manganın %55,8’si giderilmiştir. Bu sonuçlar incelendiği zaman; demirin neredeyse hepsi giderilmiştir. Mangan kaybı ise çok fazladır. Buda ekonomik açıdan sıkıntı yaratmaktadır. pH 3, oda sıcaklığı, 600 devir/dakika, 180 dakika yapılan deney sonucunda, demirin %79’i, manganın %39’i giderilmiştir. Diğer hidrojen peroksit ile yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırıldığı zaman; demirin çökme miktarı daha azdır, bunun yanında mangan kaybıda daha azdır. Mangan çökme miktarından dolayı, liç çözeltisi içinde yüksek konsantrasyonda demir yoksa, pH 3, oda sıcaklığı, 600 devir/dakika, 180 dakika koşulları kullanılmalıdır.

Saf oksijen deneylerine geçildiği zaman; ilk etapta 500 mL/dk oksijen debisinde sisteme 120 dakika, oda sıcaklığı, 35°C ve 45°C sıcaklıklarında oksijen verilmiştir. Sonuçlar incelendiği zaman mangan kaybı çok az bunun yanında, demirin giderilme miktarı da azdır. Bunun üzerine oksijen debisi 1 L/dk'ya çıkarılmıştır. Deney şartları pH 5, 35°C, 120 dakikadır. Bu oksijen debisi ile demir miktarı istenilen seviyelere gelmemiştir. Bunun üzerine oksijen debisi, 3 L/dk'ya çıkartılmıştır. pH 5, 35°C'de 300 dakika deney yapılmıştır. Bu deney sonucunda demirin %60'ı manganın %36'sı giderilmiştir. Bu deneyler sonucunda; saf oksijenin debisi arttıkça, demir çökme miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni; saf oksijenin kinetiğinin yavaş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bundan dolayı çözeltiye, yüksek debide oksijen verilmelidir.

Hava ile yapılan deneylerde; 70°C'de yapılan pH deneyleri sonucunda gözlenen; manganın kaybı daha azdır. 3 L/dk ile pH 4, 80°C, 120 dakika sonucunda demirin %74 manganın %35'i giderilmiştir. Optimum koşul; pH 4, 80°C, 120 dakikadır.

SX deneyleri sonucunda deney şartları geniş bir aralıkta değiştirilmiştir. Buna rağmen Cyanex 272 ile mangan liç çözeltilerinde manganın geri kazanımının mümkün olmadığı gözlenmemiştir.

Bulunan optimum koşulların uygulanması için liç çözeltisi hazırlanmıştır. Optimum koşulların uygulanması sonucunda bulunan değerlerin liç çözeltileri ile yapılan deneylerde ki sonuçlarla örtüştüğü gözlenmiştir. Elde edilen değerlerde mangan kaybı ve demir çöktürme miktarları istenildiği gibidir.

PROCESS OPTIMIZATION FOR PURIFICATION OF MANGANESE LEACH SOLUTIONS USED IN HYDROMETALLURGICAL MANGANESE PRODUCTION

SUMMARY

Manganese is used as a coloring agent in glass to obtain an amethyst color. The permanganate is used as an oxidizing agent in medicine and is useful for qualitative analysis. Manganese is an important trace element in nutrition, although exposure to the element in higher quantities is toxic.

Moreover, manganese is a very important metal in industrial production. In recent years, the manganese production in the world has been increased by growing demands in steel production. The majority of such developments have occurred in China. Steel making, including the iron making component, accounted for most of the world's manganese consumption, which at present is about 85% to 90% of the total demand. In 2004, manganese consumption was 60% higher than that of 2003. The price of metallurgical-grade ore increased by 16% in 2004 and %63 in 2005.

In addition, manganese is an important alloying agent. Most manganese is consumed in steel making in the form of manganese ferroalloys. In steel, the presence of manganese results in the improvement of rolling and forging qualities, stiffness, hardness, toughness, strength, and hardenability. Manganese is an alloying agent for aluminum.

Aluminum with a manganese content of roughly 1.5 %, has an increased resistance against corrosion due to the formation of grains which absorb impurities leading to galvanic corrosion. The corrosion-resistant aluminum alloys 3004 and 3104 with a manganese content of 0.8 to 1.5% are the alloys used for making beverage cans. Before 2000, an excess of 1.6 million tons have been used for such alloys; with a content of 1% manganese, this would amount to nearly 16,000 tons of manganese.

Another use of manganese dioxide is as a depolarizer in dry cells and as a decolorizing agent for glass that obtains a green color due to the presence of iron impurities. It is also used in drying black paints and in the preparation of oxygen and chlorine. In some preparations, it is a brown pigment that can be used to make paint and is a constituent of natural umber. Manganese dioxide (MnO_2) is also used as a reagent in organic chemistry for the oxidation of benzyl alcohols. It has been used since antiquity to oxidatively neutralize the greenish tinge in glass caused by trace amounts of iron contamination.

Manganese (IV) oxide was used in the original type of dry cell battery as an electron acceptor from zinc. It is the blackish material found when opening carbon–zinc type flashlight cells. Manganese dioxide is reduced to the manganese oxide-hydroxide $\text{MnO}(\text{OH})$ during discharging, preventing the formation of hydrogen at the anode of the battery.

Sources of manganese are manganese ores, ocean nodules and secondary manganese resources such as Mn-bearing steel scraps, spent electrodes, waste electrolytes and industrial mineral processing waste effluents. Manganese minerals are often associated with zinc sphalerite ores and nickel laterite ores. Manganese nodules or ferromanganese concretions, usually containing 30-36% Mn, have been found on ocean floors. These nodules are found in both Atlantic and Pacific Oceans, but principally in the Pacific Ocean.

How manganese is recovered and separated from solutions contributes to the process's cost. As such, it is particularly important to separate metal values and recover manganese in the solutions from secondary manganese materials.

The literature review indicates that; Mn(II) precipitation on pH 7.2. Fe(III) precipitation on pH 2-2.5. Fe(II) precipitation on pH 7.3. If manganese leach solutions purification to electrolyze processes, precipitation pH must be 3-4. Because this condition manganese loss minimum. If pH chosen higher than 5, manganese loss is too much.

The aim of this study is to identify the optimum conditions for the recovery and the purification of manganese leach solutions. The impurities in the manganese leach solutions have undesirable effects on the electrolysis process, which can decrease the efficiency of the recovery and purification.

On this purpose, in carbonate preparation, calcium and sodium carbonate was used. The oxidative preparation H_2O_2 , pure O_2 and air were used. Solvent extraction, Cyanex 272 was used in the process.

Firstly, synthetic solutions were made. synthetic leach solution containing Fe, Mn was prepared by dissolving $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ and $MnSO_4 \cdot H_2O$ in distilled water. H_2SO_4 was added to synthetic solutions, as it prevents hydrolysis of metal ion. The pH was adjusted by using H_2SO_4 and NaOH. After experimental, Metal analysis of the aqueous samples was done by Atomic Absorption Spectroscopy. All the reagents (Na_2CO_3 , $CaCO_3$, $MnSO_4$, Fe_2SO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4 and NaOH) used in the experiment have been purchased from Merck. The oxidative and carbonate preparation experimental were carried out in a 600 ml glass reactor. The reactor was properly instrumented to measure and control the temperature and pH in the reactor.

Oxidative precipitation examined the temperature and pH parameters. (Hydrogen peroxide parameters are pH 2-6. Temperature; 25°C, 35°C, ..., 55°C. Air and pure oxygen parameters are pH 2, 3, 4. Temperature 40°C, 50°C, ..., 80°C)

The extraction and separation of manganese carried out bis-(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272) in kerosene (%10 Cyanex 272, %90 kerosene). Stripping solutions is 0.5M sulphuric acid. Phase ratio(organic/aqueous) range is 3,2 and 1. On the other hand, pH range is 0,1...,6. In solvent extraction experiments; two synthetic solutions were made. One of this synthetic solutions contain iron and manganese sulphate. The other one contain manganese, cobalt and nickel sulphate.

The oxidation of Fe(II) and precipitation as $FeOOH$ occurs using sodium and calcium carbonate, air, hydrogen peroxide and oxygen in pH range 2-6 and temperature range 25-80°C.

The oxidation of Mn(II) and precipitation as MnO_2/Mn_2O_3 using sodium and calcium carbonate, air, hydrogen peroxide and oxygen in pH range 2-6 and temperature range 25-80°C.

Result of carbonate experiments: Maximum iron elimination amount observed is 36%. The calcium and sodium carbonate don't use the purification of manganese leach solutions. This process may be used before the oxidative precipitation or different process.

Result of oxidative experiments: At the beginning, 2% and 5% H_2O_2 concentrations was compared. Result of this compare; amount of iron precipitation have same result of this two conditions. Manganese losses are higher on 5% H_2O_2 concentrations. Nevertheless, increasing the pH and temperature values leads to increase in iron precipitation. Where, increasing the temperature does not affect manganese precipitation, which is constant (50 - 55%). At pH 6 and 55°C, the amount of iron and manganese are 99.2 % and 55.8% respectively. The loss of manganese is very high. At pH 3 and room temperature 78% iron and 43.5% manganese in the solution is removed. The amount of iron removal is within the desired range. Compared to other conditions, the loss of manganese is more economical. The optimum conditions observed for the hydrogen peroxide experiments are pH 3, room temperature, %2 H_2O_2 , 180 minutes, and 600 period/minute.

Results of the experiments with pure oxygen: In the beginning; 500 mL/minute oxygen flow rate, pH 5, 120 minute by constant parameters with different temperature range (25, 35, and 45°C) were studied It is observed that the desired levels of iron do not precipitate out. Because of these results, the oxygen flow rate increases to 1 L/minute in the experiment used those parameters; pH 5, 35°C and 120 minutes. This 1 L/minute oxygen flow rate is not desired level. Whereupon 3 L/min oxygen flow rate and pH 5, 35°C for 300 minutes were tested. It is observed that 60% manganese and 36% iron has been removed. It is discovered that with increasing of pure oxygen flow rate, the amount of iron elimination also increases. This could be related with the slow kinetics of pure oxygen. O_2/SO_2 gas mixture can also be used instead. Corrosive effect of SO_2 should be considered here as well

Result of the experiments with air: In the beginning, experiments conditions are; pH 4, 70°C and air flow rate is 3 L/minute. It is observed that manganese precipitates out in very less amount than H_2O_2 experiments. With an air flow as a result of pH 4 at 80°C and 120 minutes, 35% of manganese, 74% of iron has been removed. Optimum conditions observed are pH 4, 80°C and 120 minutes.

Result of experimental; if pH and temperature decrease, iron precipitation amounts decrease.

Result of the experiment with solvent extraction: In the beginning synthetic solutions which contain Fe and Mn sulphate were used. On these solutions, Cyanex 272 didn't extraction manganese in synthetic solutions. After these experiments, Mn, Co, Ni synthetic solutions were used. As it was before Cyanex 272 didn't extraction manganese in synthetic solutions. in the light of this information, Cyanex 272 could not use to purification manganese leach solutions.

Manganese leach solutions prepared in conditions 60°C, 1.5M H_2SO_4 , 700 revolution/minute, solid/aqueous ratio 1/10, 240 minute. This specifies conditions are used to purification of manganese leach solutions. Result of this experiment: manganese leach solutions are favorable electrolyze processes.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Manganın, yer kabuğunda en çok bulunan on ikinci element olmakla birlikte demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. Antik çağlarda, cam yapımı esnasında cama renk vermek amacı ile kullanılmıştır. Doğada, tek başına bulunan ilk manganın bileşiği permanganattır. Alman kimyacı Glauber tarafından bulunmuştur. 1990'ların başında en çok kullanılan mangan bileşiği MnO_2 'dir. MnO_2 'nin ilk kullanımı; Leclanche'nin 1868 yılında geliştirdiği kuru pil sistemlerinde birincil katot birleşeni olarak kullanılmasıdır [1].

Saf manganın, normal hava şartlarına karşı dayanıklıdır. Oksijen, kükürt ve fosfor ile ergime noktasının ($1244^{\circ}C$) üstündeki sıcaklıklarda kolaylıkla bileşik yapabilmektedir. Bu nedenle metallerin özellikle demirin, oksijen giderilmesinde, fosfor giderilmesinde ve kükürt giderilmesinde kullanılmaktadır. Başta demir olmak üzere, silisyum, bakır ve alüminyum ile çeşitli özelliklerde alaşımlar yapmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları ferromanganın (%78 Mn) ve silikomanganın (%65-70 Mn) alaşımlarıdır [1].

Günümüzde artan çelik üretimiyle birlikte, manganın üretiminde de artış olmuştur. Mangan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle; iki farklı proses ile ya da bu iki prosesin bileşimi ile üretilmektedir. Üretilen manganın büyük bir bölümü (%85-90) demir çelik sektöründe ve çelikte alaşım malzemesi olarak kullanılmaktadır [1]. Çeliğe mangan ilavesiyle; çeliğin haddelenme, dövülme, dayanıklılık, tokluk, aşınma, rijitlik, sertlik ve sertleşebilirlik gibi özellikleri geliştirilmektedir. Ayrıca mangan çelik endüstrisinde oksijen ve sülfür gidermek için de kullanılmaktadır. 2007 yılında manganın fiyatı (%99,95 saflık) 500 \$/kg civarındadır [2].

Mangan; cevherden, deniz nodüllerinden veya yeniden şarj edilebilen artık pil gibi ikincil kaynakların geri kazanılmasıyla üretilmektedir. Şekil 1.1'de düşük ditiyonit asit liçi proses akım şeması verilmektedir. Şekil 1.2'de de bulunan ve potansiyel mangan kaynaklarından, mangan üretiminin akım şeması verilmiştir.

Mangan üretiminde artan bu taleple birlikte, metalurjik zengin mangan cevherlerine talep (cevherdeki mangan oranı $> \%40$ 'dır.), 2004 yılında $\%16$, 2005 yılında $\%63$ artmıştır [1]. Düşük mangan cevherleri (cevherdeki mangan oranı $< \%40$ 'dır.), mangan deniz nodülleri, ikincil mangan kaynakları, pirometalurjik yöntemleri ile kazanılması ekonomik değildir. Bu yüzden hidrometalurjik yöntemler geliştirilmiştir. Ekonomik ve çevresel konulardaki endişelerle birlikte SX önemli bir konuma gelmiştir.

Zengin mangan cevherleri genellikle pirometalurjik proseslerde kullanılmaktadır. Burada ürün ferromangan ve silikomangan alaşımlarıdır. Bunlar demir, çelik endüstrisinde kullanılır. CMD, EM, EMD üretiminde önce redüktif kavurma, bunu takiben hidrometalurjik proses uygulanır. Düşük mangan cevherlerine pirometalurjik prosesin uygulanmamasının sebebi ise nihai ürün için gerekli olan enerji miktarının çokluğundan dolayı, ekonomik olmamasıdır.

Liç çözeltilerinden mangan kazanımı ile EMD ürünü elde edilmektedir. Bu süreçte liç çözeltilerinin, saflaştırma işleminin yapılması çok önemlidir. Çözeltideki safsızlıkların üst limitleri Çizelge 1.1'de verildiği gibi olmalıdır. Bunun nedeni ise mangan yüksek elektronegatifliğe rağmen ($-1,134$ V) nötral olarak tamponlanan çözeltiden katı katot yüzeyinde hidrojen fazla voltajı sayesinde toplanmaktadır. Soy metallerin eser miktarda bulunmaması sonucunda manganın tekrar çözünmesine ve bölgesel olarak toplanmalara neden olmaktadır. Bu yüzden mangan kazanımı sırasında akımın yaklaşık $\% 30-40$ safsızlıklara gitmektedir. Teknikte kullanılan akım randımanı $\% 60-70$ 'i geçmez. Elektroliz sırasında dikkat edilmesi gereken diğer koşul ise elektrolitin pH'ıdır. Katotta oluşan hidrojen, çözeltinin pH'ının değişmesine ve anotta manganın çözünmeyen MnO_2 'ye oksitlenmesine sebep olmaktadır [3]. Üretilen elektrolitik mangan metalinin kimyasal analizi Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Mangan liç çözeltilerinin saflaştırılmasında ve ikincil kaynaklardan elde edilen çözeltilerden mangan kazanılmasında; SX, oksidatif çöktürme, karbonatif çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Karbonatif çöktürme, mangan seçiciliğinde hidroksit çöktürmeden daha etkili bir yöntemdir. Bu yöntem ile çözeltideki mangan miktarı düşük ve magnezyum miktarı yüksek ise çözeltiden manganın kazanımı zordur. Bu yöntemlerden oksidatif çöktürme, SO_2/O_2 gibi ucuz oksidantlarla, yüksek seçicilik ve mangan kazanımına sahiptir. Oksidatif çöktürme ile mangan, MnO_2/Mn_2O_3 olarak elde edilmektedir. Çözeltide mangan ile birlikte çinko, nikel, kobalt, magnezyum ve

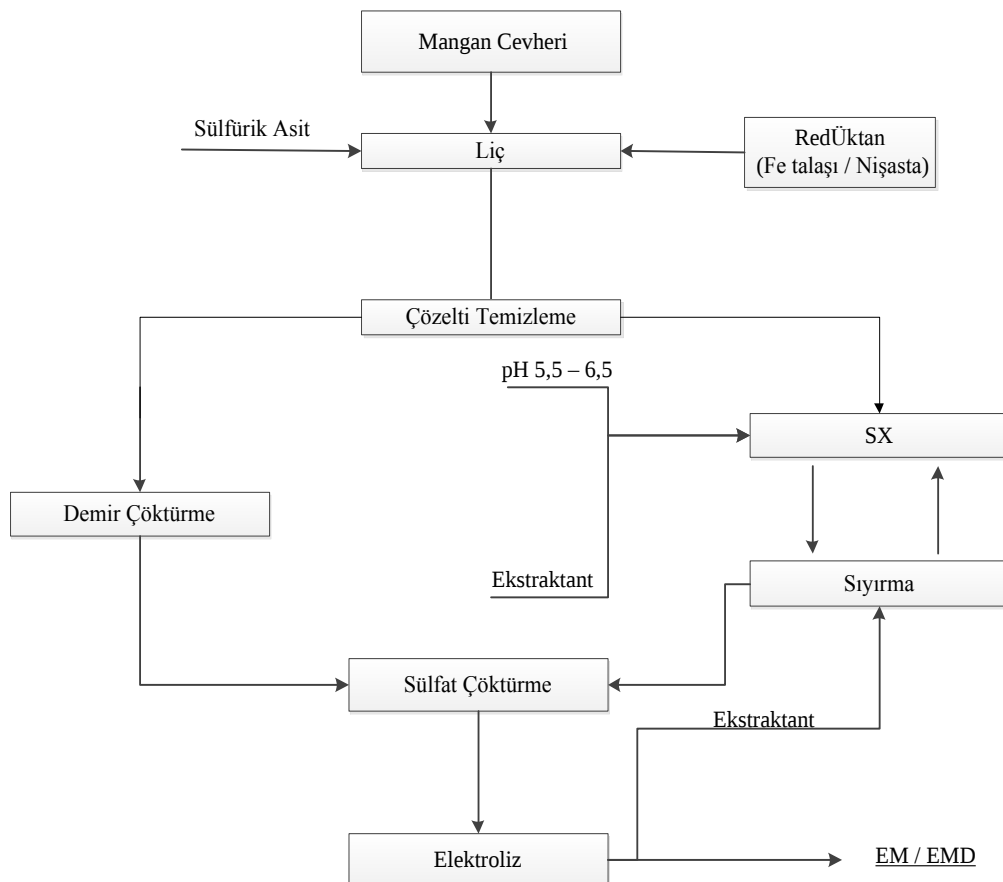
kalsiyum varsa pH 3-6 arasında, manganın çözelti içinden kazanılması mümkündür. SX'te kullanılan ekstraktantlar pahalıdır. Ama ekstraktantların rejenerasyon yolu ile tekrar kullanılması mümkündür. Çözeltide mangan ile birlikte nikel, kobalt ve magnezyum bulunuyorsa pH ayarlanması ile mangan çözeltiden kazanılmaktadır [5].

Çizelge 1.1 : Elektrolit çözeltisinde safsızlıkların üst limitleri [mg/l] [3].

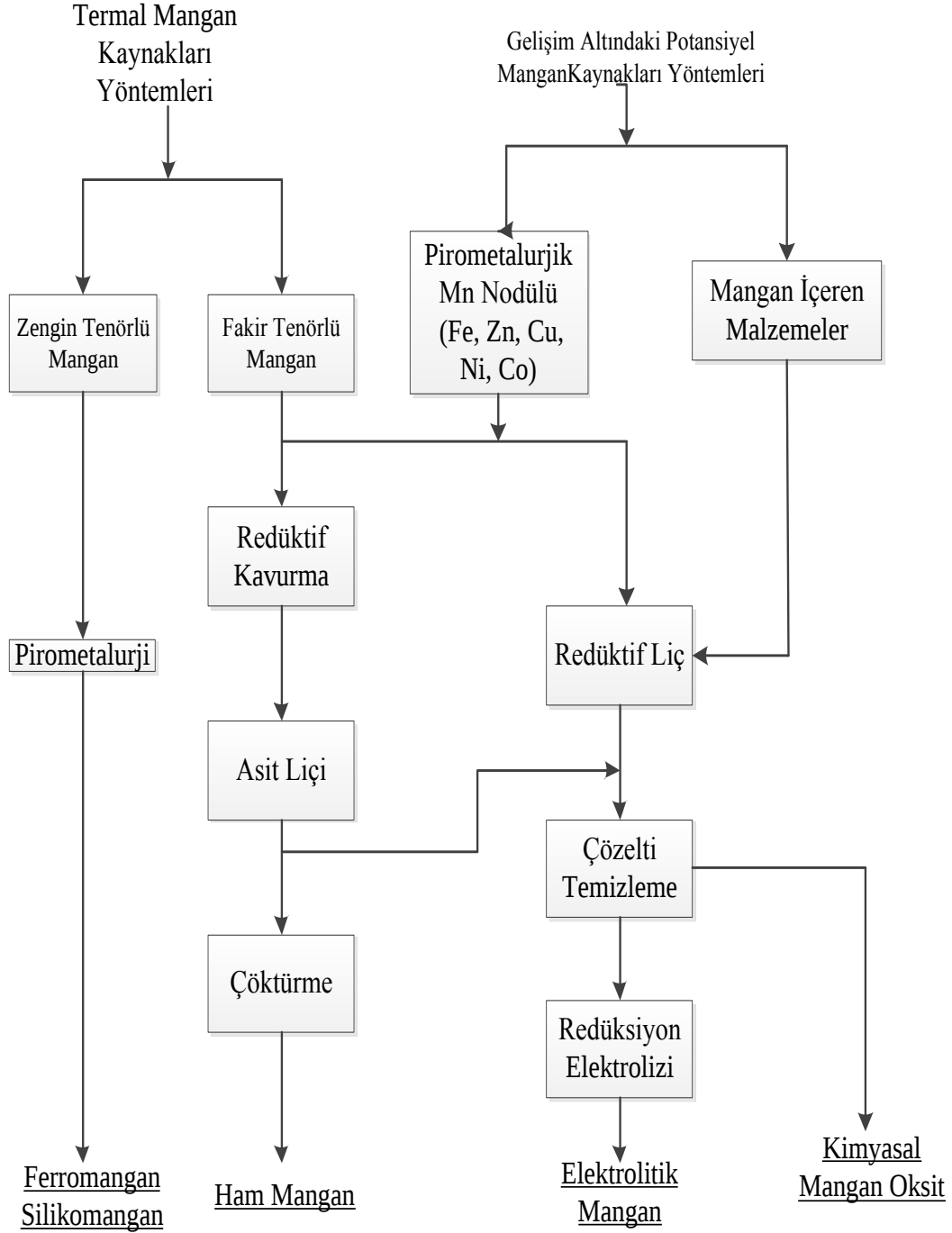
Fe	As ³⁺	Co	Ni	Ag	Cu	Sb	Zn	As ⁵⁺
yok	az	0,5	1	2	5	5	20	24

Çizelge 1.2 : Elektrolitik mangan metalinin kimyasal analizi [%] [4].

Fe	0,0015
Cu	0,0010
As	0,0005
Co	0,0025
Ni	0,0025
Pb	0,0025
Mo	0,0010
Sulfür S	0,0170
Sulfat SO ₄	0,0140
C	0,0020
H ₂	0,0150



Şekil 1.1 : Düşük ditiyonit asit liçi proses akım şeması [1].



Şekil 1.2 : Mevcut ve potansiyel mangan kaynaklarından, mangan üretimi [1].

2. MANGAN HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Manganın Tarihçesi

İlk bulunan mangan cevheri (büyük ihtimalle pirolusit) Asya'da Magnezyum'da bulunduğu tahmin edilmektedir. Pirolusit ismi ise 1826'lı yıllarda türetilmiştir.

İlk mangan kullanımı büyük ihtimalle pirolusit minerali; Antik Mısır'da ve Romalılarda camların yapımı esnasında, camın rengini ayarlamak için kullanılmıştır. Küçük miktarda eklenmesiyle demirden dolayı kaynaklanan sarımsı yeşil renkleri giderilmiştir. Eklenmeye devam edildikçe pembe, mor ve siyah renkleri elde edilmiştir [6,7].

1400'lü yıllarda Brounstein, bütün mangan oksit cevherlerini kullanmıştır. 1700'lü yıllarda Gahn, mangan metalini izole etmeyi başarmıştır. Mangan ismi ise ilk defa Buttman tarafından 1808'li yıllarda kullanılmıştır. İlk kullanışlı mangan bileşiği permanganat ise 17. yüzyılda Alman kimyacı Glauber tarafından bulunmuştur [7] .

Ferromanganın endüstriyel çapta ilk üretimi 1841 yılında Pourcel tarafından Fransa'da yapılmıştır. Burada pota çeliği yapımında kullanılmıştır. 1850'li yıllarda yüksek mangan pik (alaşımın %20'si mangan ve demir) ticari olarak Prussia'da üretilmiştir. Bessemer prosesi pratik olarak Mushet tarafından yapılmıştır. Mushet'te 1856/1857'li yıllarda manganlı pik demirin eklenmesini önermiştir [6].

Demir çelik sektöründe; ferromangan eklenmesi ile sülfür ve fosforun giderilmesi, bu iki elementin çelik üstündeki kötü etkileri giderilmiştir. Bunun patenti de Siemens tarafından 1866'da alınmıştır. 1875'li yıllarda Pourcel yüksek fırında ferromangan (%65) üretmeyi başarmıştır. Hadfield ise 1888 yılında mangan içeren çelik üreterek; çeliğin aşınma-sürtünmeye karşı direncini artırmıştır. Ferromanganın ilk üretimi 1890'lı yıllardadır [6-7]. 1990'ların başında en çok kullanılan mangan bileşiği MnO_2 'dir. MnO_2 ilk olarak Leclanche'nin 1868 yılında geliştirdiği kuru pil sisteminde birincil katot bileşimi olarak kullanılmıştır [7].

2.2 Manganın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Mangan, gümüş renkli bir metaldir ve demiri andırmaktadır. Ayrıca mangan çok sert ve kırılğan bir yapıdadır. Öncelikli kullanım alanı ise; metalik formda, alaşımlamada, sülfür ve oksijen giderme ajanı olarak çelikte, demirde ve demir dışı metallerin üretiminde olmaktadır [4].

Mangan; demir, alüminyum ve bakırdan sonra en fazla kullanılan ve yer kabuğunda bulunma sıklığı açısından on ikinci sırada bulunan bir elementtir [7]. Periyodik tabloda 7. grup ve 4. periyottadır. Atom numarası 25 ve atom ağırlığı 54,94 gram/mol'dur [6]. Manganın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Manganın özellikleri [4,7].

Ergime noktası, [°C]	1244
Kaynama noktası, [°C]	2150
Yoğunluk, [g/cm ³ @20°C]	7,43
Özgül ısı, [cal/g@25,2°C]	0,115
Ergime gizli ısı, [cal/g]	63,7
Lineer genleşme katsayısı, [0- 100°C]	22 x 10 ⁻⁶
Sertlik, [mohs]	5,0
Sıkıştırılabilirlik	8,4 x 10 ⁻⁷
Buharlaşma gizli ısı, [cal/g-at]	53700
Standart elektrod potansiyeli, [V]	1,134
Manyetik hassasiyeti, [cgs]	8 x 10 ⁻⁶

Manganın α ve β formları kırılğandır. γ formu ise şekil verilebilir ve kararsız yapıdadır, dondurulmuş halde tutulmazsa δ formuna dönüşmektedir. Γ formunun çekme mukavveti 72 000 psi, akma mukavveti 35 000 psi, uzaması %40 ve sertliği 35 Rockwell C'dir. γ formu düşük miktarda bakır ve nikel ilavesi ile kararlı hale getirilebilir. Çizelge 2.2'de manganın allotropik formların özellikleri verilmektedir [4].

Manganın altı tane izotopu üretilmiştir. Bunlardan sadece ⁵⁵Mn stabil durumdadır. Mangan izotoplarının yarılanma süreleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Manganın elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ şeklindedir. Mangan bileşiklerinin oksidasyon durumları, -3 ve +7 değerlikleri arasında değişmektedir. Çizelge 2.4'de bazı mangan bileşikleri verilmektedir. Düşük değerlikteki Mn, kendisine en yakın bulunan krom ya da demire benzemeye çalışır. Ticari olarak manganın en önemli değerlikleri Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} dir

Çizelge 2.2 : Manganın allotroplarının özellikleri [4].

	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]	22 x 10 ⁻⁶	-	14 x 10 ⁻⁶
Özgül ısı, [cal/g@25.2°C]	0.115	-	0.12

Manganın Mn^{2+} , Mn^{3+} ve Mn^{4+} olmak üzere üç önemli iyonu bulunmaktadır. En yaygın iyonu Mn^{2+} olup derin ortam koşullarında Fe^{2+} iyonuna, yüzeysel ortam koşullarında ise Ca^{2+} iyonuna benzer özellikler ve dağılımlar göstermektedir [6,7].

Çizelge 2.3 : Mangan izotoplarının yarılanma süreleri [7].

İzotop	Atomik Kütlesi [gram]	Yarılanma Süresi
⁵⁰ Mn		0,286 saniye
⁵¹ Mn		45 dakika
⁵² Mn		5,7 gün
⁵³ Mn	52,9413	2 x 10 ⁶ yıl
⁵⁴ Mn	53,9402	303 gün
⁵⁵ Mn	54,9381	Stabil
⁵⁶ Mn		2,576 saat
⁵⁷ Mn		1,7 dakika
⁵⁸ Mn		1,1 dakika

2.3 Mangan Mineralleri ve Cevherleri

Saf mangan normal hava şartlarına karşı dayanıklıdır, ergime noktasının (1244°C) üstündeki sıcaklıklarda oksijen, kükürt ve fosforla kolayca bileşikler yapar. Bu nedenle metallerin reoksidasyonunda ve kükürtsüzleştirilmesinde de kullanılır. Başta

demir olmak üzere, silisyum, bakır, alüminyum, magnezyum, çinko ve titanyum ile çeşitli özelliklerde alaşımlar yapar. Bunlardan en çok kullanılanları ferromangan (%78 Mn) ve silikomangan (%65–70 Mn) alaşımlarıdır. Mangan, mağmanın kristallenmesi sırasında Fe^{2+} iyonu ile birlikte magmatik minerallerin yapısına girmekte ve özellikle amfibol grubu minerallerin ve biyolitlerin yapısında zenginleşmektedir [7].

Mangan bileşikleri yer kabuğunun geniş bir bölümüne yayılmıştır ve birçok mineralden oluşmaktadır. Ticari anlamda önemli olan mineraller ise oksitli minerallerdir. Mangan cevherleri şöyle sınıflandırılmaktadır. %35'ten fazla mangan içeren cevherler; mangan cevherleri, %10-35 mangan içeren cevherler; demirli mangan cevheri ve %5-10 mangan içeren cevherler. Bununla birlikte üretim yapılabilmesi için cevherdeki minimum mangan miktarı %20'dir [7,10].

Çizelge 2.4 : Bazı mangan bileşikleri [7].

Oksidasyon Derecesi	Kristal yapısı	Örnek
Mn^{3-}	Tetrahedral	$Mn(NO)_3CO$
Mn^{2-}	Kare	$[Mn (ftalosiyenin)]^{2-}$
Mn^-	Trigonal Bipyramid	$Mn(CO)_5^-$
Mn^0	Oktahedral	$Mn_2(CO)_{10}$
Mn^+	Oktahedral	$[Mn(CN)_6]^{5-}$
Mn^{2+}	Tetrahedral	$MnCl_4^{2-}$
Mn^{3+}	Oktahedral	MnF_3
Mn^{4+}	Oktahedral	MnO_2
Mn^{5+}	Tetrahedral	MnO_4^{3-}
Mn^{6+}	Tetrahedral	MnO_4^{2-}
Mn^{7+}	Tetrahedral	MnO_4^-

Sentetik cevherler doğal cevherlerin zenginleştirilmesiyle üretilmektedir. Mangan cevherleri; metalurjik, pil ve kimyasal kalitede cevher olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır. Metalurjik kalitedeki cevherler; ferromangan, özel mangan alaşımları ve kimyasallar için uygundur. Birincil kalitede mangan dioksit minimum %85 MnO_2 içermesi gerekmektedir. İkincil kalite cevher ise minimum %68 MnO_2 içermelidir. Kimyasal kalitedeki mangan cevherleri ise iki çeşittir. Bunlardan tip A kimyasal proseslerde oksidasyon amaçlı, tip B ise permanganat yapımında kullanılır [4].

Dünyada mangan cevherleri, genelde oksitli mangan mineralleri halinde bulunmaktadır. Oksitli mangan mineralleri; pirolüsit, psilomelan, manganit ve hausmannittir. Karbonatlı mangan mineralleri ise rodokrozittir. [4,7]

Mangan sülfürler ticari olarak önemli değillerdir. Bazı silikatları çıkartılmaktadır. Alabandit (MnS) ve hauerit (MnS_2) bilinen sülfür mineralleridir. Hauereit nadir bulunan bir mineraldir [4,7]

Doğada bileşiminde mangan bulunan 300' den fazla mineral vardır. En önemli mangan mineralleri ise pirolüsit ve psilomandir. Çizelge 2.5'de önemli olan mangan minerallerinin özellikleri verilmiştir [4].

Bazı önemli mangan cevherlerinin bir kısım özellikleri aşağıda verilmiştir;

- *Pirolusit (MnO_2)*: Bu mineralin rengi açık gri, çizgisi siyah sertliği, ise 6-7 mohs'tur. Doğada gevşek ve sert olarak rastlanmaktadır. İçeriğinde %2 H_2O bulunmaktadır. HCl ile reaksiyona girdiğinde Cl_2 gazı açığa çıkmaktadır. Sedimenter olarak veya başka minerallerin değişiminden meydana gelmektedir.
- *Psilomelan (MnO , $MnO_2.H_2O$)*: Amorf şeklindedir. Rengi ise mavimsi siyah, çizgisi ise siyah ve siyahımsı kahverengidir. Genellikle yumrulu stalaktit ve kabuk şeklinde bulunmaktadır. Genellikle pirolusit ile birlikte bulunmaktadır.
- *Manganit ($MnO(OH)$)*: Rengi siyahımsı, çizgisi ise kahverengidir. Kolay kırılmaktadır. Genellikle bu mineralin yüzeyi değişerek pirolusit oluşturmaktadır. İçeriğinde ise %62,5 mangan bulunmaktadır. $200^\circ C$ çıkıldığı zaman, içeriğinden su giderilmektedir. Saf halde bulunması zordur. Genellikle pirolusite dönüşmüş halde bulunmaktadır.
- *Braunit ($(3MnFe)_3O_3, MnSiO_3$)*: Rengi demir siyah, çizgisi ise koyu kahverengidir. Kristalleri çok küçüktür. Doğada bulunma şekli ise kalker ve dolomitler ile beraberdir.
- *Polinit (MnO_2)*: Tetragonal sistemde kristalleşmektedir. Rengi gri, çizgisi ise siyahtır. Kristalleri çok ender ve ufak boyuttadır.
- *Hausmanit (Mn_3O_4)*: Rengi ve çizgisi kahverengidir. Kristalleri piramit şeklindedir. Doğada barit ve mangan mineralleriyle beraber bulunmaktadır.
- *Rodokrozit ($MnCO_3$)*: Rengi kırmızıdır. Asit içinde çözünmektedir.
- *Jakobsit ($(Mn, Fe)O_4$)*: Rengi metal siyahı, çizgisi kahverengidir.
- *Biksbiyit ($(Mn, Fe)2O_3$)*: Çizgisi siyahtır [7-9].

Çizelge 2.5 : Önemli mangan mineralleri [7].

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Mn [%]	Sertlik [mohs]	Yoğunluk [ton/m ³]
Pirolusit	MnO ₂	63.2	7-Jun	5
Ramsdellit	MnO ₂	63	3	4.7
Polianit	MnO ₂	-	6-6,5	5
Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62	4	4.3
Kriptomelan	KMn ₈ O ₆	45-60	7,5	4.3
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₈ .2H ₂ O	35-60	7,5	4.4-4,7
Hausmanit	Mn ₃ O ₄	72	4.8	4.7-5
Branuit	3Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	50-60	6-6,5	4.7-4,9
Bixbit	(Mn,Fe) ₂ O ₃	30-40	4	5
Jakopsit	MnFe ₂ O ₄	24	6	4.8
Hollandit	BaMn ₈ O ₁₆	24	6	4.5-5
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	24	4.2-5,6	4.5-5
Rodokrosit	MnCO ₃	48	3.5-4,5	3.3-3,6



a



b



c



d



e



f

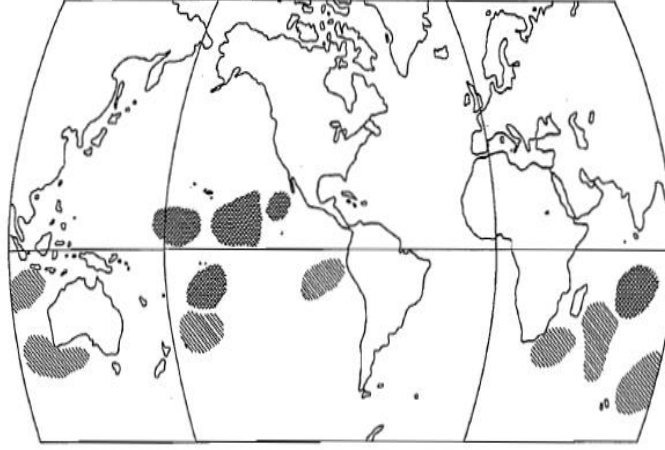
Şekil 2.1 : Bazı mangan mineralleri (a) Manganit b) Pirolusit c) Psilomen d) Rodokrosit e) Brounit f) Todoriket) [8].

Mangan yatakları çeşitli şekillerde oluşmaktadır. Mangan yatakları oluşum şekillerine göre dört gruba ayrılmaktadır. Bu yataklar:

- ❖ Hidrotermal mangan yatakları; Bu yataklar genel olarak; flion damar, mercek ve düzensiz şekillerde olup, her yerde bir metal provensinin en son ve en genç flion oluşuklarını temsil ederler. Magmanın en düşük sıcaklıktaki ayrılmalarına aittirler. Bu tip yatakların en önemli cevherleri, siyah mangan oksitleri yani psilomelan ve pirolusit başta olmak üzere; manganit, braunit ve hausmanittir. Bu tip mangan yatakları büyük rezervler vermemektedir. Bununla birlikte kimya endüstrisi için gerekli olan ve kullanılabilecek kalitede yüksek tenörlü mangan cevherlerine sahiptirler.
- ❖ Sedimanter mangan yatakları; Bu tip yataklar tabaka şeklinde olup ya kimyasal ya da mekanik çökme ile oluşmaktadır. Bu tip yatakların oluşumunda, mikroorganizmaların rolü bulunmakta ve çeşitli kaynaklarda görülen mangan bileşiklerinin asit veya nötr sularda uygun pH ile çözünüp; mangan humat, bikarbonat, klorür, sülfat oksit biçiminde taşınıp uygun yörelerde tortulaşma ile uygun pH koşullarında çökmesi ve birikimi ile oluşmaktadır. En çok rastlanan mineraller pirolusit, psilomelan ve rodokrosittir.
- ❖ Kalıntı mangan yatakları; Manganlı kayaçların çürümesi ile serbest kalan bir kısım elementlerin taşınıp, manganın yerinde kalıp zenginleşmesi sonucunda oluşmaktadır. Büyük rezerv veren bu tür yataklardan metalurjik ve kimya endüstrisinde kullanılabilecek miktarda kaliteli cevherler oluşmaktadır.
- ❖ Metamorfik mangan yatakları; Büyük ekonomik değeri olan yataklardır. Kaliteleri çok iyi olup ortalama %40-50 civarında mangan içermektedirler. Oluşumu ise çeşitli yollarla oluşan mangan cevherlerinin sıcaklık ve basınç altında değişip zenginleşmesi ile olmaktadır [7-9].

2.4 Mangan Okyanus Nodülleri

Derin mangan nodüllerinin keşfi 1872-1876 yılları arasındadır. Ekonomik olarak değerliliği, 1958 yıllarında Kaliforniya Üniversitesindeki çalışmalarla birlikte anlaşılmıştır. Mangan nodülleri genellikle bütün okyanus diplerinde bulunmaktadır. Ana olarak bulunduğu bölge ise Pasifikte'dir. Pasifikte bulunan bölgeler birincil olarak ekonomik alanlardır. Ekonomik olarak Şekil 2.2'de görüldüğü gibi 3 farklı tipte ekonomik değeri olan alanlar bulunmaktadır [1,6].



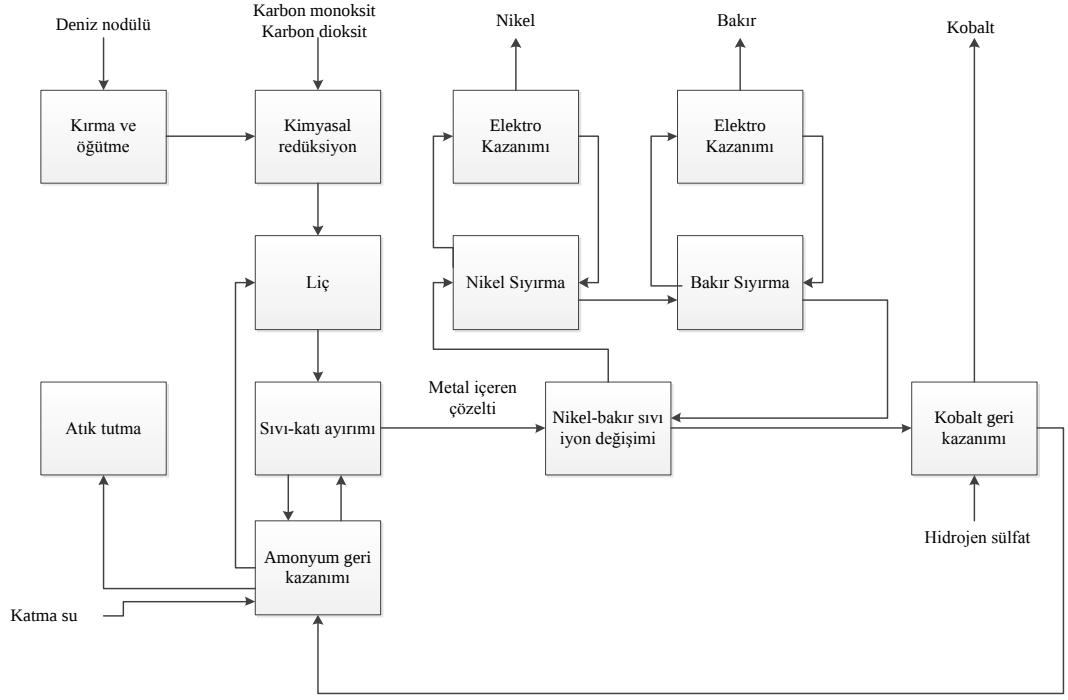
Şekil 2.2 : Dünyada bulunan mangan nodülleri. Koyu olan kısmı ana mangan nodülleridir. Diğer kısımları ise potansiyel kaynaklardır [6].

Mangan deniz nodüllerinin kimyasal yapısı çok geniştir. Bazı deniz nodüllerinde bulunan element sayısı 74'e kadar çıkmaktadır. Pasifikte bulunan ana mangan nodüllerinin kimyasal ortalama kompozisyonu %25,4 mangan, %6,66 demir, %1,27 nikel ve % 1,02 kobalttır. Genellikle deniz nodüllerinde; demir, kobalt ve kurşun yüksek, bakır ise düşük değerlidir.

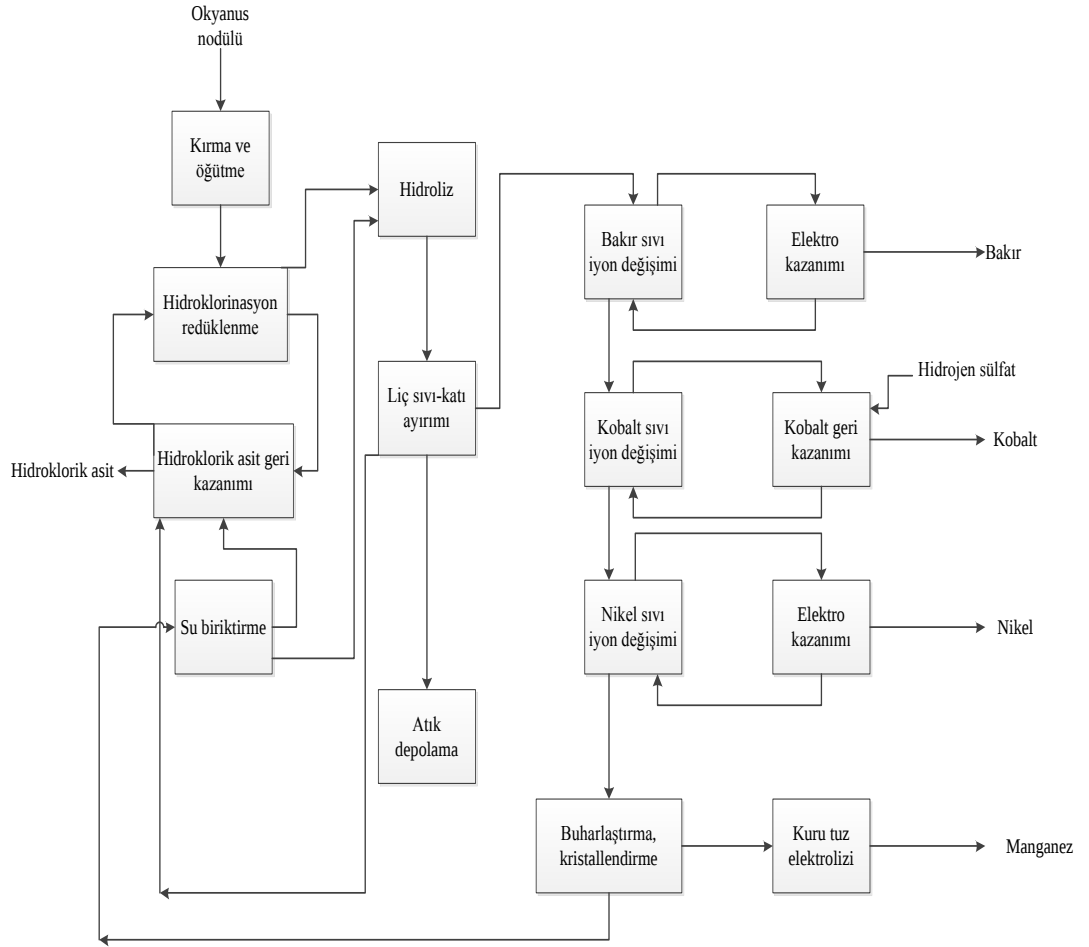
Mangan deniz nodülleri genellikle beş şekilde bulunmaktadır. Bunlar; küresel elipsel, diskoid, batrodial ve daire yüzeylidir. Boyutları ise 0,5–20 cm arası değişmektedir. Renkleri koyu kırmızımsı kahverenginden, siyaha doğrudur.

Deniz dibinden çıkarıldığı zaman kompozisyonunun %45–50'si sudur. Kurutma işlemi ile bünyede bulunan bu su giderilmektedir. Yaklaşık olarak da kompozisyonda bulunan suyun %5-10'u kristal suyudur. Deniz nodüllerinin mineralojisi ise organik ve kolloidal yapının karışık halde bulunmasıdır. Yapılarda genellikle zayıf kristal yapılar bulunmaktadır. Demir ise oksit, hidroksit ve hidratlaşmış oksit fazıdır. Genellikle bulunan demir yapıları; götit, ferroksit, ve lepidokrosittir.

Bu nodüllerden üretim ise beş farklı şekilde yapılabilmektedir. Bunlar; gaz redüksiyonu ve amonyak liçi, amonyum liçi, yüksek sıcaklık ve basınçta sülfürik asit liçi, redüksiyon ve hidroklorür liçi, eritme ve sülfürik asit liçidir. Bu yöntemlerden ilk üçünde kobalt, nikel ve bakırın yeniden kazanım şansı vardır. Prosesten çıkan artıklarından mangan tekrar kazanılabilir. En son iki yöntemde ise dört metalin de yeniden kazanımı gerçekleştirilebilir [1,6]. Şekil 2.3'te gaz redüksiyon ve amonyak liçi proses akım şeması verilmiştir. Şekil 2.4'te okyanus nodüllerinden redüksiyon ve hidroklorür liçi proses şeması verilmiştir.



Şekil 2.3 : Okyanus nodüllerinden, gaz reduksiyonu ve amonyak liçi proses akım şeması [6].



Şekil 2.4 : Okyanus nodüllerinden reduksiyon ve hidroklorür liçi proses şeması [6].

2.5 Mangan Cevherlerindeki Empüriteler

Mangan cevherinde bulunan empüriteler 4 genel gruba ayrılabilir. Bunlar;

1. Metaller; demir, çinko, kurşun, bakır, gümüş
2. Gang; silis, alümina, kireç magnezyum oksit
3. Uçucular; su, karbondioksit ve organik maddeler
4. Metalik olmayanlar; kükürt ve fosfor.

Çizelge 2.6 : Metalurjik mangan cevherinde istenen bileşimler verilmiştir [4].

Metaller	Yüzdesel miktarlar
Mangan	Min. %48
Demir	Max. %7
Silisyum oksit	Max.%10
Fosfor	Max. %0,18
Alüminyum oksit	Max. %6
Çinko + kurşun + bakır	Max. %0,3

Çizelge 2.6’de mangan cevherlerinin metalurjik yönden işlenebilmesi için gerekli metaller verilmiştir. Çinko, kurşun ve bakır, cevherde olması istenmeyen metallerdir. Bu üç metalin miktarı istenilen sınırlarda olmalıdır. Eğer miktarları yüksekse, cevher ekonomik olarak uygun değildir [7].

Cevherin ekonomik olarak değerli olması için silisyum, alümina, kireç ve magnezyum oksitin miktarları çok önemlidir. Eğer bu değerler istenilen miktarlardan fazla ise cevher ekonomik olarak değerli değildir. Bunun nedeni ise manganın üretimi aşamasında; bu metallerin miktarları fazla olduğundan dolayı, manganın eritimi sırasında yüksek cüruf hacmine neden olmaktadır. Yüksek cüruf hacmi olursa kok tüketimi artar ve bu da prosesin ekonomikliğini etkiler [4,7].

Mangan cevherlerinin çoğu su içermektedir. Karbon dioksit ve suyu uzaklaştırmak için kalsinasyon uygulanmaktadır. Rodokrosit cevherinde %38,3 karbondioksit bulunması sebebiyle şarjdan önce kesinlikle kalsine edilmelidir [4].

Fosfor ve sülfür mangan cevherlerinde istenmeyen empüritedir. Bunlar cevherde bulunursa, ergitme aşamasında nihani ürüne geçerler. Yüksek fosforlu cevherlerden fosfor giderilmesi de mümkün değildir. Cevherde sülfür var ise; ergitme aşamasında manganle birleşerek mangan sülfür olarak cürufa geçeceğinden, fosfor kadar sorun teşkil etmez [4].

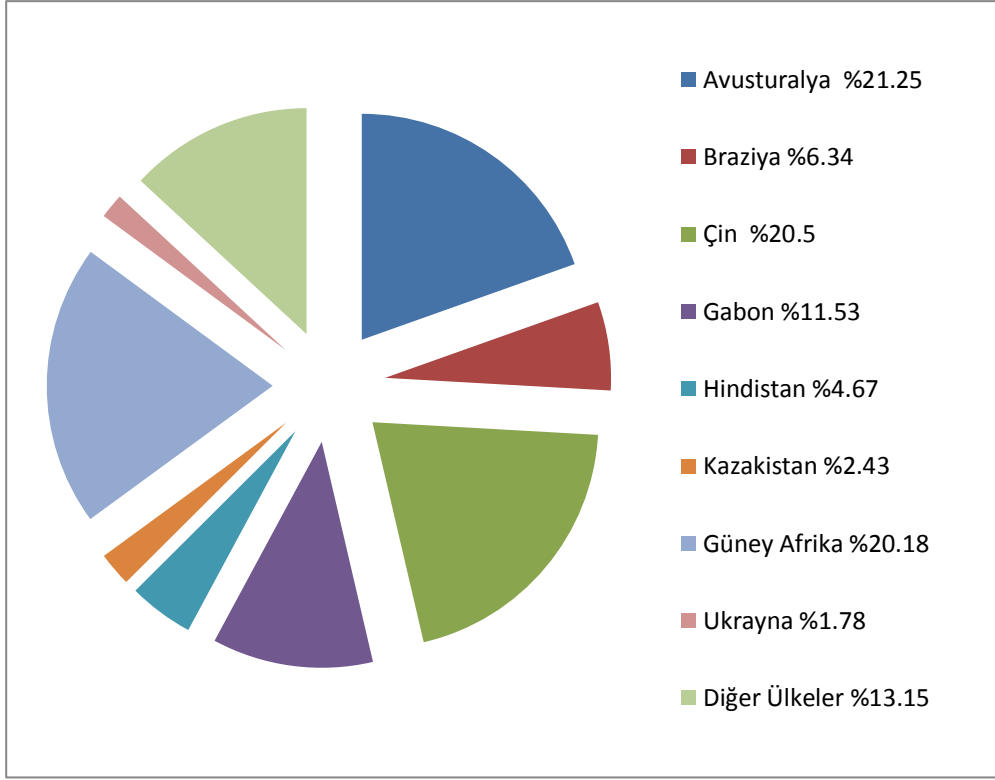
2.6 Mangan Rezervleri

2.6.1 Dünyadaki mangan rezervleri

Dünyadaki toplam mangan cevherleri yaklaşık olarak 5 milyar ton civarındadır. Dünyanın mangan ihtiyacını karşılayan cevherler genel olarak Avusturalya, Brezilya, Çin, Gabon, Hindistan ve Güney Afrika'dan temin edilmektedir. Ayrıca bunların yanında okyanus diplerindeki nodüller de önemli mangan kaynaklarıdır. Çizelge 2.7'de dünyada bulunan mangan rezervleri verilmiştir. Çizelge 2.7 incelendiği zaman dünyadaki rezervlerin %54'ü Güney Afrika'da bulunmakta, onu %19,8 ile Ukrayna takip etmektedir. 2009 yılında mangan üretiminde; Çin %5,9 rezerve sahip olmasına rağmen, dünya üretiminin %24'ünü gerçekleştirerek mangan üretiminde ilk sırada yer almaktadır. Çin'i, %17 ile Güney Afrika ve Avusturalya, %9 ile Gabon ve Brezilya, %8 ile Hindistan izlemiştir [10]. Şekil 2.5'de Mangan cevherlerinin üretiminin ülkelere göre değişiminin grafiği verilmiştir. 2012 yılındaki üretimler incelenecek olursa Çin %20'lerdedir. Avusturalya %21'dedir. Dünyada mangan cevherlerinden mangan üretimi 2005 yılından 2006 yılına geçişte sadece %8 oranında artarken son yıllara bakıldığında bu oran 2010 yılı içerisinde 2009 yılına göre brüt ağırlıkta %26'lık ciddi bir artış göstererek 14,2 milyon ton olmuştur. 2002 ve 2008 yılları arasında mangan üretimi düzenli bir şekilde artış gösterirken 2009 yılındaki düşüşten sonra mangan üretimi son yılların en üst düzeyi olan 42.700.000 metrik tona ulaşmıştır [10,12].

Çizelge 2.7 : Dünyadaki mangan rezervleri [10].

Ülkeler	Rezerv [milyon ton]	Toplam Oran [%]
Güney Afrika	370	54.2
Gaban	45	6.6
Gana	1	0.1
Fas	1	0.1
Çin	40	5.9
Gürcistan	7	1
Hindistan	24	3.5
Ukrayna	135	19.8
Avrupa'da bulunan diğer ülkeler	5	0.7
Brezilya	21	3.1
Meksika	4	0.6
Avusturalya	30	4.4
Dünya Toplam	683	100



Şekil 2.5 : 2012 yılında mangan cevherleri üretiminin ülkelere göre değişimi [12].

2.6.2 Türkiye'deki mangan rezervleri

Türkiye'de bulunan mangan yatakları, dünya çapında büyük olan yatlardan değildir. Türkiye'de bulunan mevcut yatlarda da mangan tenörü de yüksek değildir. Bulunan rezervlerin büyük kısmını demirli-mangan (%10-35 mangan) cevherleri oluşturmaktadır. Türkiyenin rezervlerinde çoğunlukla bulunan demirli-mangan cevherleri, mangan cevheri olarak kullanılmamaktadır. Bu cevherler demir çelik fabrikalarında sinterde kullanılarak, mangan cevheri kullanımından tasarruf sağlamaktadır. Türkiye'de manganlı demir (%5-10 mangan) cevherleri de bulunmaktadır. Türkiye'de sadece Hekimhan-Devecinde bulunan mangan cevherleri metalurjik mangan cevheri grubunda kullanılabilir.

Türkiyede mangan cevheri, bulunan görünür + muhtemel 4.561.750 ton olup, en önemli rezerv ise 4 milyon ton ile Denizli Tavas'ta bulunmaktadır. Çizelge 2.8'de Türkiye'de bulunan mangan rezervleri verilmektedir.

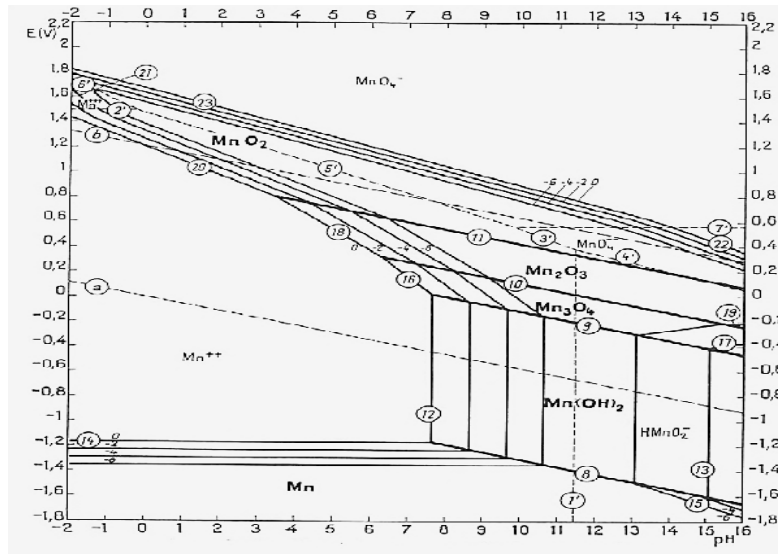
Türkiyede mangan cevheri üretimi ise Denizli Tavas Ulukent'de yapılmaktadır. Burada yapılan üretim ağırlıklı Erdemir tarafından tüketilmektedir. Denizli Tavas Ulukent'te yılda ortalama 20.000 ton civarında mangan cevheri üretimi yapılmaktadır [10].

Çizelge 2.8 : Türkiye de bulunan mangan rezervleri [10].

Yatak adı	İi ve İlçesi	Rezerv Görünür + Muhtemel [Bin ton]	Tenör [%]
Dokuz tekne	Adana-Selimiye	76,5	20,0
Kontromtaşı	Artvin-Ardanuç	10,0	38,5
Paşalık	Artvin-Ardanuç	8,0	21,0
Balçı	Artvin-Borçka	20,0	42,17
Seçkiyat	Artvin-Borçka	28,8	34,09
Korucular	Artvin-Borçka	187,5	42,8
Korucular	Artvin-Borçka	202,5	22,9
Çavdarlı	Artvin-Şavşat	30,0	31,78
Ulukent	Denizli-Tavas	4000,0	33,86
Çağırangözü	Denizli-Tavas	5,0	57,85
Erdoğan	Denizli-Tavas	9,2	40,0-45,0
Dilli	Erzincan-Kemaliye	24,0	43,93
Dostallı	Gaziantep-Burç	2,5	45,3
Karlıca	Gaziantep-Burç	8,4	34,73
Zülfikar	Gaziantep-Burç	30,0	32,62
Y. Kalecik	Gaziantep-Musabeyli	9,0	30,0-48,0
K. Mustafapaşa	Gaziantep-Musabeyli	145,0	53,65
Suçikan	Muğla-Fethiye	5,0	32,9
Mendos	Muğla-Fethiye	23,0	49,35
Çancıkörün	Rize-Fındıklı	5,0	46,90
Çayırüzü	Rize-Çamlıhemşin	4,5	40,0
Çubuklu	Trabzon-Araklı	18,0	45,0
Kızırnas	Trabzon-Araklı	3,6	49,23
Çağlayan	Trabzon-Maçka	1,5	45,3
Küçük yaz	Trabzon-Maçka	37,5	51,0
Ocaklı	Trabzon-Maçka	28,0	35,0
Kızılamba	Zonguldak-Ereğli	19,0	35,0
Düzpelit	Zonguldak-Ereğli	5,0	25,0
Toplam		4 561 75	

2.7 Mangan Bileşikleri

MnO'dan Mn₂O₇'ye geçişte olduğu gibi, manganın oksidasyon durumu arttıkça zaman, bazik özelliği azalmaktadır. Oksianyonlar yüksek valans durumuna geçmeye daha fazla eğilimlidir. Yüksek valanstaki mangan iyonları bol miktarda disproporsiyonlaşma yapmaktadırlar. Bazı mangan bileşiklerinin standart redüksiyon potansiyelleri Çizelge 2.9'da verilmiştir. Burada verilen reaksiyonlar asidik ve bazik olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Çizelge 2.10'da ise bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik datalar verilmiştir. Şekil 2.6'da ise 25°C'de manganın Eh-pH diyagramı verilmiştir.[6,7]



Şekil 2.6 : Manganın Eh- pH diyagramı [@25°C] [13].

Çizelge 2.9 : Bazı mangan bileşiklerinin standart redüksiyon potansiyelleri [7].

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

Çizelge 2.10 : Bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik veriler [$@25^{\circ}\text{C}$] [7].

Bileşik	Oluşum Isısı ΔH_f , [kJ/mol]	Oluşum Serbest Enerjisi ΔG_f , [kJ/mol]	Entropi S, [J/(mol.K)]
$\text{Mn}^+_{(g)}$	1002.9		
$\text{Mn}^{2+}_{(g)}$	2515.1		
$\text{Mn}^{2+}_{(s)}$	-226.6	-230.5	-71.1
$\text{MnOH}^+_{(s)}$		-407.1	
$\text{MnSO}_{3(s)}$	-1117.5	-987.8	37.7
$\text{MnO}_{(s)}$		-531.4 ^d	
$\text{MnO}_4^{2-}_{(s)}$	-656.9	-504.2	58.6 ^d
$\text{MnO}_4^-_{(s)}$	-543.5	-450.2	194.6
MnO	-384.9	-362.8	59.8
Mn_2O_3	-956.9	-879.1	110.5
Mn_3O_4	-1386.2	-1281.1	154
MnO_2	-520.5	-465.7	63.1
Mn(OH)_2	-698.7	619.2	96.2 ^d
Mn(OH)_3	-924.7 ^d	-795 ^d	100.4
MnF_2	-795	748.9 ^d	93.1
MnCl_2	-483.7	-443.1	118.2
MnBr_2	-387.4	-372.4	-138.1
MnSO_4	-1066.5	958.6	112.1
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1977.4	121.9	-154.8
MnCO_3	-895.4	-820	85.8
K_2MnO_4	(-1179.9)		
KMnO_4	-839.3	-739.7	171.5

İki değerlikli mangan bileşikleri asidik çözeltilere ve şartlara karşı karardır, fakat bazik çözelti ve şartlarda hemen oksitlenirler. 2 değerlikli mangan, mangan metalinin en çözülebilir doğal değerliğidir. Bazı istisnalar dışında 2 değerlikli mangan bileşikleri karakteristik olarak hafif pembe renklidir. Bu istisnalar ise MnO , MnS olup yeşil renkte, Mn(OH)_2 ise beyaz renktedir. Nötral ve asidik çözeltilerde Mn^{2+} katyonu, mat pembe renkte olarak $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ formunda oluşmaktadır. Mn^{2+} iyonunun oksitlenebilirliği baziklik derecesine bağlıdır. Bu durum bazı proseslerde manganın giderilmesi için önemli bir faktördür. Bu prosesler; su ve atık sudan manganın giderilmesi gibidir [7].

İki değerlikli mangan bileşiklerinden;

❖ Mangan dioksit doğada manganozit olarak bulunmaktadır. Mangan oksit elde edilmesi ise daha yüksek değerlikli olan mangan oksitlerinin termal yolla ya da CO ,

H₂, C gibi redüksiyon ajanları ile redüklenmesi sonucu elde edilmektedir. Mangan oksit suda çözünmeyen formda olup mineral asitlerinde ise çözünmektedir. Mangan oksit parlak yeşil renktedir. Atmosferik şartlar altında kararlı yapıdadır [6,7].

❖ Mangan hidroksit; Mn(OH)₂ suda çözünürlüğü az olan zayıf amfotermik bazdır. Doğada bulunma şekli ise pirokorolit minerali halindedir. Teknikte elde edilmesi ise, mangan sülfat çözeltisinin sodyum hidroksit ile reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir. Mangan hidroksit aşırı amonyaklı çözeltilerde çözünmektedir. Açık havada bırakıldığında ise Mn₂O₃.H₂O'yu oluşturarak siyah rengi almaktadır [6,11].

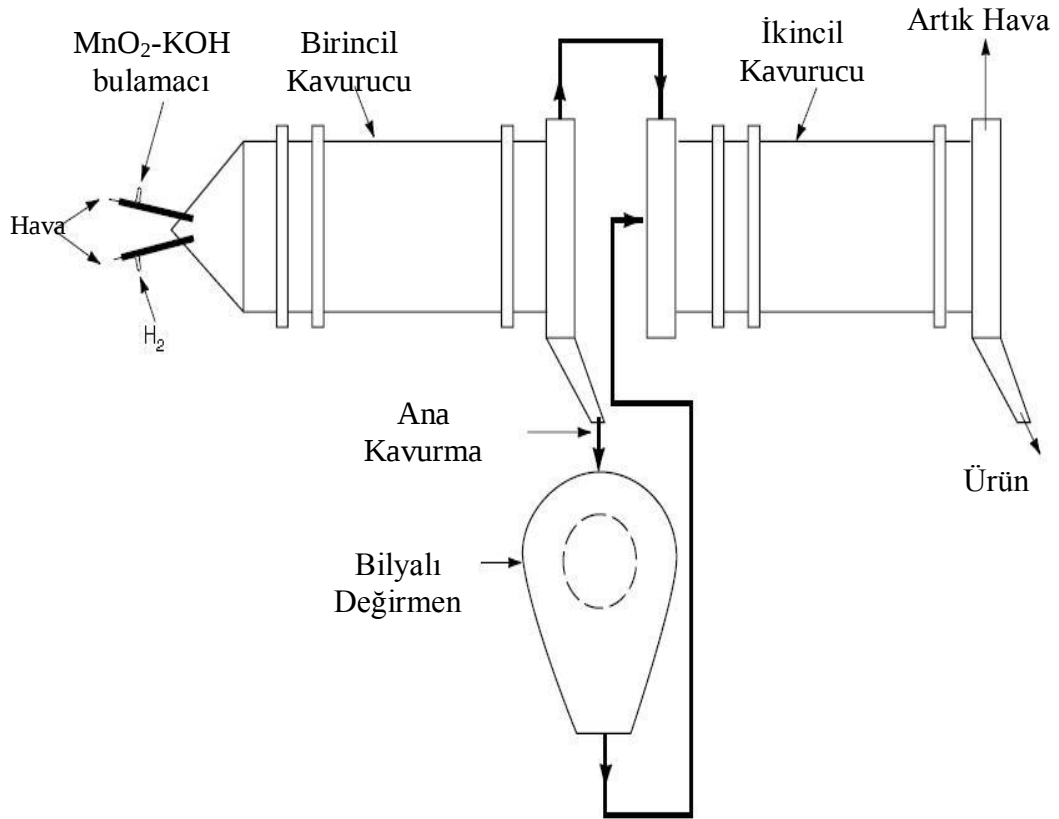
❖ Mangan karbonat; Doğada rodoksit minerali olarak bulunmaktadır. Rodoksit, EMD üretiminde kullanılmaktadır. Sentetik olarak eldesi ise, suda çözünen 2 değerlikli mangan tuzlarının bir alkali ya da amonyum karbonatla çöktürülmesi ile elde edilmektedir [6,7].

Üç değerlikli mangan; Mn³⁺ iyonu çok kararsızdır ve sulu çözeltilerde nadiren bulunmaktadır. Asidik çözeltilerde mangan içeren bileşikler, Mn²⁺ iyonları ve sulu mangan (IV) oksit (MnO₂.2H₂O) oluşturacak şekilde disproporsiyonlaşırlar. Bazık çözeltilerde bu bileşikler, sulu mangan (III) oksite [MnO(OH)] hidroliz olurlar Mn³⁺ iyonlarını çözeltide sabit tutmak için gerekli asit konsantrasyonu 400-450 g/l civarındadır. +3 değerlikli manganın en kararlı formları ise; Mn₃O₄ ve seskioksit (Mn₂O₃) ve bunun hidratıdır (Mn₂O₃.nH₂O). 3 değerlikli manganın üretim yöntemleri ise, uygun bileşiklerin oksidasyonu ya da yüksek derecede oksitlenmiş manganın redüksiyonu şeklinden olmaktadır. 3 değerlikli manganın katı haldeki rengi ise kırmızı ve yeşil arasında değişmektedir. Sulu çözeltilerinin çoğu ise kırmızımsı mor rengindedir [7].

Mangan (III) oksit; Seskioksidin doğada bulunma formu dimorfik formdur. α - Mn₂O₃ ise doğada bixbit minerali şeklinde bulunmaktadır. Bu α - Mn₂O₃ üretilmesi ise manganın nitratlı, dioksitli, karbonatlı , oksalatlı bileşiklerinin termal dekopozisyonu yoluyla veya mangan klorürün 500-800°C arasında ısıtılarak dekompozise olması yolu ile elde edilmektedir. Mn₂O₃ 940°C derecenin üstünde Mn₃O₄ redüklenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise redüksiyon ajanları vasıtasıyla MnO'ya redüklenmektedir.[6,7]

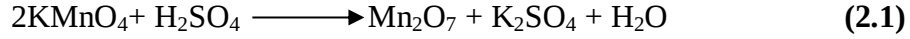
Altı değerlikli mangan bileşikleri; Serbest Mn⁶⁺ iyonu kararsız olduğundan bulunmamaktadır. Mangan(VI) oksit (MnO₃) kararsız olduğundan elde edilmez buna

karşın manganat kompleks iyonu $[\text{MnO}_4^{2-}]$, mangan (VI) okside oranla daha kararlıdır ve tuzları halinde elde edilir. Manganın altı değerlikli hali, manganik asitin (H_2MnSO_4), alkali veya toprak alkali metal tuzları tarafından temsil edilmektedir. Bunlar ; Na, K, Rb, Cs, Ba ve Sr tuzlarıdır. Na_2MnO_4 eldesi; NaMnO_4 ve NaOH 'ın reaksiyonu ile elde edilmektedir. Rubidyum ve sezyum manganatları ise RbOH veya CsOH konsantre çözeltisi ile Na_2MnO_4 çözeltisinin karıştırılması ile sodyuma nazaran daha az çözünen Rb veya Cs tuzlarının çöktürülmesi ile elde edilmektedir [7]. Potasyum manganat koyu yeşil kristallerden oluşmaktadır. Bu bileşik suda çok çözünmektedir. Suda çözünerek, K^+ ve MnO_4^{2-} iyonları içeren yeşil renkte bir çözelti oluşturmaktadır. Manganatlar kuvvetli yükseltgendirler ve bir dereceye kadar dezenfektan olarak kullanılmaktadırlar. Potasyum manganatın üretilmesi; bir ya da iki aşamalı ergitme reaksiyonu ile elde edilebilir. Şekil 2.7'de ise potasyum manganat üretimi için gerekli olan döner fırın verilmiştir. Bu yöntem dışında ise metalik manganın ya da ferromanganın KOH ile anodik oksidasyonu sonucunda ticari olarak üretilebilmektedir. Sulu çözeltelerde potasyum manganat, KOH konsantrasyonu $>1\text{M}$ $[\text{OH}^-]$ olduğu zaman stabildir. Daha az bazik olan ortamlarda ise disproporsiyonlaşma meydana gelmektedir [7].



Şekil 2.7 : Potasyum manganat üretimi için döner fırın [7].

Yedi değerlikli mangan bileşiklerinden; **Denklem 2.1**'de verilen reaksiyonda görüldüğü gibi, Mangan (VII) oksit, potasyum permanganat üzerine derişik sülfirik asit ilavesi ile elde edilmektedir. Koyu kahve renklidir. Oda sıcaklığında oldukça yavaş ısıtıldığında ise patlama ile bozunmaktadır.

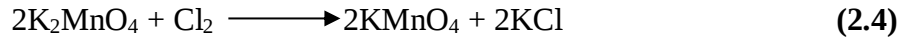


Bu sebepten dolayı laboratuvar ortamında çalışılırken potasyum permanganatın üstüne derişik sülfirik asit eklememeye, dikkat etmek gerekmektedir. Mangan (VII) oksit kuvvetli bir yükseltgen olduğundan organik maddeleri yükseltgemektedir [7].

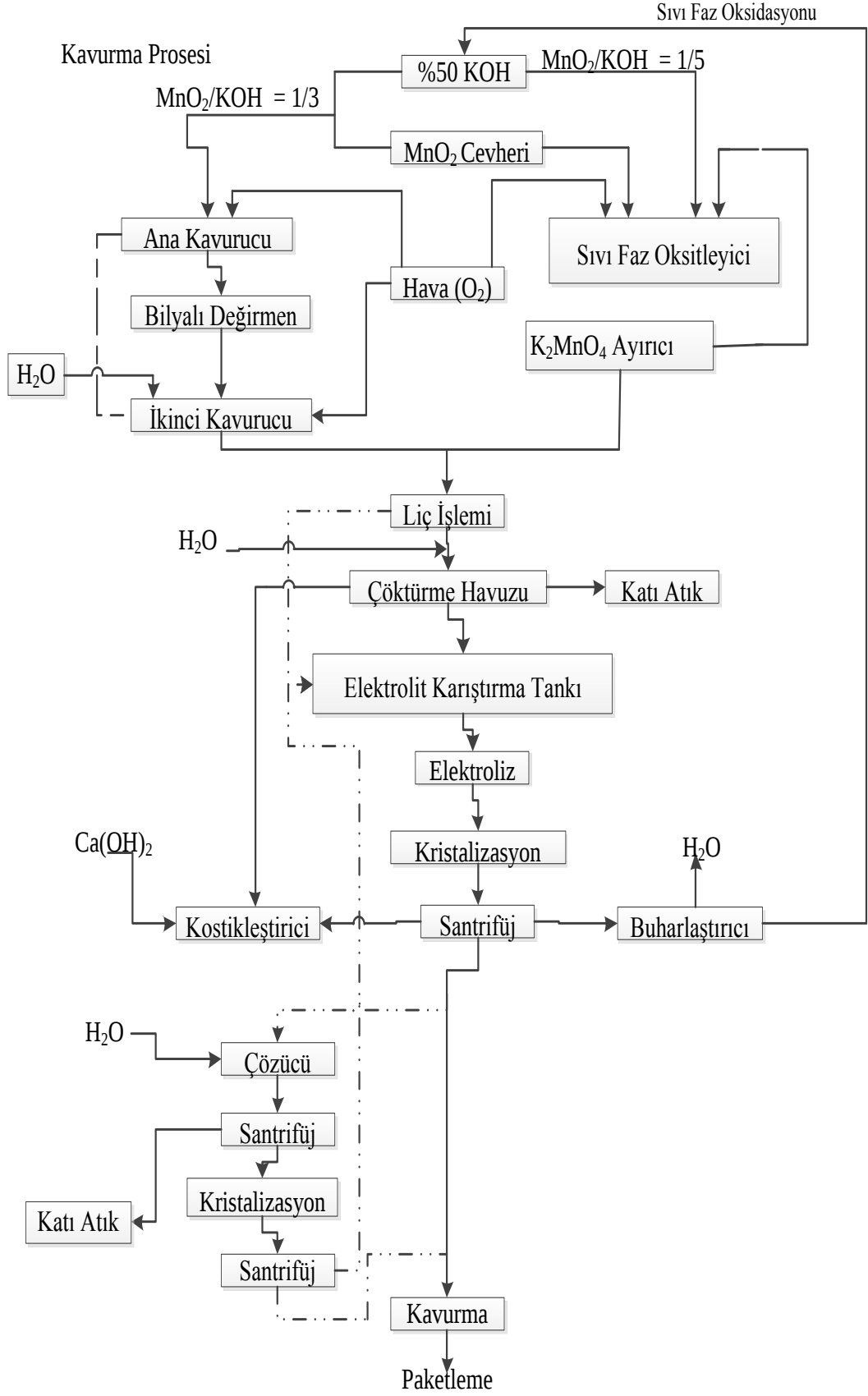
Potasyum permanganat değişik yöntemlerle elde edilebilmektedir. Potasyum manganat çözeltisinin elektroliziyle anottan (**Denklem 2.2**)



veya endüstride mangan (IV) oksidin potasyum hidroksitle karıştırılıp eritilmesi, hava ile oksijenin oksitlenmesi ve içinden klor gazı geçirilmesiyle permanganat elde edilebilir. **Denklem 2.3 – 2.4**'de verilen reaksiyonlarda görüldüğü gibidir.



Çözelti ısıtılırsa suyunun bir kısmını kaybeder ve daha az çözünen KMnO_4 kristalleri dipte toplanarak ayrılır. Mangan (II) tuzlarını bir persülfat iyonu ile ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) yükseltgenmesiyle de permanganat elde edilmektedir. Potasyum permanganat koyu mavi, kırmızı prizmalar halindedir. Suda kolayca çözünerek permanganat iyonun karakteristik rengi olan mor renkte çözelti vermektedir [7]. Sıvı faz oksidasyonunda herbiri 4m^3 hacminde, düşük basınçlı reaktörler ve türbin karıştırıcılar içeren sürekli olmayan bir prosestir. Tek seferde sarj edilebilen miktar 2000 – 2500 litre civarındadır. Önceden konsantre edilmiş erimiş potasyum hidroksit (%70 – 80), reaktöre %78 - 80 civarında MnO_2 ile eklenir. Hava ya da oksijen, sıvı fazın altından dağıtıcı cihaz ile verilir. Reaksiyon süresince sıcaklık 250 - 320°C arasında tutulmaktadır. Reaksiyonun tamamlanma süresi ise 4 – 6 saat aralığındadır. Kavurma prosesinde ise; ilk aşamada MnO_2 cevherinden K_3MnO_4 üretimidir. Bu aşamada yüksek sıcaklık ve KOH konsantrasyonu ile düşük H_2O konsantrasyonu gerekmektedir. İkinci aşamada; Mn(V)'in, Mn(VI)'ya oksitlenmesidir. Şekil 2.8'de potasyum permanganatın akım şeması verilmektedir [7].



Şekil 2.8 : Potasyum permanganat üretiminin kavurma ve sıvı oksidasyon yöntemlerini bir arada gösteren akım şeması. (Tireli kısımlar opsiyonel adımları göstermektedir.) [6,7].

2.8 Manganın Kullanım Alanları

Dünyada mangan başlıca, demir-çelik ve kimya sanayisinde kullanılmaktadır. Üretilen manganın %90'na yakını demir çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Geri kalan kısmı ise kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunun dışında manganın kullanım alanları; pil üretiminde, alüminyum sanayisinde alaşım malzemesi olarak, elektrolitik çinko üretiminde, cam ve seramik endüstrisinde, kaynak sanayisinde, çimento, suni gübre, oto boyası, refrakter, ilaç, fotoğrafçılık ve petrokimya sektörlerinde kullanılmaktadır [10]. Mangan sülfat ise ilaç sanayisinde, kimya sanayisinde ve gübre sanayisinde kullanılmaktadır.

Hemen hemen tüm çelik türlerinin bileşiminde mangan metali bulunmaktadır. Hadfield çeliğinde manganın oranı % 13-14'lere kadar çıkmaktadır. Mangan metalinin ilavesiyle; çeliğin haddelenme, dövülme, dayanıklılık, yokluk, aşınma, rijitlik, sertlik ve sertleşebilirlik gibi özelliklerini geliştirmektedir. Ayrıca mangan çelik endüstrisinde oksijen ve sülfür gidermek içinde kullanılmaktadır.

Manganın, çeliğin bu özelliklerini geliştirmesi nedeniyle makas yapımında kullanılacak olan çeliklerin yapımında mangan ilavesi yapılmaktadır. Zırh çeliklerin yapımında da mangan ilavesi görülmektedir.

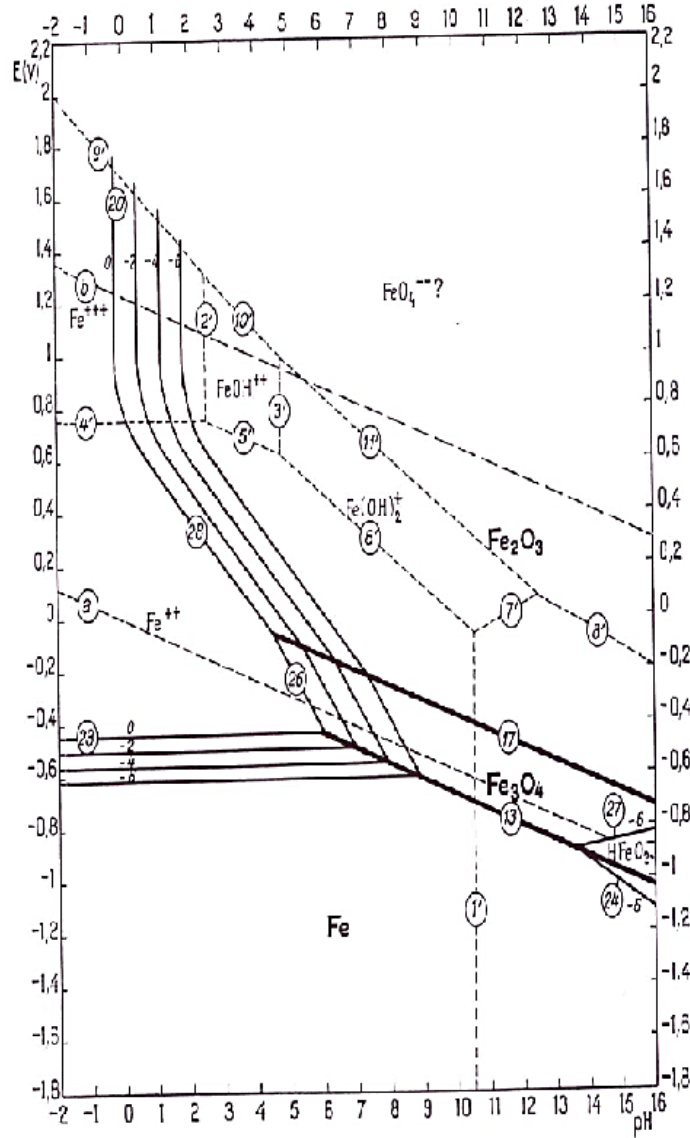
Bakır mangan alaşımları ise, elektrik iletkenliklerinin düşük olması sebebinden dolayı; duyarlı elektrik dirençlerinde ve ısıtıcı rezistansların yapımında kullanılmaktadır.

Mangan alüminyum alaşımları, meşrubat kutularının sertliğini arttırmak amacı ile kullanılmaktadır.

Mangan tuzları (karbonat, klorür, laktat, oksit, sülfat) koloidal halde enfeksiyon oluşumuna karşı hücre metabolizmasını hızlandırıcı olarak kansızlık tedavisinde de kullanılmaktadır [10,11].

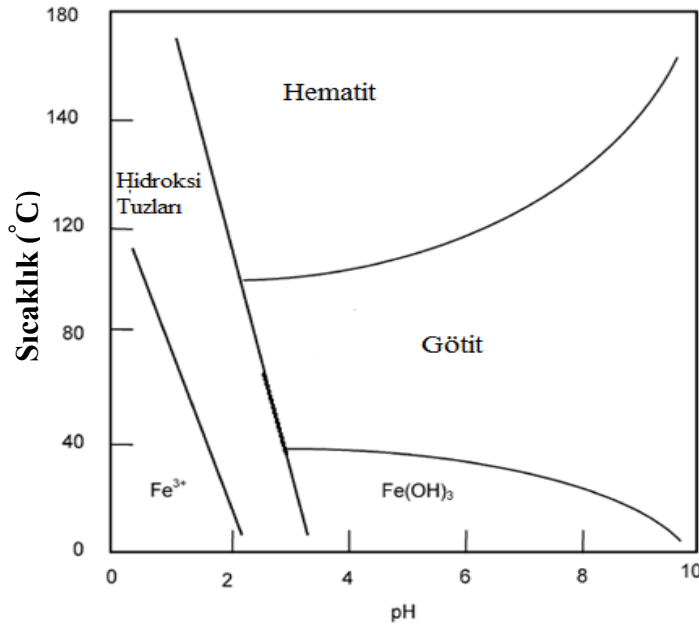
3. SULU ÇÖZELTİLERDEN DEMİRİN ÇÖKTÜRÜLMESİ

Demirin, çözeltiden uzaklaştırılması hemen hemen bütün hidrometalurjik proseslerde karşımıza çıkmaktadır. Liç işlemi ile çözeltiye geçen demirin, kolay süzülebilir bir ürün içinde ayrılması gerekmektedir [3]. Mangan ve demir cevherde her zaman yan yana bulunmaktadır. Mangan üretiminde, demirin giderilmesi gerekmektedir. Bazı mangan cevherlerinde demir mangandan daha fazladır. Bu demiri gidermek için jarosit, götit ve hematit gibi yöntemler vardır.



Şekil 3.1 : Fe – H₂O sistemine ait eH – pH diyagramı@25°C [13].

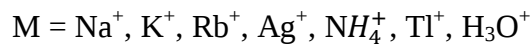
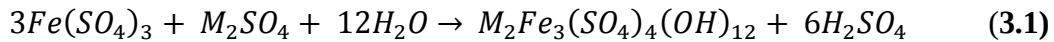
Fe-H₂O sistemine ait E_H-pH diyagramında Şekil 3.1 görüldüğü gibi demir iyonları sadece +2 ve +3 değerliliklerindeki oksidasyon aşamaları kararlıdır. Fe²⁺'nin hava ve/veya oksijen ile asidik ortamlarda Fe³⁺ oksitlenmesi mümkündür. Ancak Oksidasyon hızı oldukça yavaştır. pH değeri 6,68'den yüksek olduğu ortamlarda Fe²⁺, Fe(OH)₂ veya Fe₃O₄ olarak çökmeden önce yavaş bir hidroliz eğilimi göstermektedir [14]. Şekil 4.2'de ise demir çöktürme yönteminde sıcaklık ve pH'a bağlı olarak çöken demirin hangi formda çöktüğü verilmiştir.

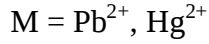
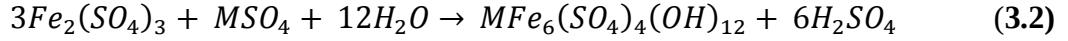


Şekil 3.2 : 0,5M ferrik sülfat solüsyonunda götit, hematit, ferrik hidroksit ve hidrotuzların çökme konumları [15].

3.1 Jarosit Yöntemi

Jarosit yöntemi 1964-1965 yıllarında çinko metalurjisinde demirin giderilmesi için geliştirilmiştir ve neredeyse bütün elektrolitik çinko metal üretimi yapılan tesislerde uygulanmıştır. Jarosit yönteminde uygulanan şartlar 90 – 100°C sıcaklık, çözelti pH değeri 1 – 2,5 arası, hızlı karıştırma, Metal/Fe³⁺ oranı 1/3 (stokiyometrik)'dir. Ayrıca demirin +3 değerlikli olması gerekmektedir. Bu nedenle çözeltiye KMnO₄ ilavesi yapılabilir. Çöktürme sırasında oluşan reaksiyonlar **Denklem 3.1** ve **3.2**'de verilen reaksiyonlar şeklindedir.



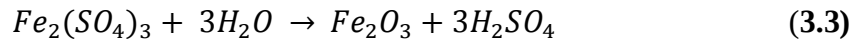


Jarosit yöntemi ile ortaya çıkan ürünün kimyasal stabilitesi ve çevre kirliliği açısından sorun yaratmaya başladığından bazı ülkelerde yasaklanmıştır [3,27-29]. Çinko endüstrisinde jarosit yönteminin zayıflıklarından biri ise Cu, Zn, Co, Ni, Ga, Ge, Al, Mn ile birlikte çökme olmasıdır [16].

3.2 Hematit Yöntemi

Bu proseste demir içeren liç çözeltisinden demir, Fe_2O_3 şeklinde çöktürülür. Bu yöntemde demirin çöktürmeden önce +2 değerlikli olması gerekmektedir. Bu nedenden dolayı liç çözeltisindeki demir +3 değerlikli ise +2 değerliliğe redüklenmelidir. Redüklenme işleminden sonra iki aşamalı nötralizasyon işlemi yapılmaktadır. Bu aşamalarda demir çöktürmeye zararlı etkisi olan Al, As, Sb, Cu gibi metaller uzaklaştırılmaktadır. Nötralizasyon için kalsine edilmiş cevherde kullanılabilir. Artık metallerden oluşan çözelti, içinde bulunan, değerli metalleri kazanmak için işlenmektedir. 180 – 200°C’de 15-18 atm oksijen basıncında otoklavlarda ince taneli kristal Fe_2O_3 olarak çöktürülür. [3,17] Çöktürme reaksiyonu; **Denklem 3.3**’te verildiği gibidir.

Çinko üretiminde, oluşan hematitli artık miktarı üretilen 1 ton cevher başına 0,27 tondur. Birleşiminde %1’den az çinko bulunmaktadır. %64 demir içeren oldukça temiz hematit artığı demir üretimi için yüksek fırında kullanılabilecek niteliktedir. Bu proseste bazen nötrleştirme kademesinde kalsine yerine jibs kullanılmaktadır [3].

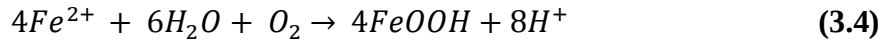


3.3 Götite Yöntemi

Bu yöntemde çözelti içindeki demir kristalize $FeOOH$ halinde çöktürülmektedir. Götite çöktürmeden önce aynı hematit yönteminde olduğu gibi demirin +2 değerlikli olma şartı vardır. Bu nedenle çöktürme işleminden önce demirin +2 değerliliğe redüklenmesi gerekmektedir. Demir hidroliz kademesinde $FeOOH$ halinde kristalize olur.

Denklem 3.4'te verilen reaksiyon götit yönteminin çökme reaksiyonudur. Bu reaksiyon gereğince asit çıkışı gözlenmektedir. Üretilen asit, ortamın pH'ını düşürerek reaksiyonun durmasına neden olur. Bunun engellenmesi için de üretilen asitin nötrale edilmesi gerekmektedir. Ayrıca üretilen artık çözeltisi Jarosit yöntemine nazaran oldukça azdır [3].

Götit çöktürme yönteminin tercih edilme sebepleri, her türlü asidik ortamda çözeltilere uygulanabilmesi, demirin oldukça uygun seviyelerde uzaklaştırılabilmesi ve herhangi bir alkali metal ilavesine gerek olmadan işlemin gerçekleştirilebilmesidir [15]. Ayrıca çıkan atık miktarı jarosit yöntemine nazaran daha azdır [17]. Buna karşılık yüksek nötrleştirici gereksinimi, kation varlığı çökelekte bulunan anyonlar bu yöntemin dezavantajları arasındadır [14]. Götit çöktürme prosesinde sıcaklığın önemi fazladır. Çalışılan sıcaklığa göre oluşan Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi götit formu da değişmektedir.



Çizelge 3.1 : Götit oluşturma sıcaklığının götit formuna etkisi [14].

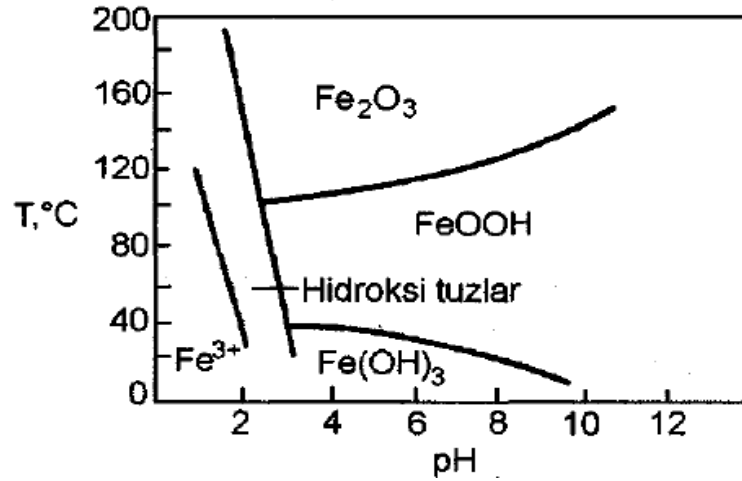
Sıcaklık (°C)	Bileşim
10	β -FeOOH
20	β -FeOOH > α -FeO.OH
40	γ -FeO.OH $\approx$ α -FeO.OH
65	α -FeO.OH > γ -FeO.OH > α -Fe ₂ O ₃
20	α -Fe ₂ O ₃ $\approx$ α -FeO.OH γ -FeO.OH

Şekil 3.3'de hidroksi tuz, hidroksit, oksihidroksit ve oksitin 0,5M Fe₂(SO₄)₃ çözeltisinden çökmesinde pH ve sıcaklığın etkisini göstermektedir. Götit yöntemi çinko endüstrisi dışında bakır, kobalt, nikel gibi metallerin geri kazanılması amacıyla da kullanılmaktadır.[3] Her üç demir çöktürme yönteminin dataları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Mangan liç çözeltilerinden, demir giderilme işleminden sonra; elde edilen çözelti elektrolize yollanamaz. Bunun nedeni ise konsantrasyonun istenildiği gibi olmamasıdır. Mangan konsantrasyonun artırılması ve diğer empüritelerin giderilmesi gerekmektedir. Bu yöntem içinde SX ya da benzer yöntemler uygulanabilir. SX yöntemi ile mangan metali uygun pH'larda tek başına kazanılabilir. SX yöntemi ile çözelti içindeki empüriteler tek başına kazanılarak, tekrardan değerlendirilebilir.

Çizelge 3.2 : Jarosit, götit, ve hematit yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları verilmiştir [18].

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Jarosit	Düşük yatırım Kolay işletmecilik Geliştirme olanağı	Yüksek artık miktarı
Götit	Düşük artık miktarı	Yüksek yatırım İşletme zorluğu
Hematit	Düşük artık miktarı	Yüksek yatırım İşletme zorluğu



Şekil 3.3 : 0,5M ferik sülfat çözeltisinden demir oksit, oksit hidrokisit, hidrokisit ve hidroksi tuzların çökelme koşulları [19].

Çizelge 3.3 : Demir çöktürme yöntemlerinin dataları [3].

	Yöntem		
	Götit	Jarosit	Hematit
Uygulama Şartları			
pH	2 – 3,5	< 1,5	%2 H ₂ SO ₄ 'den yüksek
Sıcaklık (°C)	70 – 90	90 - 100	180 – 200
Anyon	Genel	Sadece SO ₄ ²⁻	Sadece SO ₄ ²⁻
İlave Katyonlar	Yok	NH ₄ ⁺ (R)	Yok
Bileşik Formu	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 Edebilirlik	İyi	İyi	İyi
% Fe	40 – 45	25 – 30	50 – 60
Artık Cevher Miktarı [t/cevher]	0,25	0,4	0,18

4. SOLVENT EKSTRAKSİYON

4.1 Solvent Ekstraksiyon Hakkında Genel Bilgi

SX'in hidrometalurjideki ilk kullanımı 1942 yılında Manhattan projesi ile; nitrik asitli çözeltilerden, uranyum geri kazanımı ve saflaştırma işlemi ile başlamıştır. Kurulan ilk tesis günümüzdeki tesislere nazaran oldukça küçüktür. 1950'lerde ve 1960'larda SX ile uranyum rafinasyonu başarılı olarak gerçekleştirilmesinden sonra, 1969 yılında bakır için de uygulanabilir bir yöntem haline gelmiştir. Bakırı takiben yüzlerce SX tesisi birçok metal kazanımı amacıyla kurulmuştur. Birkaç istisna dışında, kurulan bütün tesisler taşınabilir durumdadır.

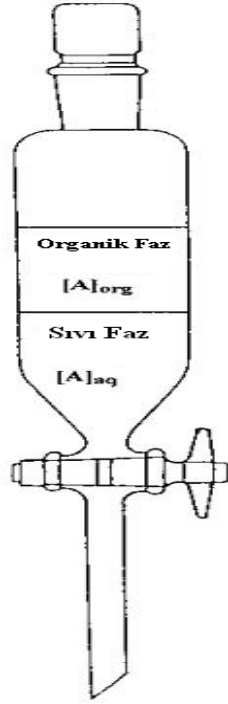
Günümüzde SX ile periyodik tabloda bulunan çoğu metalin geri kazanımı yapılabilmektedir. Bu metaller; alkali metaller (Rb, Cs), toprak alkali metaller (Be, Mg, Ca), geçiş metalleri (Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg), nadir metaller (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, As, Bi, Se, Te), soy metaller (Au, Ag, Ru, Ir, Pt, Rh), aktinler ve (U, Th) lantanitlerdir. SX genellikle sülfatlı ortamlarda uygulanmaktadır. Klorürlü ortamlarda da uygulama giderek artmaktadır. SX sayesinde, ayrılması ve geri kazanımı zor olan Nb/Ta, Zr/Hf gibi metaller birbirinden ayrılıp geri kazanılmıştır [21-23].

SX işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemidir. Birbirini içinde çözünmeyen, temas halinde olan organik ve sıvı fazları içermektedir. Temas eden iki fazdan sulu fazdan, organik faza metal geçişi olur. Şekil 4.1'de ayırma hunisi içinde birbiriyle temas halinde olan sıvı ve organik fazlar görülmektedir. Burada organik fazın yoğunluğu sıvı fazdan az olduğu için organik faz, sıvı fazın üstünde kalmaktadır. Bu durumun tersi durumlarla da karşılaşılabılır [24].

SX, çözeltiliye geçmiş metal iyonlarının uygun bir ekstrant tarafından bağlanması ve yüklü ekstrantın uygun reaktiflerle işlenmesiyle metal iyonlarının saf çözeltiler halinde kazanılması işlemi olarak tanımlanabilir.

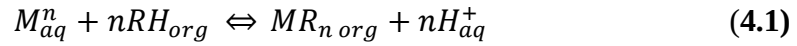
SX'te gerçekleşen reaksiyonlar tersinir reaksiyonlardır. Böylece kimyasal koşullar değiştirilerek (özellikle de pH) organik fazdan sıvı faza metal geçişi sağlanabilir. Bu

şekilde gerçekleşen iki adımlı bir işlemde; ilk işlem adımına yükleme, ikinci işlem adımına ise sıyırma adımı olarak adlandırılır.



Şekil 4.1 : Şematik olarak ayırma hunisinde SX (Organik fazın yoğunluğu, sıvı fazdan az olduğu için üstte kalmaktadır) [24].

SX Denkleminde verilen reaksiyon gibidir.



Solvent ekstraksiyon ile

- Çözelti temizleme
- Konsantrasyon artırma
- Karışık çözeltilerden selektif olarak metalleri ayırma
- Metalurjik atıkların işlenmesi mümkündür.

SX'te kullanılan organikler rejenere edilebilmektedir. Bu da düşük konsantrasyonlu cevherlerin işlenebilmesi için ekonomik bir faktör oluşturmaktadır. Pirometalurjik yöntemlere nazaran daha ucuz, çevreyi ve atmosferi daha az kirletmektedir [25-27].

Şekil 4.2'de mangan metali için solvent ekstraksiyon proses şeması verilmiştir. Burada yapılan liç işleminden sonra, saflaştırma yani istenilmeyen metallerin giderilmesi için SX yapılmıştır. SX'te ilk adım yükleme adımdır. Yüklenen metal sıyırma aşamasına yollanarak, saflaştırılıp elektrolize yollanılır. Elektroliz işleminden sonra mangan metali elde edilmektedir. Şekil 4.3'te ise solvent

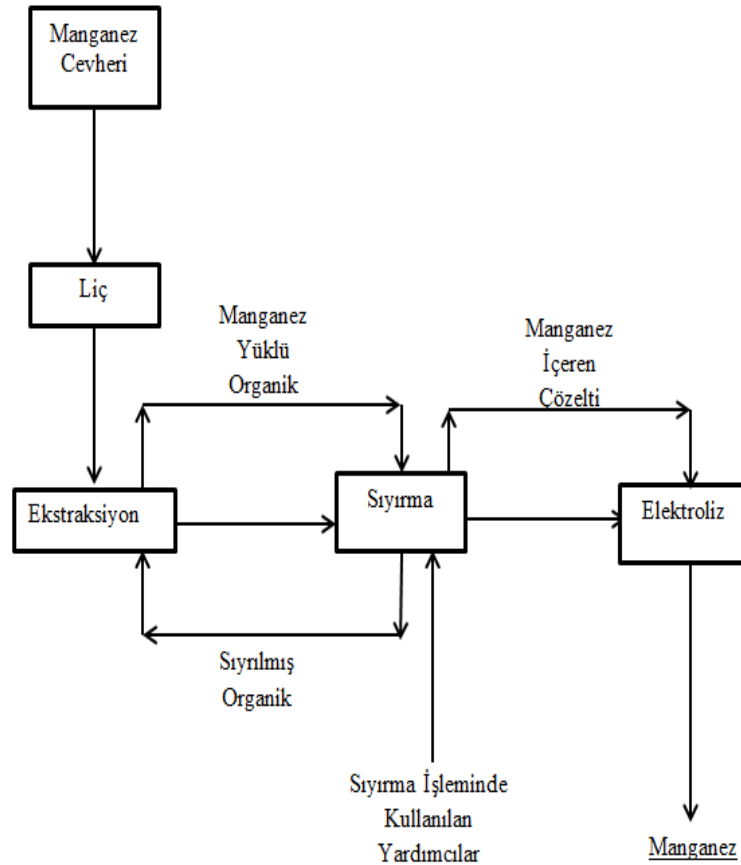
ekstraksiyon devresi verilmektedir. Burada yükleme ve sıyırma adımları ve rejenerasyon işlemi gösterilmiştir. Şekil 4.2’de ise Mangan metali için solvent ekstraksiyon proses şeması verilmiştir [28-29].

SX işleminin avantajları;

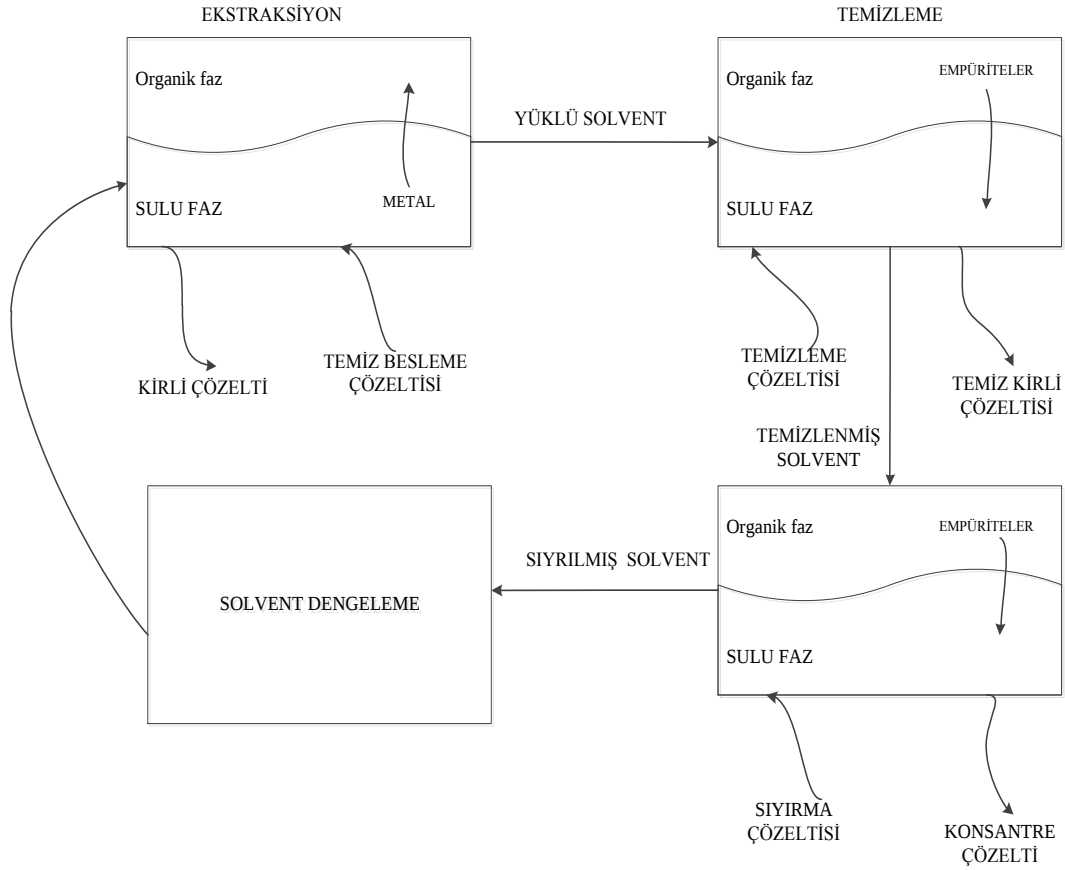
- Aynı sistem içerisinde; tek işle kademesinde, birden fazla metalin zenginleştirilmesine olanak sağlaması,
- Düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde; ekonomik olması, kullanılan reaktiflerin organik kayıplarının az olması ve pH ayarlanması suretiyle, reaktantların rejenere edilmesi,
- Tesisin cevherin bulunduğu yerde kısa sürede kurulması ve cevher bitiminde kaldırıp başka bir cevherin oraya nakledilebilmesi,
- Pirometalurjik yöntemlerde metal kazanımına nazaran daha ucuz olması,
- Metal kazanırken doğanın ve atmosferin kirlenmesinin daha az olmasıdır.

SX işleminin dezavantajları;

- Sx prosesinde kullanılan organiklerin pahalı olması,
- Çeşitli nedenlerle proseste organik kaybının yaşanması [26,28].



Şekil 4.2 : Mangan metali için solvent ekstraksiyon proses şeması.



Şekil 4.3 : Solvent ekstraksiyon devresi [28].

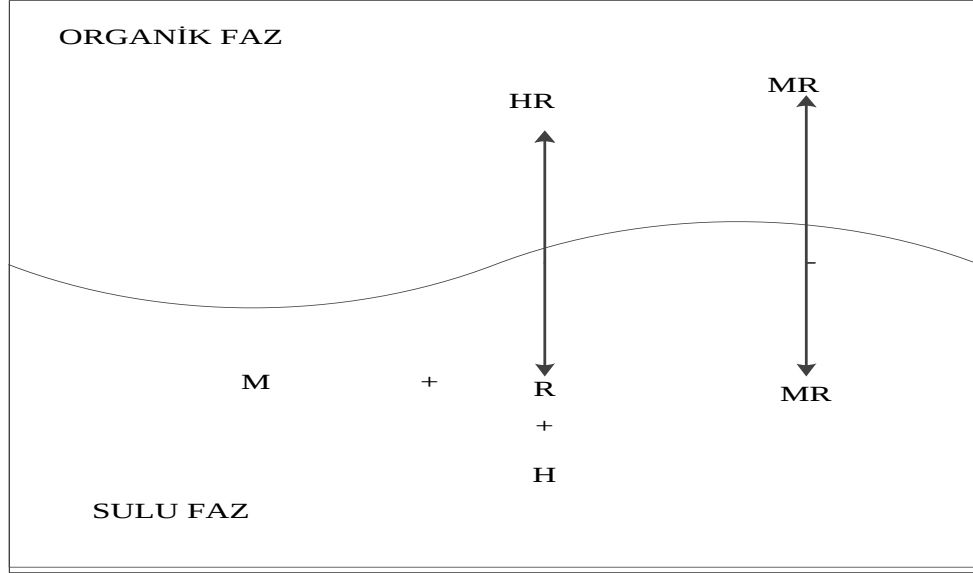
4.2 Solvent Ekstraksiyon İşlem Kademeleri

4.2.1 Yükleme adımı

Yükleme adımı, organik ve sulu fazın birbiriyle karıştırılması sonucunda **Denklem 4.1**'de verilen reaksiyon gereğince sulu çözeltiden organik faza, metal iyonu geçişi olur. Metal iyonlarının geçişi, pH faktörü ve karıştırmanın etkisiyle olmaktadır. Karıştırma işleminden sonra, dinlenme aşamasında çözeltiler arasındaki yoğunluk farkından dolayı organik faz ve sulu faz birbirinden ayrılır. Genellikle yoğunluk farkından dolayı, organik faz sulu fazın üstünde kalmaktadır.

Karıştırılan fazların ayrılmasının uzun sürmesinin sebebi ise; fazlarda kalmış çok ince organik taneciklerin(damlacıkların) olmasıdır. Temelde organik kaybının sebebi; sulu fazın içinde kalan organik taneciklerin kalmış olmasıdır. Liç çözeltisi ile gelen ve kolayca çökmeyen taneciklerin ayrılmayı güçleştirdikleri bilinmektedir. Bazı durumlarda ise; bir takım askıda katı maddeler(şlam) kalabilir. Bunlar organik ve sıvı fazın ara yüzeyinde toplanır ve ayrılmayı güçleştirir. Bu durumu önlemek için çözeltilerin, SX uygulanmadan önce süzülmesi gerekmektedir.

Sıvı ve organik faz ara yüzeyinde, yüzey gerilimi fazla ise ayrılma hızı yüksek olur. Fazlar arası yoğunluk farkı az ve viskozite yüksek ise ayırma işlemi güçleşmektedir. Şekil 4,4'te döngüsel olarak gösterilmiş solvent ekstraksiyon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : SX'te fazlar arasındaki reaksiyonlar [22].

4.4.2 Sıyırma adımı

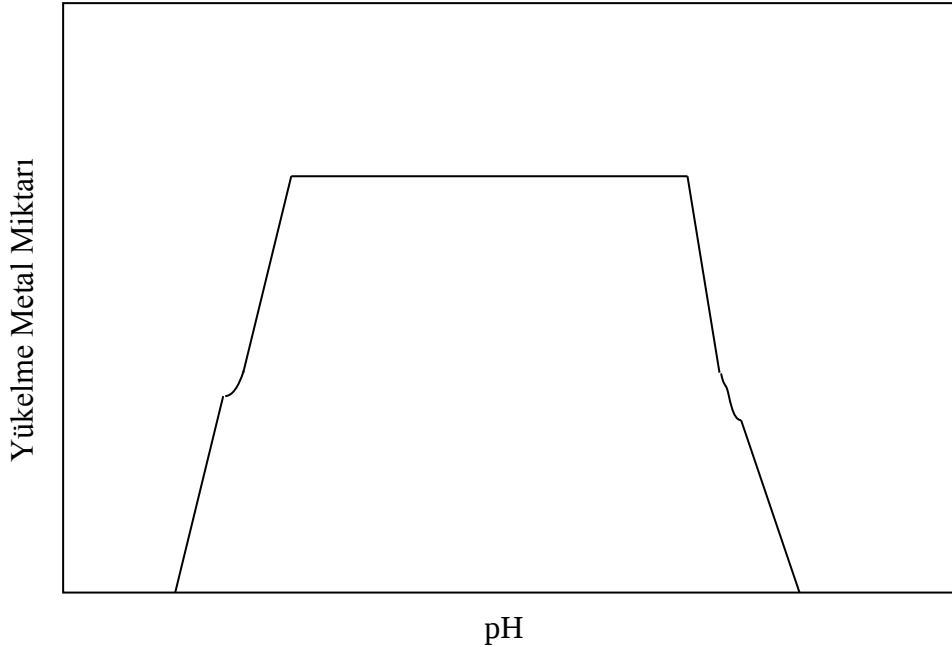
Yükleme adımından gelen, metal yüklü organiğin, sıyırma aşamasında H^+ konsantrasyonu yüksek yani pH düşük bir çözelti ile karıştırılır. Böylece organiğin bünyesinde metal iyonu almadan önce bulunan H^+ iyonlarını geri alır. Bunun nedeni ise organiğinin hidrojene olan afinitesi metal iyonlarına olan afinitesinden daha fazladır. Metal iyonları ise sıyırma çözeltisine geçer. Oluşan reaksiyon **Denklem 4.1**'de verilen reaksiyonun tersi yönündedir.

Organik birden fazla metal ile yükselmişse sıyırma aşamasında pH değiştirilerek, selektif sıyırma işlemi yapılabilir. Sıyırma aşamasından sonra organik rejenere edilerek yükleme adımına yollanılır [25-30].

4.3 Yükleme Verimine Etki Eden Faktörler

Ekstraksiyon konsantrasyonun artmasıyla, yükleme verimide artmaktadır. **Denklem 4.1**'de görüldüğü gibi ne kadar çok metal, ekstraktanta yüklenirse, o kadar fazla hidrojen iyonu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda pH'ın azalmasına yani çözeltinin asidikleşmesine neden olur. Bunun sonucunda da reaksiyon sola doğru

yürümektedir. Reaksiyon sola doğru yürüyüncede yüklenen metal miktarı azalmaktadır. Sistemin denge pH değeri ne kadar yüksekse, metal yüklemek için gereken organik konsantrasyonu o kadar az olmaktadır. Sabit bir ekstraksiyonda, yükleme verimini arttırmak için pH'ı arttırmak gerekmektedir.



Şekil 4.5 : Çözelti pH değerinin çözeltiye etkisi [26].

Şekil 4.5'te çözelti pH değerinin ekstraksiyona etkisi verilmiştir. Düşük pH değerlerinde metal yüklemesi artmış ve yüksek pH değerlerinde metalin hidrolizi sonucu metal yüklenmesi azalmıştır.

Sıyırma çözeltisinin etkisi ise; metali iyonun ekstraktanta yüklenmesi sonucunda hidrojen iyonu ortaya çıkmıştır. Burada denklemi sola döndürecek miktarda asit içeren bir çözelti kullanılması gerekmektedir. Metal ne kadar düşük pH değerinde yüklenmişse sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonu o kadar yüksek olmalıdır [23-28].

4.4 Ekstraktantlarda Aranacak Özellikler

- İstenilen metal iyonlarını tercihli olarak bünyesine almalıdır. Ortamda bulunan diğer metalleri bünyesine almamalıdır.
- Bünyesine aldıkları metali ya da metalleri kolaylıkla geri vermelidirler.
- Sıvı fazla fiziksel olarak kolayca ayrılmalıdır. Yani sıvı fazla arasında yoğunluk farkı olmalıdır.

- Sıvı faz içinde çözünürlüğü olmamalıdır.
- Organik faz içinde çözünürlüğü olmamalıdır.
- Kademelerin hepsinde kararlı halde kalmalıdır.
- Yüksek metal yükleme kapasiteleri olmalıdır.
- Yanıcı olmamalıdır ve toksit etkiye sahip olmamalıdır.
- Ekstraksiyonda iyi kinetikleri olmalıdır [27-28].

4.5 Solventlerde Aranılan Özellikler

Solventler ekstrant, seyreltici ve modifiyer gibi kimsayallarla karıştırılıp oluşturulmuş bir karışımdır. Solventlerde aranılan özellikler;

- Selektif olarak metal yüklenebilmelidir.
- Gerekli yükleme kapasitesine uygun olmalıdır.
- Çözünürlüğü iyi olmalıdır.
- Faz ayrımı iyi olmalıdır.
- Ucuz olmalıdır [25,29].

4.6 Ekstraktant Çeşitleri

Ekstraktantlar genel olarak üç gruba ayrılır;

1. Bileşik oluşumu yönünden
 - a) Asidik ekstrantlar (D2AHPA, Cyanex 272...)
 - b) Şelat ekstrantlar(Lix, Kalex)
2. İyon birleşmesini saplayanlar
3. Metal iyonunun çözünmesini sağlayanlar

Asidik ekstraktantlar sayesinde metaller iyonik yer değiştirme prensibine göre sıvı fazdan organik faza geçmektedirler. Metal ekstraktantın hidrojen iyonu ile yer değiştirmektedir.

Sıvı asidik ekstraktantlar organofosforik ve karboksilik bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Organofosforik bileşiklere örnek olarak di (2-etilhekzil) fosfonik asit (D2EHPA), dialkali fosfonik asit (Cyanex 272), di-alkil fosfonik asit mono dietilhekzi ester (Ionquesz 801) gösterilebilir. Karboksilik ekstraktantların efektif oldukları pH aralığı ise 7 - 7,5 aralığıdır. Yükleme sırasında sürekli hidrojen iyonu çıkışı olduğu için pH düşüşü olmaktadır. Bu nedenle çözeltiyi hidroksit ilavesi

ile nötrale etmek gerekmektedir. Hidroksit ilave edildiği zaman korboksilik ekstraktantların yapısı bozulmaktadır. Bu yüzden bunlar kullanılmamaktadır.

Şelat ekstraktantlar; yükleme bakımından asidik ekstraktantlara benzerler, bunlar hidroksimler ve ketonlardır. Çok kullanılan şelat ekstraktant LIX grubu örnek verilebilir.

SX prosesinde D2EHPA kullanmanın bazı avantajları, kimyasal kararlık, genellikle iyi ekstraksiyon kinetiği, iyi yükleme ve sıyırma karakteridir [27-29]. Çizelge 4.4’de bazı ekstraktant çeşitleri verilmiştir.

SX’te bazı ekstraktant kayıpları oluşabilir. Bunların nedenleri ise

1. Ekstraktantın sulu fazdaki çözünürlüğü
2. Atık fazın (rafınattın) içinde ekstraktantın kalmış olması
3. Ekstraktantın içinde şalmların kalmış olması

4.7 Solvent Ekstraksiyonda Kullanılan Katkı Maddeleri

4.7.1 Seyrelticiler

Seyreltici solventi oluşturabilmek için organik fazın içinde ekstraktantla beraber çözünmüş olarak bulunan sıvı bir yapıdır. Solvetin hacimce büyük kısmında seyrelticiler bulunmaktadır. Seyrelticilerin SX’te ki kullanım amacı; viskozite, yoğunluk gibi ekstaktantların fiziksel özelliklerini ayarlamak için kullanılmaktadır.

Ekstraktantların viskozitesi yüksek olduğu için seyrelticilerin kullanılması zorunludur. Seyrelticiler, hidrokarbonlardan ve alifatik, aromatik ya da alifatik ve aromatiğin karışımından olabilir. Genellikle aromatik bileşikler, alifatiklerden daha yüksek yoğunluğa sahiptirler ve bu da solventin dispersiyon özelliğini bozabilir. Eğer aromatik ve alifatiklerin bileşimleri kullanılacaksa bunun oranı önemlidir. Ayrıca kullanılan seyrelticilerin metal iyonlarını ekstrakte etmemeleri gerekmektedir. Eğer ekstrakte ederlerse, bu ekstraksiyon yükleme, sıyırma adımlarında fazların birbirinden ayrılma işlemini çok fazla etkiler. En fazla kullanılan seyreltici kerosendir. Çizelge 4.1 *Aliquant 336* ile kullanılan seyrelticilerin verimleri ve ayrılma faktörleri vardır. Çizelge 4.3 Ekstraktantlar için seyrelticilerin listesi verilmektedir. Bu seyrelticilerden bazıları; benzen, solvesso 100, solvesso 150, escaid 100, naptha 140 flash, mineral spirits, isoparp L, kerosene, oktan, tolüen ve ksilendir [27-29].

4.7.2 Değiştiriciler (Modifiers)

Değiştiricilerin kullanılma amacı; solvent sistemlerinde üçüncü fazların oluşmasını ve emülsiyon oluşumunu engellemek içindir. Değiştiriciler, organik ekstraktanın içinde çok iyi çözünürlüğe sahip olmalı, ama bunun yanında sulu fazda çözünmemelidirler. Çizelge 4.2’de genellikle kullanılan değiştiricilerin listesi verilmektedir [28-29].

Çizelge 4.1 : Aliquant 336 ile kullanılan seyrelticilerin verimleri ve ayrılma faktörleri [28].

Seyrelticiler	%Ekstraksiyon	Ayrılma Faktörü
Toluen	27	2,7
Ksilen	24	2,8
Oktan	18	2
Etil Eter	14	1,6
MIBK	9	1,2
Butil Asetat	4	1,4

Çizelge 4.2 : Genellikle kullanılan değiştiriciler [29].

Değiştiriciler	Sp. Yoğunluk [g/cm ³ @20°C]	Yanma Noktası [°C]
2-Ethylhexanol	0,833	85
Isodecanol	0,841	104
Nonylphenol	0,95	140
Tri-n-butyl phosphate	0,973	193

Çizelge 4.3 : Ekstraktantlar için seyrelticilerin listesi [30].

Seyreltici	Sp. Yoğunluk [g/cm ³ @ 20°C]	Kaynama Noktası [°C]	Yanma Noktası [°C]
Aromatik			
Benzen	0,833	80	
Toluen			
Xylene	0,873	110	6,6
Solvesso 100	0,870	138	
Solvesso 150	0,931	188	
Orta Aromatik			
Escaid 100	0,797	193	
Düşük Aromatik			
Escaid 100	0,814	199	
Naptha 140 Flash	0,785	60,5	
Alifatik			
Mineral Spirits	0,785	157	
Odorless 360	0,761	177	
Alifatikle birlikte Napthenes			
Isopar L	0,767	189	

Çizelge 4.4 : Bazı ekstraktant çeşitleri [29].

Ekstraktant Sınıflandırması	Kimyasal İsmi	Ticari İsmi	Üretici	Bazı Kullanım Alanları
<u>Asidik Ekstraktantlar</u>				
Fosforik Asit	Mono-2 Ethylhexyl Phosphoric Acid	M2EHPA	Mobil - Hoechst	Co/Ni ayırımında
	Di-2 Ethylhexyl Phosphoric Acid	DEHPA - D2EHPA - EHPA	Mobil	
	2- Ethylhexyl pHosphonic acid mono-2- ethylhexyl ester	PC -88A - SÖE 418	Daihachi - Shell	Co/Ni ayırımında, nadir toprak metalleri, Zn
	Di-2,4,4-trimethylpentyl phosphinic asit	Cyanex 272	Cytex - Cyanamid	Co/Ni (Ca kabul etmez), nadir toprak metalleri, V.
<u>Bazik Ekstraktantlar</u>				
Birincil aminler	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethyl decyl amin	Primine JMT	Rohm & Haas	Bilinen kullanımı yok.

4.8 Solvent Ekstraksiyonda Önemli Denklemler ve Katsayılar

Sıvı fazdan organik faza, transfer olan metal iyonlarının ölçümü için; dağılım katsayısı, “D” kullanılmaktadır. Dağılım katsayısı sulu fazdan organik faza geçen metal miktarını göstermektedir. **Denklem 4.2**’de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

Eğer D yani dağılım katsayısı yüksek ise, SX daha verimlidir. Bunun nedeni ise organik fazdaki metal konsantrasyonunda artış olmaktadır. Bu çok önemli, sabit birimsiz ilişki, tüm SX çalışmalarının temelidir.

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki metal konsantrasyonu}}{\text{Sıvı fazdaki metal konsantrasyonu}} \quad (4.2)$$

Dağılım katsayısının hesaplanması sırasında göz önünde bulundurulması gereken şartlar ise; iki fazın karıştırılması sırasında hacim değişimi olmamalıdır. Üçüncü faz oluşmamalıdır. Kabuk oluşumu olmamalıdır.

Bu durumlardan birinin ya da daha fazlasını olması durumunda D'nin hesaplanmasında hata olur.

Dağılım katsayısı, sulu ve organik fazlardaki metal konsantrasyonuna, pH'a, sıcaklığa, ekstraktant konsantrasyonuna ve faz oranlarına bağlı bir değerdir.

Denklem 4.1'in denge sabitini yazarsak; **Denklem 4.3** elde edilir.

$$K = \frac{[MR_N]_{org} \times [H^+]}{[M^{n+}]_{aq} \times [HR]_{org}^n} \quad (4.3)$$

Burada dağılım katsayısını denkleme uyarlırsak; **Denklem 4.4** elde edilir.

$$K = D \times \left(\frac{[H^{n+}]}{[HR]^+} \right) \quad (4.4)$$

Denge sabiti ve D'nin yerleri değiştirilirse; **Denklem 4.5** elde edilir.

$$D = K \times \left(\frac{[HR]^+}{[H^{n+}]} \right) \quad (4.5)$$

Bu eşitliklere göre; D, reaksiyon sabiti solvent fazındaki ekstraktant konsantrasyonun n'inci kuvveti ile doğru orantılıdır. Hidrojen iyon konsantrasyonunun n'inci kuvveti ile de ters orantılıdır.

Denklem 4.5'te ki denklemde (HR)'yi sabit olarak dikkate alırsak; **Denklem 4.6** elde edilir.

$$D = K \times \left(\frac{S}{H^{n+}} \right) \quad (4.6)$$

Sonuç olarak metal ekstraksiyonu arttıkça, çözeltideki hidrojen iyonları artar bu da çözeltinin pH'ını düşürür. Sistemin pH değeri ne kadar yüksek olursa, metal ekstraksiyonu için gerekli olacak ekstraktant konsantrasyonu o kadar düşük olacaktır. Yüzde ekstraksiyon değeri P, **Denlem 4.7** solventin ne kadar efektif olduğunu gösteren değerdir.

$$P = \frac{D}{D + V_a/V_o} \quad (4.7)$$

D, dağılım katsayısı, V_a sıvı fazın hacmi, V_o organik fazın hacmidir.

Ayırma faktörü S, **Denklem 4.8** iki farklı metalin ayrılması gerektiğinde devreye girer.

$$S = \frac{D_x}{D_y} \quad (4.8)$$

D_x ve D_y iki metalin dağılım katsayılarıdır. $S=1$ olduğu zaman bu iki metl birbirinden ayrılmazlar.

Zenginleştirme faktörü F'tir. **Denklem 4.9**

$$F = \frac{P_x}{P_y} \quad (4.9)$$

P_x ve P_y , X ve Y metallerinin yüzde ekstraksiyonunu göstermektedir. **Denklem 4.9**'u açarak **Denklem 4.10** elde edilir.

$$F = \left(\frac{D_x}{D_x + V_a/V_o} \right) \div \left(\frac{D_y}{D_y + V_a/V_o} \right) = S \times \frac{D_x + V_a/V_o}{D_y + V_a/V_o} \quad (4.10)$$

Yukarıda görüldüğü gibi zenginleştirme faktörünün yüksek gelmesi sadece S'ye bağlı değildir. Bunun yanında organik fazın hacminin, sulu fazdan yüksek olması gerekmektedir.

Eğer sulu fazda bulunan metalin kararlılığı, yüklenmiş kompleksinden fazlaysa, ekstraksiyon gerçekleştirilemez. Bu etki seyreltme yapılarak ve sulu fazdaki anyon konsantrasyonu azaltarak giderilebilir. Böylece metal ekstraksiyonu sağlanmış olur.

Sıyırma adımımda; metal ne kadar düşük değerde yüklenmişse, sıyırma adımımda metal konsantrasyonu o derecede yüksek olması gerekmektedir. Çünkü **Denklem 4.1**'de verilen reaksiyonun sola doğru kaydıracak bir asit konsantrasyonuna ihtiyaç vardır [26-29].

Eğer S_x işelmi kademeli bir şekilde yapılacaksa, sulu fazın hacmi V_a ve kütlesi m_a olsun yükleme aşamasından sonra; V_o hacmine sahip organik faza yüklendikten sonra, sulu fazda kalan metal miktarı m_1 olsun. Bu şartlarda sıvı fazın denge konsantrasyonu m_1/V_a ve organik fazdaki denge konsantrasyonu $(m-m_a)/V_o$ olmaktadır.

$$D = \frac{(m_a - m_1)/V_o}{m_a/V_a} \quad (4.11)$$

Yukarıda yazan **Denklem 4.11** düzenlersek aşağıda yazan **Denklem 4.12** nolu denklem elde edilmektedir.

$$m = m_a \times \frac{1}{1+D \times (V_o/V_a)} \quad (4.12)$$

İkinci ekstraksiyon aşaması devreye girdiğinde sıvı fazda kalan metal ağırlığı m_2 olsun. İkinci ekstraksiyon aşamasının dağılım katsayısı ise **Denklem 4.13**'te ki gibidir.

$$D = \frac{(m_1 - m_2)/V_o}{m_1/V_a} \quad (4.13)$$

Denklem 4.13'ü aşağıdaki gibi düzenlenirse **Denklem 4.14** elde edilir.

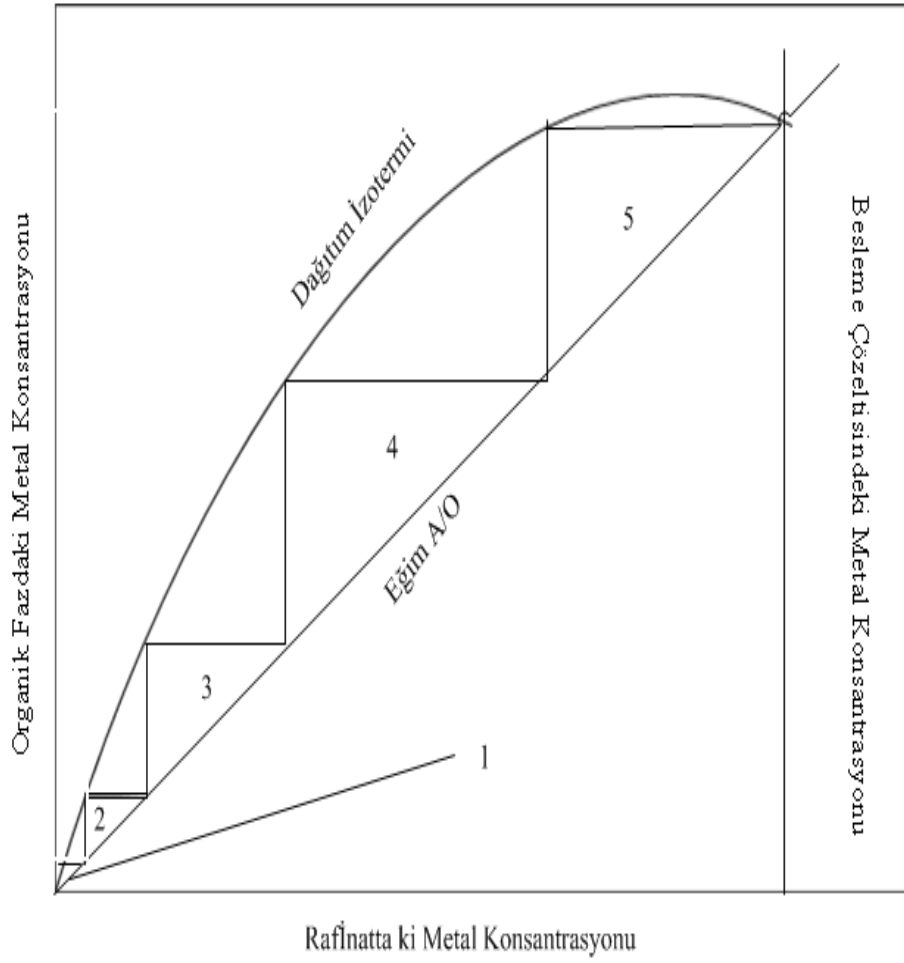
$$m_2 = m \times \left(\frac{1}{1+D \times (V_o/V_a)} \right)^2 \quad (4.14)$$

Sx prosesinde n adet ekstraksiyon aşaması yapılırsa sıvı fazda kalan metal miktarı aşağıda yazan **Denklem 4.15**'te görülen denklemden hesaplanır [15-30].

$$m_n = m \times \left(\frac{1}{1+D \times (V_o/V_a)} \right)^n \quad (4.15)$$

4.9 McCabe – Thiele Diyagramı

McCabe Thiele diyagramları kullanılarak yapılacak olan solvent ekstraksiyon prosesinin kaç adımda olması gerektiği hesaplanır. Diyagramın X ekseninde yükleme sonucunda rafinata kalan metal konsantrasyonu bulunur. Y ekseninde organikte bulunan metal konsantrasyonu bulunur. Ayrıca diyagramda operasyon eğrisi yani sıvı fazın (S), organik faza (O) oranı bulunmaktadır. Şekil 4.6'te görüldüğü üzere bütün veriler diyagrama yerleştirilir. Besleme çözeltisinde bulunan başlangıç metal konsantrasyonu, x eksenı üzerinde işaretlenir ve operasyon eğrisine kadar bir dik çizilip, kesiştirildiği yerden dağıtım izotermine bir yatay çizilerek eğriyle birleştirilir. Birleşim noktasından da operasyon eğrisine bir dik çizilir. Yapılan bu işlemler sonucu ortaya çıkan üçgen sayısı, ekstraksiyonun kaç adımda son bulacağını gösteren toplam adım sayısıdır. Adım sayısının artması, sulu çözeltideki metal miktarının azalması demektir. Şekil 4.6'de göre yapılması gereken işlem adımı sayısı beştir. McCabe - Thiele diyagramını sıyırma adımını uygulanacak olursak; X eksenı organik fazdaki metal konsantrasyonu olurken, Y eksenı ise sıyırma konsantrasyonu içindeki metal konsantrasyonu yer alır. Burada önemli olan dağıtım izotermi çizgisinin doğru çizilmesidir. Ayrıca rafinata kalan metal konsantrasyonu ne kadar az olursa, o kadar azda işlem kademesi olacaktır. Bu da başarılı bir ekstraksiyon yapıldığının göstergesidir [28].



Şekil 4.6 : McCabe - thiele diyagramı [13].

4.10 Dağıtım İzotermi

Dağıtım izotermi herhangi bir SX prosesini kurmak için önemli bir adımdır. Organik fazda, farklı oranlarda bulunan metalin ekstraksiyon olma oranı, dağılım katsayısına ve solvent hacmine bağlıdır. Dağıtım izotermi diyagramı çizilirken Şekil 4.7 'te olduğu gibi x eksenine sıvı fazdaki metal konsantrasyonu, y eksenine ise organik fazdaki metal konsantrasyonu yerleştirilir.

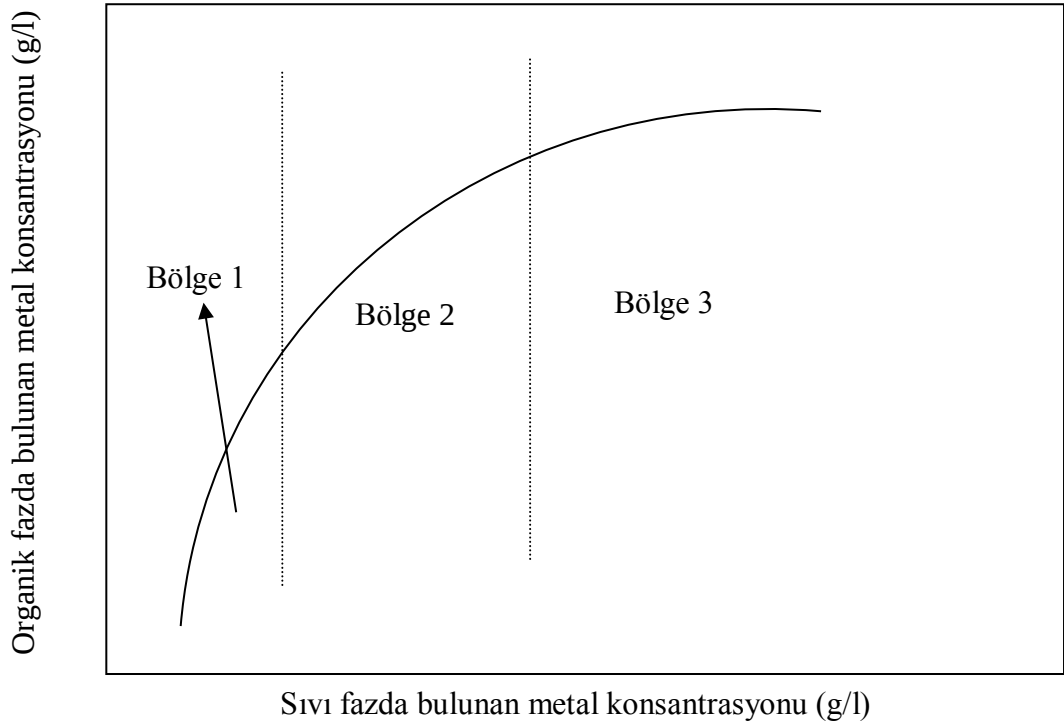
Birinci bölgede, eğrinin eğimi yavaşça artmaktadır. Bu da gösteriyor ki, sıvı fazdan organik faza geçen metalle, organik fazda bulunan metal konsantrasyonu yavaşça artmaktadır. Burada rafinat çözeltisinde kalan kalıntı metal düşük olabilir. Böylece ekstraksiyon yüzdesi artırılabilir. İkinci bölgede, eğrinin eğimi değişmektedir. Yani sıvı fazdaki metal konsantrasyonu artmaktadır. Üçüncü bölgede, organik maksimum yüklenme kapasitesine ulaşılmıştır [27-29].

4.11 Solvent Ekstraksiyonda Kullanılan Teçhizatları

SX sistemi seçilirken, teorik aşama sayısı hesaplanarak optimum V_A/V_O belirlenerek ekstraksiyon, yükleme ve sıyırma aşamalarına uygun ekipmanlar seçilir. İstenilen metalin bir fazdan diğer faza kitlesel olarak geçmesi için, yani sulu fazdan organik faza geçmesi için ters akım prensibine göre karıştırıcı durultucu bir sistemin olması gerekmektedir. Karıştırıcı kısmında, organik faza yükleme için karıştırma işlemi yapılmaktadır. Sonra ayrı bir kısımda yani durultucu kısmında, yoğunluk farkından yararlanılarak fazlar birbirinden ayrılır.

Fabrikalarda genellikle çok fazla yer kaplayan kısmı durultucu kısmıdır. Bu yüzden kapasitesi fazla, kapladığı yer az olan durultuculara gerek vardır.

Santirifüj veya sütun şeklindeki kontaktörle tesiste daha az yer kaplamaktadır. Sütun kondaktörler döner veya döner diskli olabilirler. Santifüj kuvvetinden yararlanılarak kontaktörde kısa sürede faz ayrılamaları sağlanmaktadır [24,31].



Şekil 4.7 :Tipik dağıtım izoterminin grafiği [17].

5. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCEDEN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Zhang Wensheng, ve arkadaşlarının [37] yapmış oldukları çalışmada: Mn(II)'nin SO₂/O₂ gaz karışımını kullanarak ve pH aralığını 1-6, sıcaklık aralığını 25 80°C tutarak MnO₂/Mn₂O₃ olarak çöktürülmüştür. Mn(II)'nin, SO₂/O₂ ile oksidasyonunda; SO₂'nin kısmi basıncının %5,7, sıcaklığın 80°C olmasına, daha sonra ise [H⁺] iyon konsantrasyonuna bağlıdır. Mn(II) oksidasyon hızı pH<3 koşulunda yavaş, pH>4 koşulunda ise çok hızlı bir şekilde artmaktadır. Çözeltide herhangi bir miktarda Fe(II) varsa, Mn(II)'den önce çöker. Kobalt ve nikel çözeltisi içinde düşük konsantrasyonlu Mn(II) (0,01M) var ise pH 3-4'te; Mn, Ni ve Co ile birlikte çökmektedir. Hazırlanan sentetik çözeltinin bileşimi; 0,1M Co(II) ve 0,01M Mn(II),Fe(II),Ni(II)'dir. SO₂/O₂ oranının etkisi deneylerinde, (pH 6 sıcaklık 80°C) alınan sonuçlara göre; herhangi bir SO₂/O₂, oranı tek başına O₂'den daha etkilidir. Örneğin %5.7 SO₂/O₂ kullanımı O₂'nin tek başına kullanımından 20 kat daha etkilidir. Mn(II) oksitlenmesi sonucunda ortaya çıkan MnO₂, pH 4'ten düşük iken sabit, Mn₂O₃ ise pH 5-7 aralığında sabittir. pH 3 altında ise Mn(II) oksitlenmemiştir. pH 4,5 geçtiği zamanda ise, oksitlenme çok hızlı ve pH bir fonksiyonu haline gelmektedir. Mn(II)'nin Fe(II)'nin oksitlenmesinde herhangi bir etki yoktur. Fe(II) oksitlenip Fe(III) olduğu anda, Fe(III), pH 2'nin altında olduğu zaman Mn(II) oksitlenmesi olmaktadır ama bu düşük pH'ta reaksiyon bir süre sonra durmaktadır.

Devi ve arkadaşlarının [39] yapmış oldukları çalışmada; hazırlanan sentetik çözeltinin bileşimi; 0,05M Mn(II) ve 0,05M Co(II)'dir. Kullanılan bütün ekstrantlarda, metal iyonlarının ekstraksiyon yüzdesi, pH artışı ile yükselme gösterdiği gözlenmiştir. Manganın kobalttan ekstraksiyonunda tercih edilen ekstrant NaD2EHPA ve en uygun koşullar ise 0,05M NaD2EHPA ve pH 4,45'tir. Mangan ve kobalt ekstraksiyonu O:A oranı 9:8 ve 1:1 olarak uygulanmıştır ve sıyırma aşamasında O:A oranında şu sıra ile takip edilmiştir 2:1 ve 4:3 ayrıca 0,02M H₂SO₄ kullanılmıştır. mangan sülfat ve çinko sülfat 0,5M olarak saf su içinde hazırlanmıştır. Metal iyonlarını önceden hidrolizini engellemek içinde çözelti içine çok az sülfürik asit ilave edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda bulunan sonuçlar; mangan ve

kobaltın aynı konsantreye sahip iken (0,01M) sülfatlı çözeltilerinden pH 2,7’de birbirinden ayrıldıkları gözlenmiştir. Mangan ekstraksiyonun da kullanılan üç ekstraktantın sırası ise NaD2EHPA > NaPC 88A > NaCyanex 272 şeklindedir. Bu sıralama kobalt için tam tersi şeklindedir. Yüklü çözeltilerden metallerin sıyırılması da ise 0,02M sülfürik asit kullanılmasıyla Mn 0,9 kg/m³, Co ise 0,768 kg/m³ olarak sıyırılmıştır.

Pagnanelli F. ve arkadaşlarının [40] yapmış oldukları çalışmada; düşük konsantrasyonlu mangan cevherlerinin, sülfürlü ortamlarda karbonhidratlar ile liç sonucunda ortaya çıkan çözeltinin arıtma prosesini çalışıp geliştirmeye çalışmışlardır. Saflaştırma işlemi liç prosesi esnasında da yapılabilir ya da çökeltme, solvent ekstraksiyon ve aktif karbon atomuna adsorpsiyon gibi yöntemlerle ayrıca da yapılabilir. Kullanılan cevherde MnO₂ oranı %27 ile %38 aralığındadır. Liç deneyleri ise su ceketli silindir şeklinde üstten numune almaya müsait reaktörde yapılmıştır. Deneylerde manyetik karıştırıcı kullanılmıştır ve sabit sıcaklık uygulanmıştır. Redükleyici liç, sülfürik ortamda yapılmıştır. Redüktant olarakta glikoz kullanılmıştır. Liç çözeltisinin hazırlanmasında ise 100 ml çözeltiye 30 gram cevher ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 70°C’de 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiyi glikozdan ayırmak için ise 100 dakika boyunca 8000 l/dak’lık santrifüj yapılmıştır. Buharlaştırma aşamasında ise; manyetik karıştırıcıda, sıcaklık aralığı 80-90°C arasında karıştırılmıştır. Bu aşamada metal konsantrasyonu gözlenerek ICP ile de alınan numunelerin analizi yapılmıştır. Jarosit çöktürme aşamasında ise; her bir liç çözeltisinin pH’ı NaOH ilave edilerek 0,9’dan 2’ye çıkarılmıştır. pH ayarlamasından sonra ise manyetik karıştırıcıda sıcaklık 80-90°C aralığında olmak üzere 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Solvent ekstraksiyon aşamasında; ekstrant olarak kullanılan D2EHPA 0,05-0,25 M arasında değişen konsantrasyonlarda denenmiştir. Organik fazın sulu faza oranı 1:1 (200ml)’dir. Hazırlanan organik ve sulu fazlı çözelti, çevre kontürollü etüv karıştırıcısında (incubator shaker) oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılmıştır. İki faz, ayırma hunisi ile birbirlerinden ayrılmış ve sıvı faz içinde bulunan kalıntı mangan, demir ve kalsiyumun miktarlarının belirlenmesi için ICP’ye gönderilmiştir. Jarosit çöktürme yöntemi ile demirin %85’i giderilmiştir. Solvent ekstraksiyonda, en iyi demir giderici ekstrant D2EHPA’dır. D2EHPA kullanımı ile mangan ve kalsiyumun birbirinden ayrılmamıştır. 0,4-0,5M D2EHPA kullanımı ile en yüksek demir giderimi

yapılmıştır (>99%), ayrıca en düşük mangan kaybı da olmuştur (<5%). Solvent ekstraksiyonun optimum koşullarında bile nihai liç çözeltisinden, kalıntı demir hedeflenen değere oldukça yakındır ama maksimum elde edilen mangan konsantrasyonu ise çok düşük ve çözeltideki kalsiyum miktarı da çok yüksektir.

Bello-Teodoro S. ve arkadaşlarının, [41] yapmış oldukları çalışmada; düşük konsantrasyonlu cevherden yapılan liç sonucunda ortaya çıkan, liç çözeltisinin SO₂/hava gaz karışımıyla, Mn(II)'nin oksitlenmesi sonucu; Ni ve Co'lu liç çözeltisinden Mn eliminasyonu çalışılmıştır. Çalışılan cevherin elementel analizi; (%w/w) Mn %18,80, Fe %12,81, Si %23,83, Al %1,18, Ba %1,11, Ca %0,59 ve O %42'dir. Mineral olarak kompozisyonu; MnO₂ %28, Fe₂O₃ %17,72, SiO₂ %49,33 Al₂O₃ %2,15, BaO %1,19, ve Ca %0,79'dır. Liç çözeltisinde ise Mn %90 ve Fe %0,17 bulunmaktadır. Demirin bu kadar fazla giderilmiş olmasının sebebi ise kuvars parçaları tarafından absorbe edilmiş olmasıdır. Liç çözeltisi yaklaşık olarak 0,085M Mn içermektedir. 25°C'de 150 dakika sonrasında manganın %62'si geri kazanılmıştır. 37,5°C ise manganın %67'si geri kazanılmıştır. 50°C'de 130 dakika sonra manganın hepsi çökmüştür. 62°C'de manganın hepsinin çökme süresi ise 120 dakikadır. Bu çalışmada yapılan deneylen sonucunda optimum koşul ise, pH=6, 5%SO₂ / %95 O₂ bulunmuştur.

Zhang Wensheng ve arkadaşlarının, [42] yapmış oldukları çalışmada; düşük seviyeli seçiciliğinden dolayı hidroksit çöktürme yönteminin tek başına mangan geri kazanımı ve giderilmesinde kullanılamayacağı gözlenmiştir. Karbonat çöktürme yöntemi ise atık çözeltilerinden kısmısal mangan geri kazanımında kullanılabilir ama düşük seviyedeki mangan içeren çözeltilerinde mangan çöktürme esnasında kalsiyum ve magnezyum ile birlikte çöktüğünden ötürü o kadar cazip bir yöntem değildir. Yapılan çalışmalar sonucunda oksidatif çöktürmenin oranı için pH en kritik faktördür. Mangan giderimini saf oksijen ile de yapılabilir ama bu yöntemin kinetiğinin yavaşlığı ve saf oksijenin ücretinden dolayı da ekonomik olarak uygun değildir. SO₂/O₂ sisteminin en iyi çalışma pH aralığı 6-7'dir.

Pakarinen j. ve Paatero E., yapmış oldukları [43] çalışmada; mangan geri kazanımı ve demirin çözeltiden ayrılma konuları üzerinde çalışılmışlardır. Bulk çözeltilerinden mangan geri kazanımında karbonatlı çöktürme yöntemi etkili ve hızlı bir yöntemdir. MnSO₄'ten demir gideriminde CaCO₃ ile birlikte O₂'il oksidatif çöktürme yapılabilir. Çözeltide şu koşullar; pH>5,8 ve redoks potansiyeli >200 mV olduğu

anda daha başarılı bir demir giderme işlemi yapılır. Yapılan çalışmalarda karbonatlı çöktürme için; NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve CaCO_3 , hidroksit çöktürme için; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sülfatlı çöktürme için; H_2S , oksidatif çöktürme için ise; SO_2/O_2 gaz karışımı kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda; sülfatlı çözeltilerden mangan ve demiri geri kazanmak için en etkili reaktantın sodyum karbonat olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca sodyum karbonatın fiyatının uygun olması da tercih sebebi olmaktadır. SO_2/O_2 ile oksidatif çöktürme ekonomik olduğu görülebilir ama bu yöntemin dezavantajı duyarlı çözeltilerin beslenmesi, toksit ve aşındırıcı etkiye sahip SO_2 gazının kullanılmasıdır.

Shen Y. ve arkadaşlarının [2], yapmış oldukları çalışmada; Mn, Co ve Ni liç davranışları, sıcaklık, liç süresi ve asit konsantrasyonu ile ilgilidir. Liç çözeltisinden Co ve Ni çöktürmek için sodyum sülfat ilave edilir ve 50°C 'de 2 saat karıştırılır. Mangan sülfat ise kalan çözeltiden elde edilir. Birlikte çözünüp çöken kobalt ve nikel ise D2EHPA kullanılarak 8 aşamada O/S (organik faz/sıvı faz oranı) 3:5 olarak ayrılır. Mangan kobalt ve nikel için maksimum geri kazanım oranları sırası ile; 85%, 75% ve 78%'dir. Deneylerde D2EHPA karosen içinde %10/%90 olarak şekilde çözündürülmüştür. Manganın, kobalt ve nikelden ayırmadan önce çözeltideki demir ve alüminyumun giderilmesi gerekmektedir. Bu işlem içinde çözelti 90°C ısıtılıp 2 saat süresi boyunca karıştırılır. Sodyum karbonatı nötrleştirici ve Fe^{3+} iyonunu da oksidant olarak kullanarak demir mangan ve kobalttan ayrılabilir. Bu işlemden sonra çözeltinin kompozisyonu; (g/l) 65,93 Mn, 2,82 Co, 0,001 Fe ve 0,08 Al ve pH'ta 3,0'dır. Kobaltın mangandan, (MnSO_4 , CoSO_4) solvent ekstraksiyon ile ayrılması zordur. Nedeni ise birçok organik solventin mangan seçiciliği kobalttan daha fazladır. Bu yüzden bu bileşikler MnS , CoS ve NiS çevrilerek nikel ve kobalt mangandan ayrılmaktadır. Deney sonuçlarına göre optimum liç deney koşulları; sıcaklık 90°C , süre 4 saat, H_2SO_4 konsantrasyonu 1,25 mol/l, şarj oranı 3:2, sıvı katı oranı 2:1, karıştırma hızı ise 300 r/min.

Nayl A. A. ve arkadaşlarının yapmış olduğu [44] çalışmada ise; piroliz yapılmış cevherden H_2SO_4 kullanarak ve liç reaktantı olarak H_2O_2 kullanımı ile mangan liçi ve kazanımı konusu incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan cevher; (yüzdesel ağırlıkları) MgO %11,77, MnO %51,32, TiO_2 %0,40, CaO %3,5, Fe_2O_3 %23,05, K_2O %0,81, Al_2O_3 %1,97, S %0,35, SiO_2 %6,81. Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan optimum koşullar ise 4,0M H_2SO_4 ve 0,8M H_2O_2 kullanımı, sıvı

katı oranı 5,0 ve 40°C sıcaklıkta 90 dakika karıştırılmasıdır. Bu koşullar altında liç verimi ise %92 Mn olmuştur. Bulunan sonuçlara göre; H₂O₂ kullanımı ile liç çözeltisi içindeki mangan oranında yükselme olmuştur. Liç çözeltisine yapılan kimsayal test ile metal konsantrasyonu belirlenmiştir; 28,5 gram mangan, 10,1 gram demir, 4,2 gram magnezyum, 4,0 gram silika ve 2,4 gram diğer empüriteler vardır. Liç çözeltisinden mangan kazanım basamağında ise; oda sıcaklığında 4,0M NH₄OH ilavesi ile orjinal pH 1,8'den 8'e çıkarılmış, böylece istenmeyen metaller çöktürülmüş, demirde hidroksit şeklinde çökmüştür. pH 9'dan daha yükseğe çıkarıldığında ise mangan, demir ile çökelmeye başlamıştır. pH 2,5'ta iken demirin sadece %6,4, manganda ise herhangi bir çökme olmamıştır. pH 2,5'tan 8'e çıkarıldığında %98,2 demir ile birlikte %0,7 mangan çöktürülmüştür. pH 9'a çıktığında ise %99,1 demir ile birlikte %4,6 mangan çökmüştür. Çöktürülen çözelti 100°C ısıtılmış ve filtre edilmiştir. Daha sonra 200°C 1 saat süre ile kalsinasyon (kurutma) işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç numunesinin analiz sonucunda; çözeltiden kazanılan mangan sülfat >%99,4 (150,6 g MnSO₄.H₂O) ayrıca %0,1 demir (<0,47 g FeSO₄) ve <%0,4 diğer empüriteler (<0,8g) bulundurmaktadır.

Zhang W. ve arkadaşlarının yapmış oldukları [45] çalışmada; asit çözeltilerinde, oksijen ile karıştırılmış SO₂, çok güçlü bir oksidanttır. Yapılan bu çalışmada SO₂/O₂ mekanizması, asidik ortamda oksidasyonun kinetiği ve hidrometallurjideki potansiyel uygulamaları incelenmiştir. SO₂/O₂ sistemi demiri kolayca oksitlemektedir. Ayrıca Mn(II)'nin, Mn(III) ve Mn(IV) oksitlenmesi SO₂/O₂ ile yapılarak mangan impuriteleri liç çözeltilerinden giderilmektedir. Mn(II)'nin SO₂/O₂ ile oksidatif çöktürme ile MnO₂ olarak çöktürülme deneylerinde pH aralığı 1-6 ve sıcaklık aralığı 25-80°C'dir. Deneyler sonucunda Mn(II) oksidasyonun, Fe(II) oksidasyonuna benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır. Mn(II) oksidasyonu pH<3 olduğu zaman yavaş, pH>4 zaman ise hızlıdır. Nikel ve kobalt içeren nikel kili liç solüsyonlarında, pH>4 olduğu zaman kobaltın oksidatif çöktürme sonucunda Co(OH)₃ halinde çökmesi dikkate değerdir. Nikelin çökmesi ise Ni(OH)₃ olarak ve pH>6,5 olduğu zaman dikkate değerdir. Bundan dolayı Mn seçici olarak oksidatif çöktürme ile Ni ve Co giderilmesi için pH 3-4 aralığında kullanışlıdır. Sentetik olarak hazırlanmış Co liç çözeltisinde (0,1 M Co(II) ve 0,01 M Mn(II)/Ni(II)/Fe(II)/Cu(II)/Zn(II)) mangan çöktürmesinde, 10M mangan seçici olarak kobalt ve nikelden çöktürülmesi

10 dakikada pH aralığı 3-4'dır. Bu aralıkta yapılan deney sonucunda Mn ile birlikte %1 oranında Ni ve Co'ta çökmüştür. Fe(II), Fe(OH)₃ olarak Mn(II) daha önce çökmüştür.

Zhu Z. ve arkadaşlarının yapmış oldukları [46] çalışmada; sentetik liç çözeltisindeki metaller incelenirken şu ortam kullanılmıştır: pH aralığı 4-7 ve 40 °C sıcaklıkta ve nötrleştirme ajanlarında MgO ve NaOH kullanılmıştır. Bulunan sonuçlara göre pH 4,5 altında metallerin çökme sırası; Cr(III)>Al(III)>Cu(III)>Fe(III). pH 4,5 üstünde metallerin çökme sırası ise; Cr(III) ~ Fe(III)>Al(III)>Cu(III). pH 5,2'de kromun neredeyse hepsi çökmüştür (<0,2 mg/L) ve sadece 1 mg/l Al nötrleştirilmiş çözeltide kalmıştır pH 5,6'da ise neredeyse demirin (<0,2 mg/l) hepsi çökmüştür. pH 7,0 olduğu zaman ise bakır ve çinkonun (<0,2 mg/l) neredeyse hepsi çökmüştür. Nikel ve kobalt iki formda çöktürülebilir, bunlardan biri kimsayal adsorbsiyon sonucunda sülfatlı olmalarıdır ki bu yöntem pH 5,7'nin altında en etkilidir. Diğer yöntem ise hidroksit olarak pH 5,7 üstünde birlikte çöktürülmesidir. Ayrıca pH 4,0 - 7,0 aralığında ise mangan, magnezyum ve kalsiyumun önemli bir çökmesi gözlenmemiştir.

Menard V., Demopoulos G. P. Yapmış oldukları [47] çalışmada; doğal çinko liç çözeltisinin ([Zn]=150g/l) 80 °C sıcaklıkta SO₂/O₂ gaz karışımı kullanılarak, manganın oksidatif çöktürme yaptırılma sureti ile manganın giderilme işlemi yapılmıştır. Deneyler yapılırken gaz transfer kinetiği, oksidatif indirgeme potansiyelinin (ORP) etkisi ve çöktürme karakteri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda SO₂/O₂, çözeltideki mangan miktarı ppm seviyelerine inene kadar güçlü ve hızlı-etkili bir oksidant olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca reaktör dizaynı, karıştırma ve SO₂/O₂ oranı önemlidir. Yapılan deneylerde 800 ml endüstriyel saf olmayan doğal liç çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltinin kompozisyonu (g/l) Zn 150, Mn 4, Mg 6, Na 3, Cu 1, Ca 0,5, Co 0,01, Fe 0,01. Reaksiyonlar 2 litre cam reaktör içinde yapılmıştır. Kullanılan reaktör hem açık hem de kapalı reaktördür. pH ve ORP kontrolü ise çözeltiye SO₂ ve O₂ pompalayan peristaltik pompaya bağlanmıştır. Deney esnasında numune alımdan sonra numune, 0,2 µm'lik gözenekli filtre kağıdı ile süzölmüştür. Deney sonuçlarına göre; en hızlı mangan giderimi için çözeltiye SO₂/O₂'yi 100/500 ml/dak olarak verilmesidir. Bu oranda SO₂/O₂ verilmesi sonucunda ORP 730 mV ulaştığı zaman, çözeltideki mangan miktarı 4 g/l'den 40 dakikada 22 ppm'lere kadar düşmüştür. SO₂/O₂ oranı arttığında ve/veya mangan konsantrasyonu azaldığında, SO₂

ve $Mg(OH)_2$ kullanımı zorlaşır. Kullanılan reaktör kabı kapalı olduğu zaman, açık olduğu duruma göre inanılmaz derecede hızlı ve etkili olur.

Zhang W., Cehng C. Y. yapmış oldukları [5] çalışmada; mangan liç çözeltilerini saflaştırma ve temizleme işleminde kullanılan proseslerin ana metodları şunlardır; solvent ekstraksiyon, sülfat çöktürme, iyon değişimi, hidroksit çöktürme ve oksidatif çöktürmedir. Yapılan çalışmada bu metodlar kısaca anlatılmış ve seçiciliklerine, verimlerine, reaksiyon maliyetlerine ve ürün kalitelerine göre karşılaştırılmıştır. Oksidatif çöktürmede SO_2/O_2 gibi ucuz ve yüksek seçiciliği olan oksidantlar kullanılarak gelecek için umut vaat edici bir yöntem olmaktadır. Mangan ekstraksiyonu ve saflaştırma ya da değerli metallerle birlikte kurtarmada, solvent ekstraksiyon ucuz ekstrantları ile bir sonra ki yöntem olmaktadır. Solvent ekstraksiyon yönteminde nötralizasyon kademesi, solvent ekstraksiyonun maliyetini artırır ve bu işlemin önemli aşamasıdır.

Nathsarma K. C., Devi N. Yapmış oldukları [48] çalışmada ise; Sülfat çözeltilinde bulunan iki değerli Mn ve Zn'nin, kerosen içinde bulunan D2EHPA, PC88A ve Cyanex 272'nin sodyum tuzları kullanılarak ekstraksiyonu ve ayrılması sağlanmıştır. Çinkonun mangandan ayrılma faktörünün maksimum olması ise pH ve ekstrant konsantrasyonuna bağlıdır. Çalışmalar sonucunda çinkonun mangana göre ayırma faktörü 0,05M NaPC88A kullanımı ile maksimum olmuştur. Çinko manganlı çözeltiden serbest çinko kazanımı 0,05M NaPC88A kullanımı ile iki aşamada ve 1:1 faz oranında olmuştur. Yüklenmiş olan organik çözelti, sıyırma aşamasında 0,03M H_2SO_4 ve 0,01M H_2SO_4 kullanımları ile iki aşamada yapılmıştır. NaD2EHPA kullanımı ile Zn(II) ve Mn(II) ayrılma faktörü, ekstrant konsantrasyonun 0,03'ten 0,06 M çıkması ile azalma göstermektedir. $ZnSO_4$ ve $MnSO_4$ her birinden 0,5M olarak hazırlanıp saf suya konulmuştur ve metal hidrolizi olmaması için çok az H_2SO_4 ilave edilmiştir. Ekstrantların sodyum formunun hazırlanmasında ise (%60 doğal), koreson içinde bulunan ekstranta, zorunlu hacim miktarında konsantre NaOH ilavesi yapılmış (165-195°C fraksiyonunda) ve fazlar tek bir faz haline gelene kadar karıştırılmıştır. Koreson içinde bulunan ekstranta TBP ilavesi ilede (%5 v/v) faz modifiyesi yapılmıştır. Metal barındıran ve sodyum tuzu formunda ekstrant barındıran çözelti 5 dakika boyunca ayırma hunisinde tutulmuş ve pH istenilen değere ayarlanmıştır. Ayrılan sulu faz ise Perkin Elmer Model 3100 atomik

absorpsiyon cihazında analizleri yapılmıştır. Bütün ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri $30 \pm 1^\circ\text{C}$ yapılmıştır.

Cheng C. Y., [49] yaptığı çalışmada ise; Hazırlanan sulu çözeltide her bir elementten 3,0 g/l kullanılmıştır. Kullanılan elementler Ni, Co, Mn, Mg, Zn ve Cu'dur. Manganın, kobalt ve nikelden ayırımı esnasında kerosen içinde çözdürülen D2EHPA kullanılmıştır. Oda sıcaklığında pH 3'te iken mangan, kobalt ve nikelden ayrılmıştır. Oda sıcaklığında, pH 3,5 olduğu anda da mangan, nikel ve kobalttan ayrılmıştır. Artan sıcaklıklarla mangan, kobalt ve nikelden daha iyi ayrılmıştır. 40°C sıcaklığında ve pH 3,5'ta McCabe – Thiele diyagramına göre iki teorik ekstraksiyon aşaması vardır. Burada A/S oranı 1/1 ve Mn %99.9 kazanmak için mangan konsantrasyonu 2,0 mg/l'den 3 mg/l çıkarılmalıdır. Artan sıcaklık ile mangan ve bakırın, nikel ve kobalttan ayırımı güçleşmektedir. pH₅₀ ekstraksiyon sırası: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Devi ve arkadaşlarının yapmış oldukları [50] çalışmada; mangan sülfat ve çinko sülfat 0,5M olarak saf su içinde hazırlanmıştır. Metal iyonlarını önceden hidrolizini engellemek içinde çözelti içine çok az sülfürik asit ilave edilmiştir. Ekstraktanın sodyum tuzu hali ise gerekli konsantrasyonda NaOH çözeltisinin ilavesi ile, kerosen içinde çözdürülüp tek faz elde edilene kadar karıştırılması ile olmuştur. TBP ilavesinin nedeni ise üçüncü fazların oluşmasını engellemek içindir. TBP ekstraktanın %5 olacak şekilde ilave edilmiştir. Çözeltinin pH ayarlanması için ise sülfürik asit ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda; pH 0,5 çinko 4,0, mangan ise 5,8 bulunmuştur. Ph 0,5 ortaya çıkan fark, mangan ve çinkonun birbirinden ayrılması mümkün olduğunu göstermektedir. Artan ekstraktant konsantrasyonun yüzdesi ile ekstrakte edilecek olan metal konsantrasyonun arttığı gözlenmiştir. pH 5,3'te mangan ve çinkoyu ayırmak için uygun pH'tır. pH 5,3'te ayrılma faktörü β ($D_{\text{Zn}}/D_{\text{Mn}}$) maksimum (5980) olmaktadır. 0,1M NaCyanex'in yükleme kapasitesi $1,52 \text{ kg/m}^3$ Mn ve $2,0 \text{ kg/m}^3$ Zn'dir.

Jiangang FU ve arkadaşlarının yapmış oldukları [51] çalışmada, kimyasal mangan dioksit (CMD) alkali oksidasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Sentezlenmiş mangan dioksitin karakterizasyonu XRD ve SEM cihazlarında yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda bulunan optimum deney koşulları; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ya NaOH oranı 1,0:2,4, katalizör oranı ise MnSO_4 'ün %6'sı olacak (katalizör TF-2) şekilde, çözeltinin pH'ı

11, reaksiyon zamanı 20 dakika ve sıcaklığı 80°C, gaz akışı 0,20 m³/saat, karıştırma hızı ise 700 devir/dk.'dır.

Chang Y. ve arkadaşlarının yapmış oldukları, [52] çalışmada; demirin uzaklaştırılması için kullanılan çöktürme prosesi, götit yöntemidir. Bu yöntemde çöktürme için, oksidasyon ajanı olarak, hava kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda pH etkisinin çok fazla olduğu anlaşılmıştır. Kullanılan cevherin kimyasal yapısı (%kütle) Fe %48,82, Ni %1,03, Co %0,137, Mg %0,485, Ca %0,592, Al %3,46, Mn %1,09, SiO₂ %2,47'dir. Demir çöktürmede kullanılan ana çözelti cevherin asidik liçi sonucunda elde edilen çözeltilerdir. Yapılan asidik liç işlemi oda sıcaklığındadır. Demir ve nikel konsantrasyonu ise 0,63 g/l, 14,0 g/l. pH 2,5-3,0 civarında demir iyonlarının oksidasyon hızı 53,8 mg/lmin ve nikel kaybı ise %4,1'dir. Bu pH çalışılarak çözelti içindeki demir miktarı 1,0 g/l altına indirilmiştir. Demirle birlikte çöken nikel ise zayıf asidik yıkama ile çökertilmemiştir.

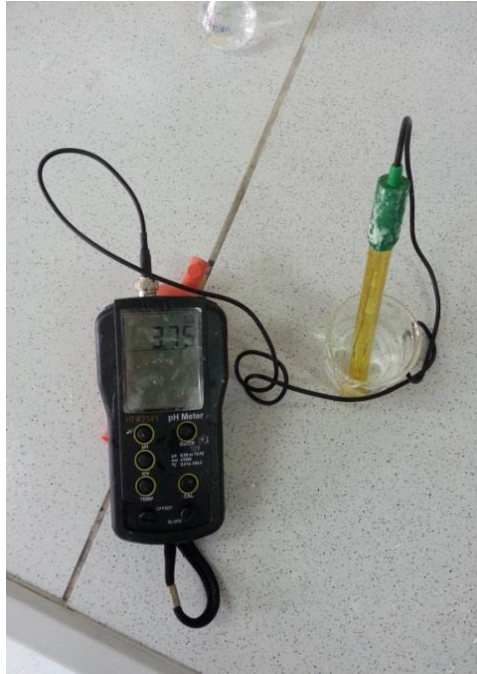
Innocenzi V. ve arkadaşlarının yapmış oldukları [53] çalışmada; MiMH pillerinin liç çözeltilerine ayırma ve çözeltileri saflaştırma üzerine çalışmışlardır. Kullanılan ekstraktantlar ise D2EHPA ve Cyanex 272'dir. NiMH atık pillerinin liçi sonucunda elde edilen liç çözeltisi, gerçeğine uygun olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan liç çözeltisi; 40g/l Ni, 20 g/l Mn, ve 10 g/l Zn içermektedir. Çözeltinin pH'nın ayarlanması içinde sülfürik asit ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Yapılan testlerde ekstraktantlar n-dodecane içinde %20 v/v olacak şekilde çözündürülmüştür. Yapılan testler sonucunda mangan ve çinkonun ekstraksiyonunda; D2EHPA'nın Cyanex 272'den daha verimli bir ekstraktant olduğu anlaşılmıştır. Ekstraksiyon sırası Zn>Mn>Ni'dir. İki aşamada yapılan ekstraksiyon Mn ve Zn giderilmesi için yeterlidir. Her aşamada bulunan optimum koşulları; A/S oranı 1/1, oda sıcaklığında ve pH<2,5 altında 30 dakika karıştırılmıştır. Bu koşullarda Zn hepsi Mn %95, ve Ni %20'si ekstrakte edilmiştir. Sıyırma aşamasındaki optimum koşullar ise 4M sülfürik asit ve A/O oranı ise 2'dir. Sıyırma aşamasında Zn %99, Mn %94 ve Ni %92'si kazanılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda; karbonatif çöktürme, oksidatif çöktürme ve solvent ekstraksiyon prosesleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda hedeflenen amaç, liç çözeltilerinin saflaştırılarak elektroliz prosesi için uygun hale getirilmesidir. Deney çalışmalarında; sentetik liç çözeltileri hazırlanarak stoklanmış ve bu çözelti üstünden çöktürme işlemi yapılmıştır. Karbonatif çöktürmede sodyum karbonat ve kalsiyum karbonat incelenmiştir. Oksidatif çöktürmede ise hidrojen peroksit, saf oksijen ve hava incelenmiştir. SX'te ise Cyanex 272 incelenmiştir.

6.1 Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar

pH ayarlamada kullanılan NaOH ve H₂SO₄ Merck kalitedir. Çözeltilerin pH ölçümünde Şekil 6.1'de verilen Hanna marka HI 83141 model portatif pH metre ve Merck pH kağıdı kullanılmıştır.



Şekil 6.1 : Hanna HI 83141 model portatif pH metre.

Oksidatif ve karbonatif çöktürmede manyetik ısıtıcı karıştırıcı kullanılmıştır. Cam beherler de, reaktant olarak kullanılmıştır. SX deneylerinde ise Şekil 6.2'de verilen Labline multi_wrist 3583 karıştırıcı çalkalayıcı kullanılmıştır.



Şekil 6.2 : Labline multi wrist 3583 çalkalayıcı karıştırıcı.

Oksidatif ve karbonatif çöktürme deneyleri sonucunda çözelti nuçe erlen ile süzölmüştür. Kullanılan filtre kağıdı ise Schleicher & Schull /589 ‘dır.

Analizlerde; Şekil 6.3’te verilen Perkin Elmer AAnalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.



Şekil 6.3 : Perkin Elmer AAnalyst 800 AAS.

Sentetik çözelti hazırlamak için kullanılan $MnSO_4 \cdot H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ analitik kalitedir. Mangan ve demir sülfat belirli miktarlarda tartılarak saf su içinde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra herhangi bir metal çökmesini engellemek için pH 2’nin altına indirilmiştir.

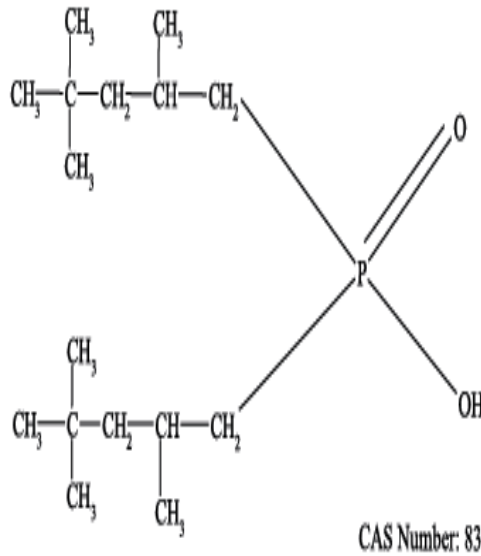
Karbonatif çöktürme deneylerinde kullanılan CaCO_3 ve Na_2CO_3 analitik kalitededir. Belirli miktarlarda tartılıp sentetik liç çözeltisine eklenmiştir.

Oksidatif çöktürmede kullanılan H_2O_2 analitik kalitedir. Kullanılan oksijen tüpü sanayi tipi oksijen tüpüdür. Deneyde kullanılan hava, hava pompası ile verilmiştir.

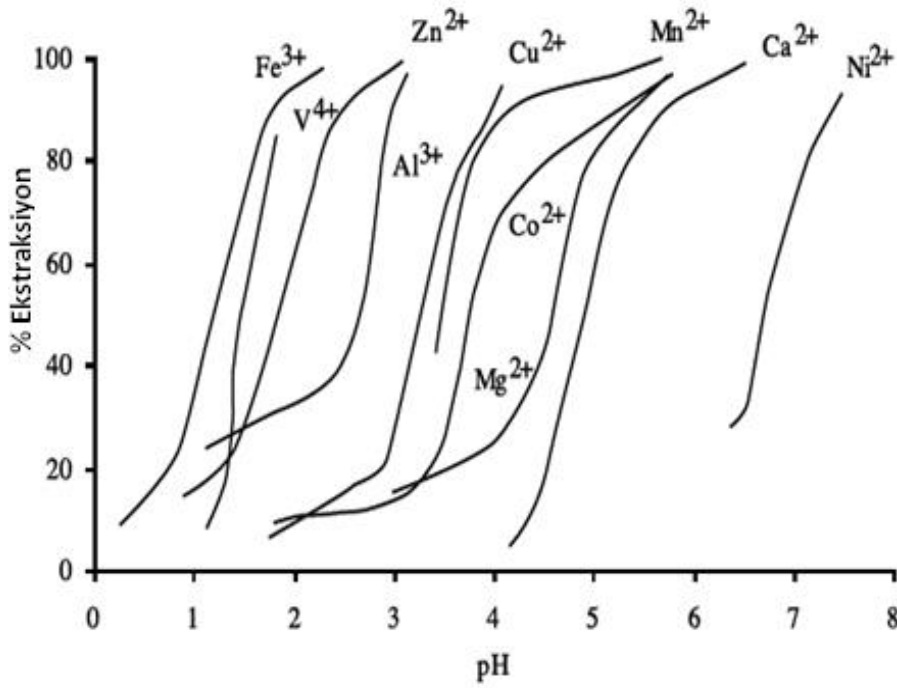
SX'te ise kullanılan Cyanex 272, Cytec şirketinden temin edilmiştir. Cyanex 272 viskozitesini ve yüzey gerilimini ayarlamak için belirli miktarlarda kerosonle karıştırılmıştır. Çizelge 6.1'de Cyanex 272 fiziksel özellikleri verilmiştir. Şekil 6.4'de ise sülfatlı ortamda Cyanex 272'nin çeşitli metal ekstraksiyon yüzdesi verilmiştir. Şekil 6.5 incelendiği zaman manganın kazanılması isteniliyorsa pH 3 ile 5,5 arasında çalışılmalıdır. pH 5'de çalışıldığı zaman manganın %100 kazanılmaktadır. Şekil 6.4'de Cyanex 272'nin kimyasal yapısı verilmiştir. [57]

Çizelge 6.1 : Cyanex 272 fiziksel özellikleri [57].

Fiziksel Özellikleri	
Molekül Ağırlığı	290 g/mol
Özgül Ağırlık 24°C	0.92
Suda Çözünürlüğü pH 2,6	16 µg/mL
Suda Çözünürlüğü pH 3,7	38 µg/mL
Kaynama Noktası	> 300°C
Akma Noktası	-32°C
Yanma Noktası	> 108°C



Şekil 6.4 : Cyanex 272 kimyasal yapısı [57].

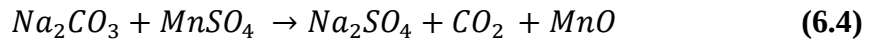
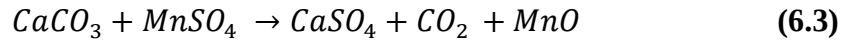
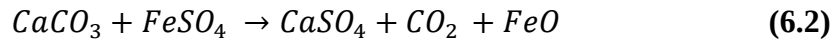
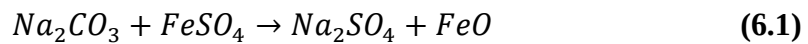


Şekil 6.5 : Sülfatlı ortamlarda çeşitli metallerin Cyanex 272 ile ekstraksiyon yüzdeleri [57].

6.2 Deneylerin Yapılışı

6.2.1 Karbonatlı deneylerinin yapılışı ve incelenen deney parametreleri

Yapılan ön deneyler sonucunda, deney devri 600 devir/dakikaya sabitlenmiştir. Kullanılan çözelti miktarı ise 150 ml'dir. Deneylerde oluşması beklenen reaksiyon **Denklem 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4**'de verildiği gibidir.



Denklem 6.1 ve 6.2 verilen reaksiyonlar kullanılarak, stokiyometrik olarak gerekli miktardaki çöktürücülerin; 1 katı, 1,5 katı ve 2 katı olarak ilave edilip deneyler yapılmıştır.

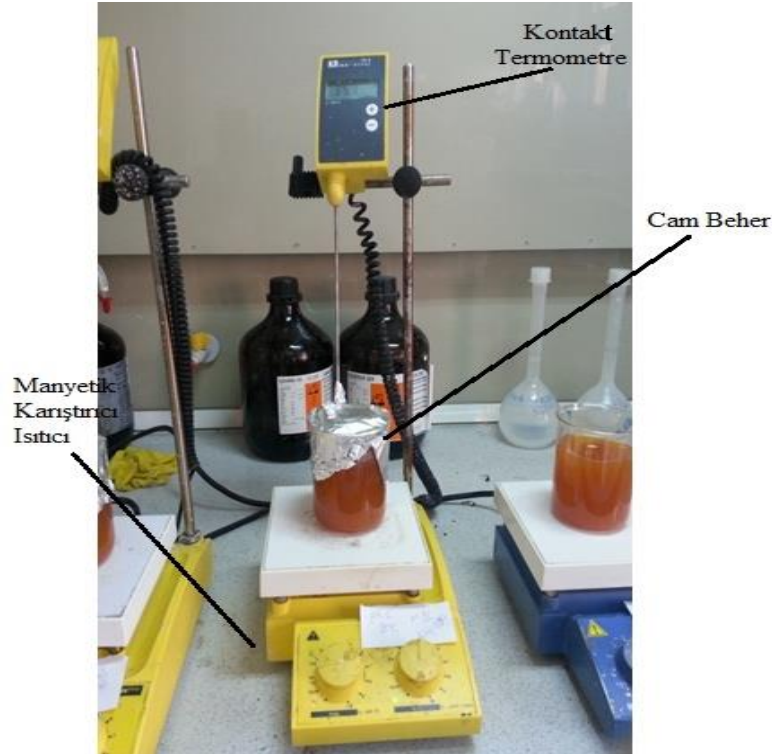
150 ml olarak hazırlanan çözeltiye belirlenen miktarda çöktürücüler ilave edilmiştir. İstenilen şartlarda, belirli dakikada 600 devir/dakikada karıştırılmıştır. Deney sonunda demir, demir oksit olarak çökmektedir. Mangan ise **Denklem 6.3 ve 6.4**'de verilen reaksiyona göre MnO/Mn₂O₃ olarak çökmektedir. Deney sonrasında elde

edilen çözelti nuçe erlen vasıtasıyla süzölmektedir. Süzme işleminde sonra metallerin çökmesini engellemek amaçlı, H₂SO₄ ilave edilmiştir. Deney sonrasında elde edilen çözeltiler saf su ilavesi ile 250 ml'e getirilerek stoklanmıştır. Bu süreçten sonra; numuneler AAS ile analiz edilmiştir.

Deneyler sonunda hangi şartlarda çalışılırsa çalışısın, pH'ta artma gözlenmiştir. Bunun nedeni ise gerçekleşen reaksiyon sonucunda, ortamdaki asitin azalmış olmasıdır. Yani ortam bazikleşmektedir. pH reaksiyonlar sonuncunda 5,50'lere çıkmıştır.

İncelenen deney parametreleri;

- Kullanılan optimum çöktürücü; Sodyum karbonat ve kalsiyum karbonat,
- Kullanılan çöktürücü miktarı,
- Optimum deney süresi,
- Optimum pH,

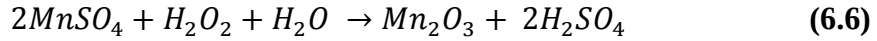
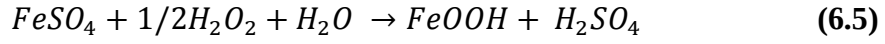


Şekil 6.6 : Karbonatif çöktürmede kullanılan deney düzeneği.

6.2.2 Oksidatif deneylerin yapılışı ve incelenen deney parametreleri

Hidrojen peroksit çöktürücüsünün kullanıldığı deneylerde; yapılan ön deneyler sonucunda deney deviri 600 devir/dakika'ya sabitlenmiştir. Deneylerde kullanılan çözelti miktarı 100 ml'dir. Hidrojen peroksit ise 100 ml olarak kullanılmıştır. Bu iki

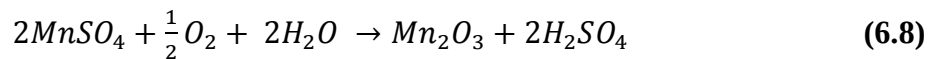
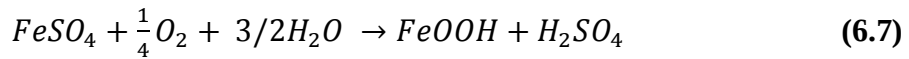
çözelti birbirine ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Oluşması beklenen reaksiyonlar ise **Denklem 6.5 ve 6.6**'da verildiği gibidir. **Denklem 6.5**'te verilen reaksiyon sonuncunda demir, demir hidroksit olarak çökmektedir. Mangan ise **Denklem 6.6**'da verilen reaksiyonda verildiği gibi MnO/Mn₂O₃ olarak çökmektedir. Deney sonunda elde edilen çözelti nuçe erlen ile süzölmüştür. Bu aşamadan sonra numuneler atomik absorpsiyon cihazına yollanıp analiz edilmiştir.



İlk etapta optimum devir süresini belirlemek için 240 dakika deney yapılmıştır. Süre belirlendikten sonra hidrojen peroksit %2 ve %5 konsantrasyonda kullanılmıştır. Kullanılacak hidrojen peroksit konsantrasyonu belirlendikten sonra optimum pH değerini belirleme çalışmaları yapılmıştır. Çalışılan pH; 2 ile 6 arasındır. Optimum pH belirlendikten sonra; optimum sıcaklığı belirlemek için sıcaklık deneylerine başlanmıştır. Çalışılan sıcaklıklar ise oda sıcaklığı, 35, 45 ve 55°C'dir. Deneylerde kullanılan deney düzeneği Şekil 6.6'da verildiği gibidir.

Hidrojen peroksit ile yapılan deneyler sonunda çözelti pH 2,5 civarında olmaktadır. pH 6'da çalışmaya başlansa bile, pH'ta düşme ve yani ortamın asidikleştiği gözlemlenmiştir. Ortamın asitleşmesinin nedeni ise deney sonucunda, reaksiyonlardan göröldüğü gibi asit çıkışı olmasıdır.

Saf oksijen deneylerinde ise; kullanılacak oksijen debisi belirlenmeye çalışılmıştır. Saf oksijen kullanılarak yapılan deney düzeneği Şekil 6.8'de verildiği gibidir. Oksijen ve hava kullanılarak yapılan deneylerinde hava ve oksijeni vermek için Şekil 6.7'de gösterildiği gibi frit ile sağlanmıştır.



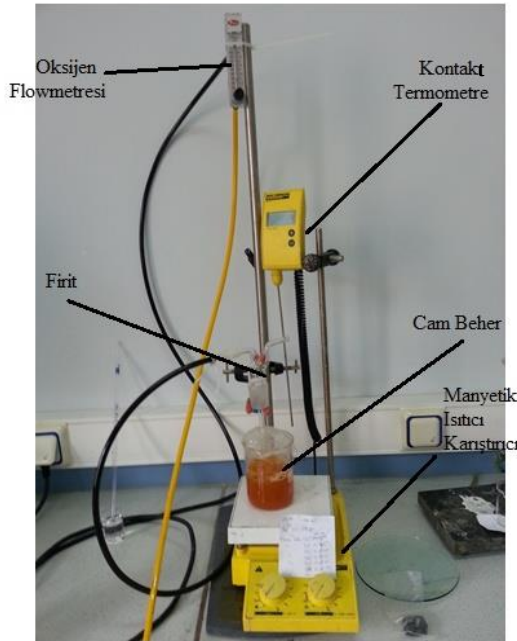
Saf oksijen ile yapılan deneylerde oluşacak olan reaksiyonlar **Denklem 6.7 ve 6.8**'de verildiği gibidir. Reaksiyonlarda göröldüğü gibi demir Fe₂O₃ olarak, mangan ise MnO/Mn₂O₃ olarak çökmektedir. Yapılan deney sonunda oluşan çözeltinin pH ölçöldüğünde, pH değerinde azalma olduğı gözlenmiştir. Bununda nedeni **Denklem 6.7 ve 6.8**'de yazdığı reaksiyonlar sonuncunda sülfürik asit oluşmasıdır.

Hava kullanılarak yapılan çalışmalarda ise; ilk etapta, optimum pH belirlenmiştir. Çalışılan pH; 2, 2,5, 3, 3,5, 4'tür. pH belirlendikten sonra sıcaklık deneylerine başlanmıştır. Çalışılan sıcaklıklar ise; 40, 50, 60, 70 ve 80°C'dir. Kullanılan çözelti miktarı 100 ml'dir. Deneylerden sonra saf su ilavesi ile çözelti miktarı 250 ml'e getirilmiş ve stoklanmıştır. Hava ile yapılan deneylerin, deney düzeneği Şekil 6.8'te verildiği gibidir.

Hava deneylerinde oluşacak reaksiyonlar **Denklem 6.7** ve **6.8**'de verilen reaksiyonlar gibidir. Yine oksijen deneylerinde olduğu gibi demir Fe_2O_3 olarak, mangan ise MnO/Mn_2O_3 olarak çökmektedir. Aynı şekilde deney sonunda pH'ta azalma olmaktadır. Bunun nedeni ise reaksiyonlar sonucunda ortaya asit çıkmasıdır. Deneyler sonuncundaki pH 3,30-3,50 civarında olmaktadır.

İncelenen deney parametreleri;

- Çöktürücü deneylerinde kullanılan çöktürücüler; hidrojen peroksit, saf oksijen ve hava
- Deney süresinin belirlenmesi
- Optimum pH
- Optimum sıcaklık
- Kullanılan çöktürücü konsantrasyonu

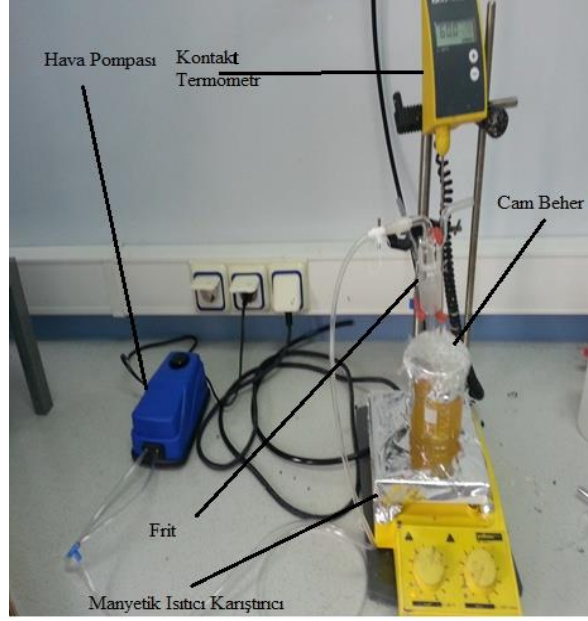


a



b

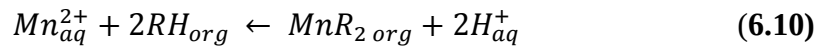
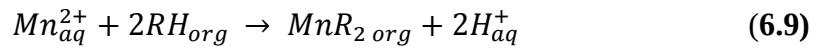
Şekil 6.7 : a) Oksidatif çöktürmede kullanılan deney düzeneği b) frit.



Şekil 6.8 : Hava deney düzeneği.

6.2.3 SX deneylerinin yapılışı ve incelenen deney parametreleri

Deneylerde Cyanex 272 ekstraktantı kullanılmıştır. Yapılan ön deneyler sonucunda çalkalama-karıştırma hızı 750 devir/dakika ve dinlendirme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir. Deney düzeneği Şekil 6.2’de verildiği gibidir. İlk etapta belirli yüzdelerde Cyanex 272 ve kerosene karışımı hazırlanmıştır. Bu işlemten sonra belirli oranlarda, sıvı faz ile organik faz çalkalanmıştır. Çalkalamada oluşacak reaksiyon **Denklem 6.9**’da verildiği gibidir. Burada mangan metali ile hidrojen iyonu yer değiştirmektedir. Çalkalama işleminden sonra çözelti 10 dk dinlendirilerek sıvı faz ve organik fazın ayrılması sağlanmıştır. Dinlendirme düzeneği Şekil 6.9’da verildiği gibidir.



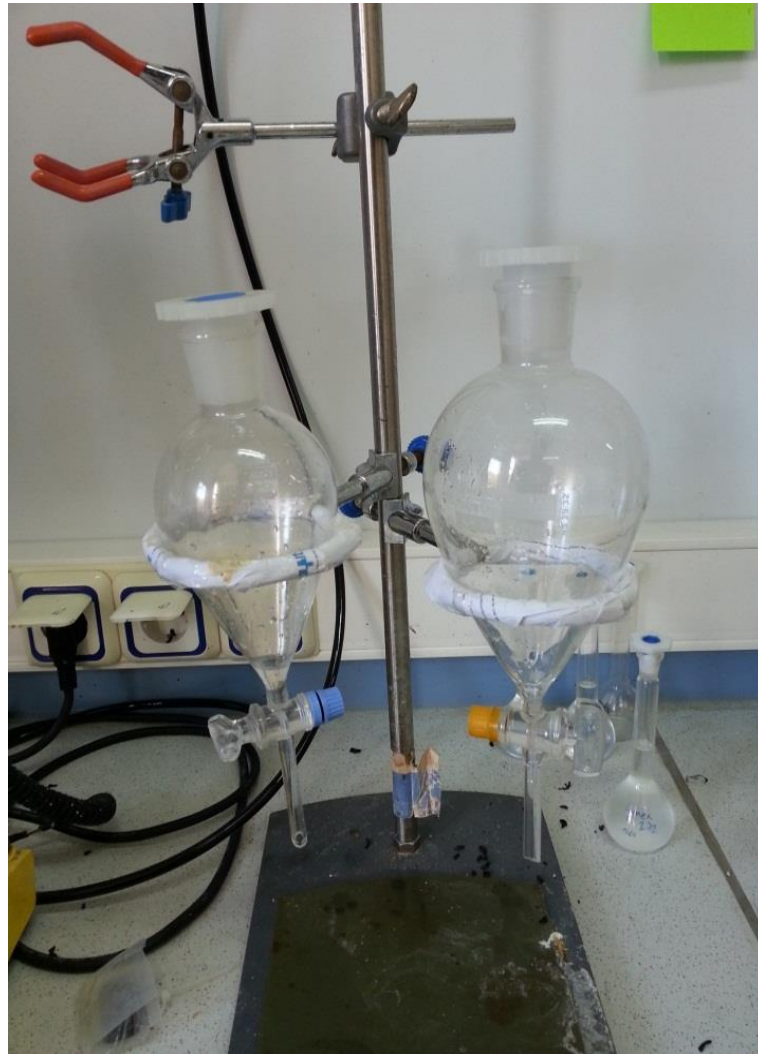
Yükleme deneyinden önce organik fazın ve sulu fazın görünümü Şekil 6.10 a’da görüldüğü gibidir. Yükleme deneyinden sonra 10 dakika dinlendirilen numunenin görünümü Şekil 6.10 b’de görüldüğü gibidir. Yükleme işleminden sonra çeşitli molarite değerlerinde hazırlanan asit konsantrasyonu ile sıyırma işlemi yapılmaktadır. Sıyırma işleminde oluşacak reaksiyon **Denklem 6.10**’da verildiği gibidir. Bu işlemde solventte mangan metali ile hidrojen iyonu yer değiştirmektedir. Bunu nedeni ise solventin yani Cyanex 272’in hidrojen iyonuna olan afinitesi

mangan metalinden daha yüksektir. Bu işlemden sonra altta kalan sıvı faz, elde edilmek istenilen çözeltilidir. Üstte kalan organik faz yani ekstraktant, rejenerasyon işlemi ile tekrardan kullanılmaktadır.

Yükleme işleminden sonra, 10 dakika dinlendirme ile organiğin altında kalan çözeltiliye atık çözeltili denilmiştir. Sıyırma işlemi sonrasında elde edilen çözeltiliye ise temiz çözeltili denilmiştir.

Deneylerde incelenen parametreler;

- Yükleme süresinin belirlenmesi
- Optimum pH belirlenmesi
- Yükleme koşullarının belirlenmesi
- Sıyırma koşullarının belirlenmesi
- Optimum A/O oranının belirlenmesi



Şekil 6.9 : SX prosesinde kullanılan dinlendirme düzeneği.



a

b

Şekil 6.10 : a) Yükleme deneyinden önce organik ve sıvı fazın görünümü (üstteki organik faz, alttaki ise sulu fazdır.) b) Yükleme işleminden sonraki organik ve sıvı faz görünümü.

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

7.1 Karbonatif Çöktürme Deney Sonuçları ve İrdelenmesi

İlk etapta sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik çözelti miktarları Çizelge 7.1’de verildiği gibidir.

Karbonatif çöktürme yapılırken sabit olan deney koşulları ise; sıcaklık: oda sıcaklığı, süre: 60 dakika, devir: 600 devir/dakikadır.

Çizelge 7.1 : Karbonatif çöktürme deneylerinde hazırlanan sentetik çözelti konsantrasyonları.

Sentetik Çözelti Kodu	Mangan Konsantrasyonu [ppm]	Demir Konsantrasyon [ppm]
Sentetik 1	17000	1700
Sentetik 2	20000	1900
Sentetik 3	10000	3800

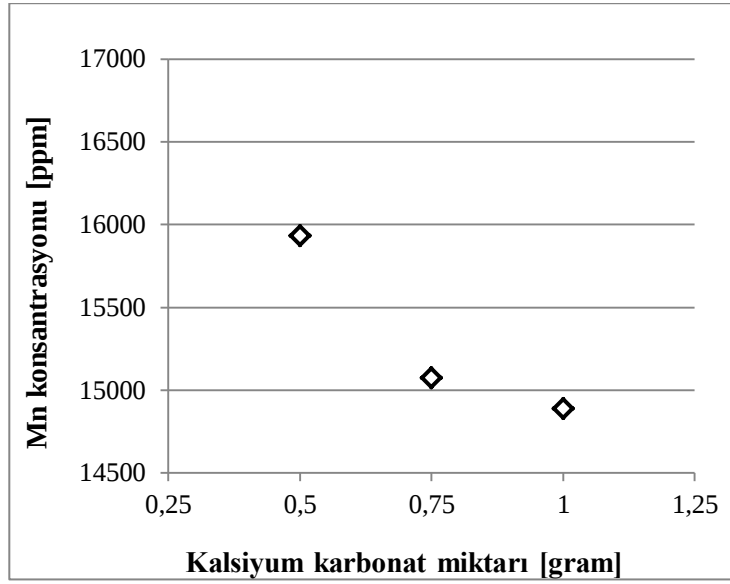
7.1.1 Kalsiyum karbonat ile yapılan deneyler

Çözeltiler hazırlandıktan **Denklem 6.2**’de hesaplanan stokiyometrik oranda kalsiyum karbonat hesaplanmıştır. Kullanılan miktarlar ise 0,50, 0,75 ve 1,00 gramdır. Çalışılan pH’lar ise; 1 ve 1,5’tur.

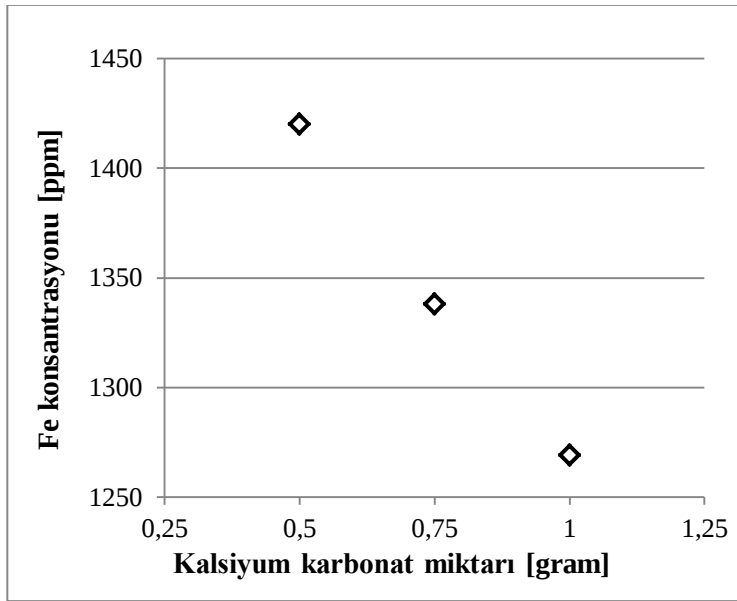
Sentetik 1 çözeltisini kullanarak, pH 1’de deneylere başlanmıştır. Çizelge 7.2, bu deneyin sonuçları verilmiştir. Grafik halleri de Şekil 7.1 ve 7.2 verilmiştir. Sentetik 2 çözeltisi kullanılarak pH 1,5’ta deneyler yapılmıştır.

Çizelge 7.2 : pH 1’de kalsiyum karbonat ile yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 700 ppm].

Çöktürücü Miktarı [gram]	Konsantrasyon [ppm]	
	Mn	Fe
0,50	15931	1420
0,75	15075	1338
1,00	14887	1269



Şekil 7.1 : pH 1’de kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].



Şekil 7.2 : pH 1’de kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 7000 ppm, Fe 1700 ppm].

Şekil 7.1 incelendiği zaman çöktürme sonrasında mangan kaybı çok fazla değildir. Artan çöktürücü miktarı ile mangan kaybı da artmaktadır. En fazla mangan kaybı %12,4 ile 1 gram kalsiyum karbonat kullanılarak olmuştur.

Şekil 7.2 incelendiği zamana ise demir çöktürme miktarları istenildiği miktarda değildir. Mangan de olduğu gibi artan çöktürücü miktarı ile çöken demir mikratı da artmaktadır. En fazla demir giderimi %25 ile 1 gram kalsiyum karbonat kullanılması

sonucunda elde edilmiştir. Bu demir giderme miktarı yeterli olmadığından dolayı pH 1,5 değerine geçilip, bu koşulda deney yapılmıştır.

Çizelge 7.3 : pH 1,5'ta kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].

Çöktürücü Miktarı [gram]	Konsantrasyon [ppm]	
	Mn	Fe
0,50	19113	1654
0,75	17275	1591
1,00	13679	1562

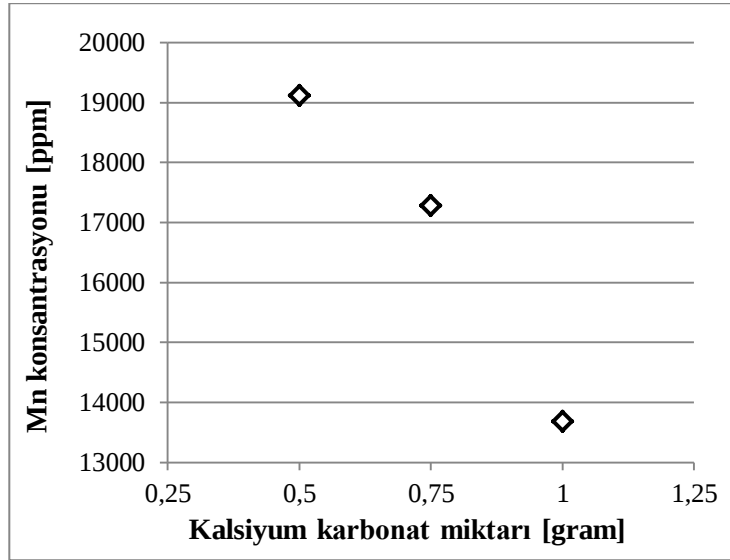
Şekil 7.3 ve 7.4 incelendiği zaman pH 1,5'ta yapılan çöktürmenin de yetersiz olduğu anlaşılmıştır. Şekil 7.3'te görülen trend pH 1'de de görülmüştür. Yani artan çöktürücü miktarı ile mangan kaybı da artmaktadır. En fazla mangan kaybı pH 1'de olduğu gibi 1,00 gram kalsiyum karbonat kullanılarak %31,6'dır. pH 1'e nazaran mangan kaybı çok daha fazla olmaktadır.

Şekil 7.4 incelendiği zaman demir giderilmesinin de artan çöktürücü miktarı ile arttığı görülmektedir. En fazla demir giderilmesi pH 1'de olduğu gibi 1 gram kalsiyum karbonat kullanılması ile olmuştur. En fazla demir giderilmesi %17,7'dir. Bu değer pH 1'de yaptırılan çöktürme, demir çöktürme miktarı %25 iken pH 1,5'a çıkıldığı zaman %17,7'ye düşmüştür. Bu değerler arasında çok fazla fark yoktur. Ama pH 1'de giderilen demir miktarı daha fazladır.

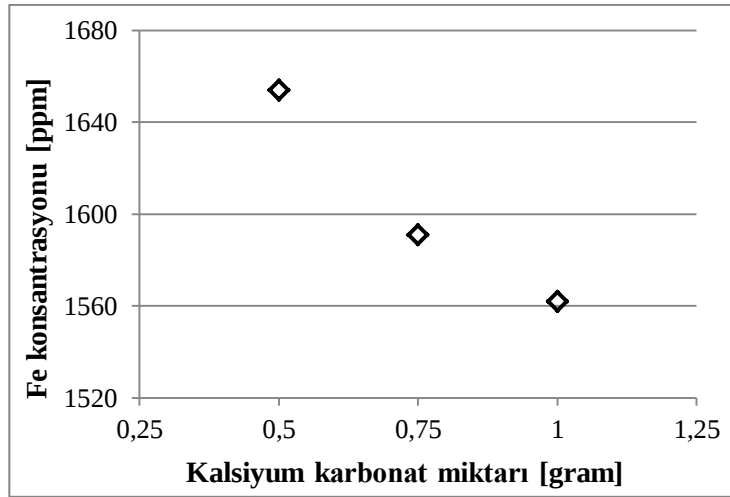
Bu deneylerin yanınada çeşitli başka deneylerde yapılmıştır. Bu deneyler sonucundada istenilen verim alınmamıştır.

Yapılan deneyler sonucunda pH 1'in pH 1,5'tan daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni ise demir giderilmesinin daha fazla olması ve mangan kaybının daha az olmasıdır. Ama bunlara rağmen kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürmeden istenilen verim alınamamıştır. Bu sonuçlardan sonra sodyum karbonat ile deneylere devam edilmiştir.

Bu çözeltinin elektrolizde kullanılamamasının nedeni ise; mangan elektrolizi % 60-70 akım verimi ile yapılmaktadır. Bu yüzden elektrolize yollanan çözeltide empürite miktarı çok düşük olmalıdır. Yüksek olursa akım randumanı iyice düşecektir. Buda prosesin ekonomik olmamasına neden olacaktır.



Şekil 7.3 : pH 1,5'ta kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].



Şekil 7.4 : pH 1,5'ta kalsiyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].

7.1.2 Sodyum karbonat ile yapılan deneyler

Sentetik çözeltiler hazırlandıktan sonra, Denklem 6.1'de hesaplanan stokiometrik oranda sodyum karbonatlar hazırlanmıştır. Kullanılan miktarlar ise 0,50, 0,75 ve 1 gramdır. Çalışılan pH'lar ise; 1, 1,5 ve 2'dir.

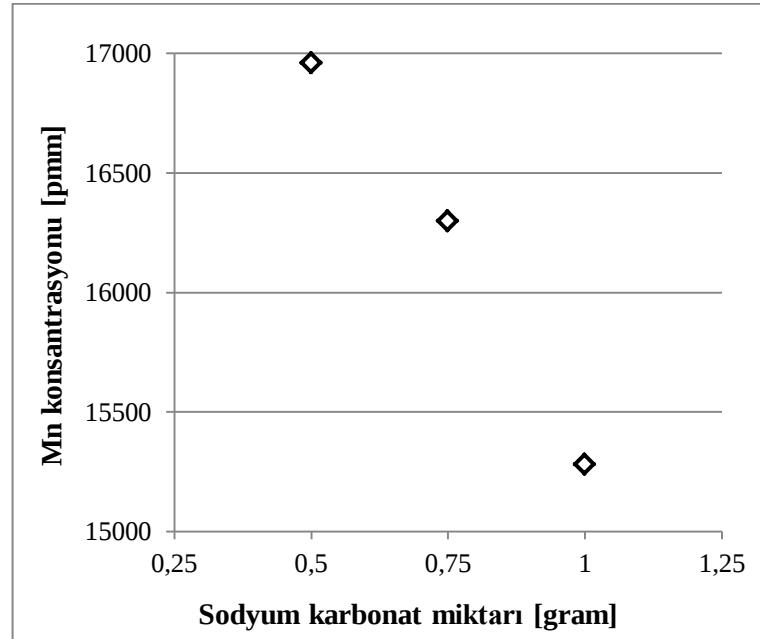
Sentetik 1 çözeltisi kullanılarak, pH 1'de deneylere başlanmıştır. Sentetik 2 çözeltisi kullanılarak da pH 1,5'da deneyler yapılmıştır. Sentetik 3 çözeltisi kullanılarak da pH 2'deki deneyler yapılmıştır. Çizelge 7.4'de ise pH 1'de sodyum karbonat ile yapılan deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7.4 : pH 1’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı,60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].

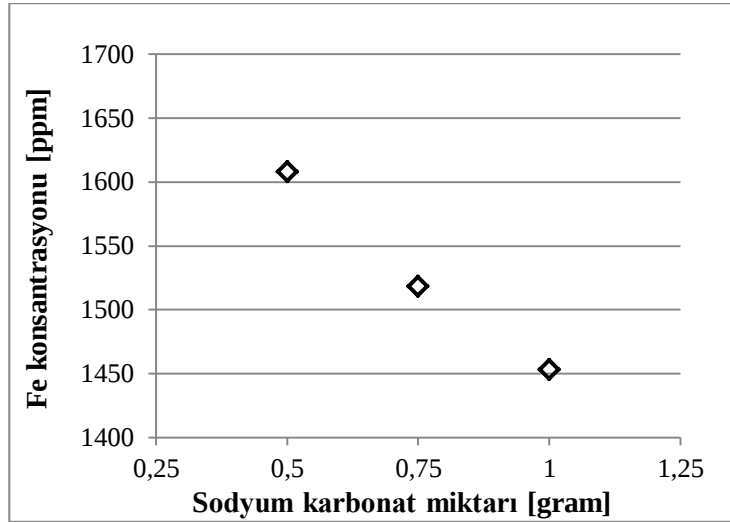
Çöktürücü Miktarı [gram]	Konsantrasyon [ppm]	
	Mn	Fe
0,50	16362	1608
0,75	16300	1519
1,00	15281	1453

Şekil 7.5 incelendiği zaman pH 1’de yapılan çöktürme sonucunda çözeltide mangan kaybı çok fazla değildir. Kullanılan çöktürücü miktarı arttıkça, çöken mangan miktarı da artmaktadır. Sadece mangan sonuçları göz önüne alındığında 0,50 gram sodyum karbonat kullanılması ile en az miktarda mangan çöktürülmesi sağlanabilir. Böylece mangan kaybının azaltılması ile ekonomikliği arttırmaktadır. En fazla mangan kaybı 1,00 gram sodyum karbonat kullanılması ile %10’dur.

Şekil 7.6 incelendiği zaman ise aynı manganda olduğu gibi pH 1 ‘de artan sodyum karbonat miktarı ile çöken demir miktarı artmaktadır. Sonuçlar irdelendiğinde bu koşullarda çöken demir miktarı elektroliz işlemi için yetersizdir. En fazla demirin çökmesi 1,00 gram sodyum karbonat ile %14,5 olmuştur. Bu yüzden pH 1’de yapılan çöktürme işlemi tercih edilmez.



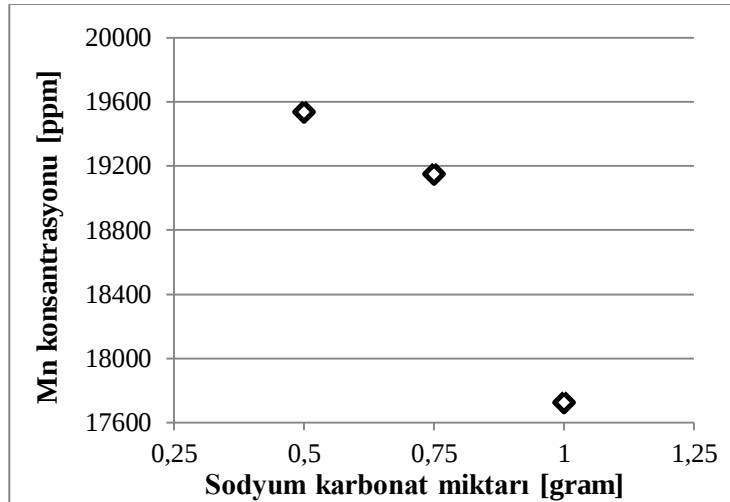
Şekil 7.5 : pH 1’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].



Şekil 7.6 : pH 1’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].

Çizelge 7.5 : pH 1,5’ta sodyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].

Çöktürücü Miktarı [gram]	Konsantrasyon [ppm]	
	Mn	Fe
0,50	19537	1586
0,75	19150	1560
1,00	17725	1390

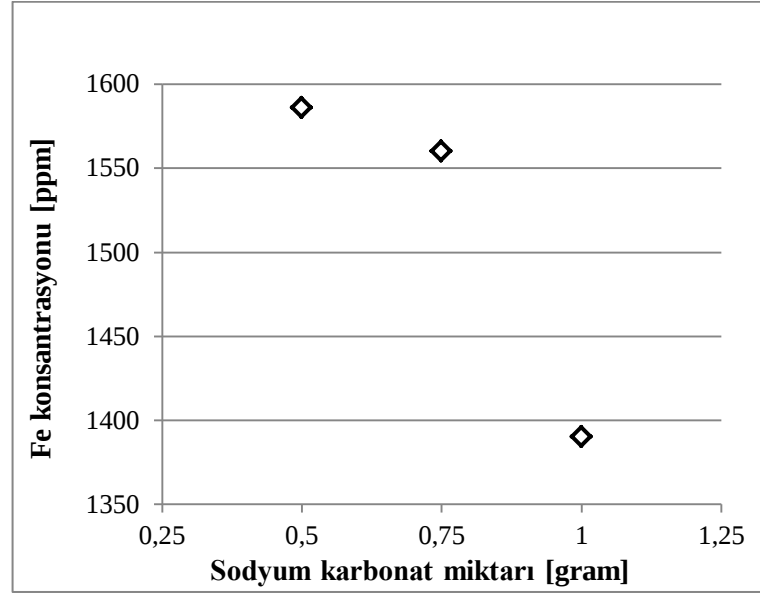


Şekil 7.7 : pH 1,5’ta sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltide mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm, Fe 1900 ppm].

Çizelge 7.5’te pH 1,5’ta yapılan deneyin sonuçları verilmiştir. Şekil 7.7 incelendiği zaman diğer deneylerde görüldüğü gibi artan çöktürücü miktarı ile mangan kaybı

artmaktadır. En fazla mangan kaybı 1 gram ile %11,3'tür. Bu mangan kaybı, pH 1 de yapılan deney sonuçlarına çok yakın bir değerdir.

Diğer deneylerde olduğu gibi aynı trend burada da vardır. Artan çöktürücü miktarı ile demir giderilmesi artmaktadır Şekil 7.8. En fazla demir kaybı 1,00 gram çöktürücü ile %26,8'dir. Bu değer, pH 1'deki demir giderilmesi oranından daha fazladır. Mangan ve demir değerleri karşılaştırıldığı zaman pH 1,5 deney koşulunun pH 1'den daha iyi olduğu anlaşılmaktadır



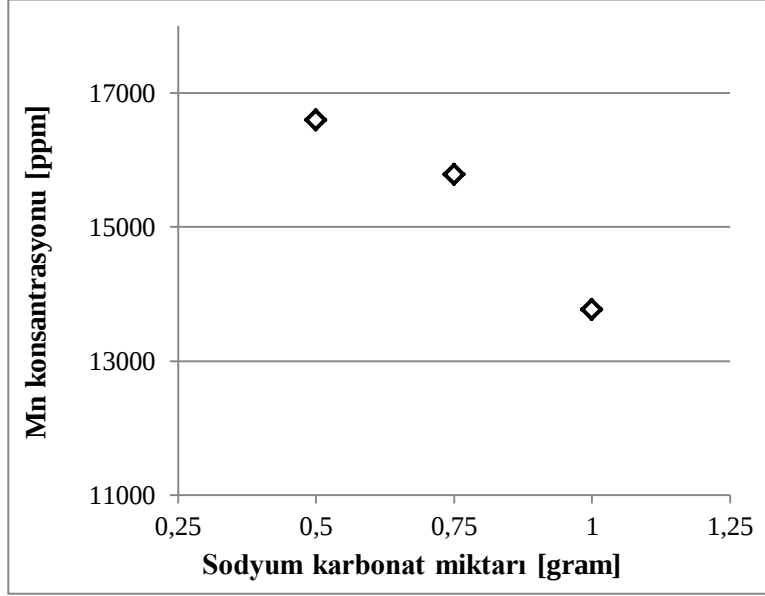
Şekil 7.8 : pH 1,5'te sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 20000 ppm Fe, 1900 ppm].

Çizelge 7.6 : pH 2'de sodyum karbonat ile yapılan çöktürmenin sonuçları [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm Fe 1700 ppm].

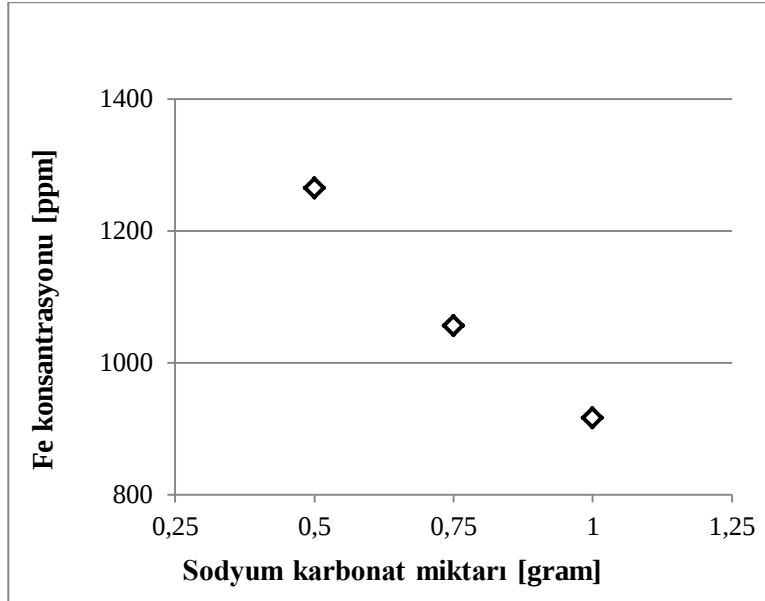
Çöktürücü Miktarı [gram]	Konsantrasyon [ppm]	
	Mn	Fe
0,50	16600	1256
0,75	15787	1056
1,00	13768	916

Çizelge 7.6'da pH 2'de yapılan deneyin sonuçları verilmiştir. Şekil 7.9 incelendiği zaman diğer deneylerde olduğu gibi bir trend görülmüştür. En fazla mangan kaybı 1,00 gram çöktürücü kullanılması ile %19'dur . pH 1 ve 1,5'ta sonuçlar irdelenirse, mangan kaybı daha fazladır. Fazladır fakat demir giderme oranları karşılaştırıldığı zaman bu kayıp göz ardı edilebilir.

Şekil 7.10 incelendiği zaman yine çöktürücü miktarı arttıkça giderilen demir miktarı artmaktadır. En fazla demir giderilmesi 1,00 gram çöktürücü kullanılması ile %46,1'dır. pH 1,5'da demir giderme miktarı %26,8 iken pH 2'ye çıktığı zaman bu değer %46 olmaktadır. Bu sebepten ve kabul edilebilir mangan kaybı nedeni ile sodyum karbonat deneyleri pH 2 tercih edilmelidir. Bu deneylerden sonra pH 2'de 240 dakika boyunca deney yapılmıştır



Şekil 7.9 : pH 2'de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltide mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].

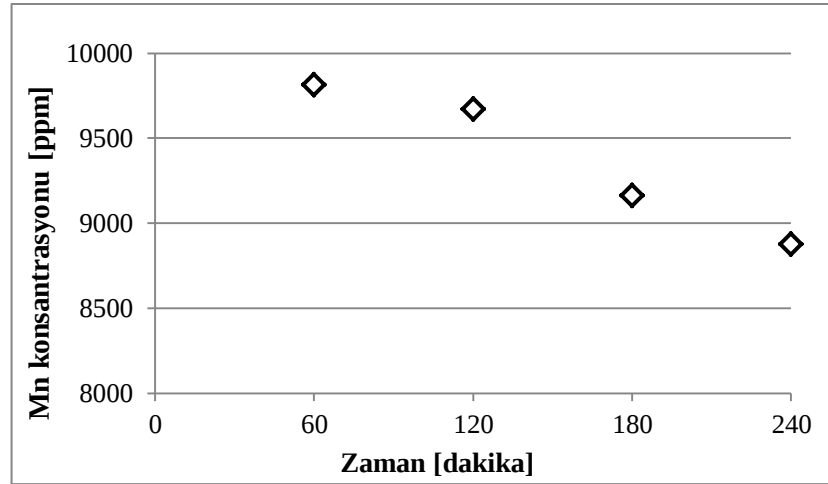


Şekil 7.10 : pH 2'de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 60 dakika, 600 devir/dakika. Mn 17000 ppm, Fe 1700 ppm].

Çizelge 7.7 : pH 2’de 0,50 gram sodyum karbonat ile 240 dakika yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

Çöktürücü Miktarı [gram]	Süre [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
0,50	30	10168	3176
	60	9816	2940
	120	9672	2736
	180	9164	2730
	240	8876	2184

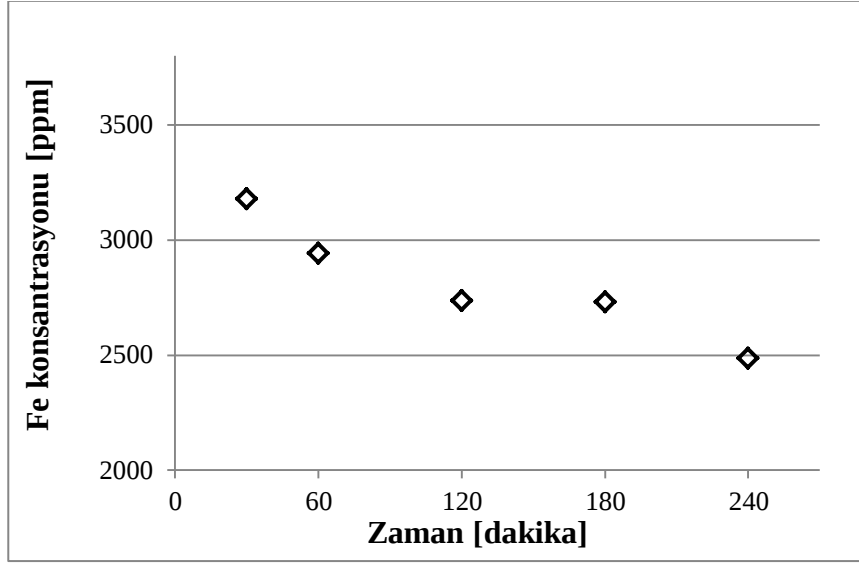
Çizelge 7.7’de deney sonucu verilmiştir. Buradan görülebileceği gibi artan zamanla mangan ve demirin çökme miktarları artmaktadır. Şekil 7.12 incelendiği zaman demirin çökmesinde 120 ve 180 dakika arasında çok fazla fark yoktur. 240’ıncı dakikada ise fark yüzde %42,5’tir. Mangan çökme miktarı ise 11,24’tür. Bu grafik incelendiği zaman, deney süresinin 240 dakika olması daha iyi sonuç verecektir. Çizelge 7.8 ve 7.9’da pH 2’de 0,75 ve 1,00 gram sodyum karbonat ile yapılan deney sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.11 : pH 2’de 0,50 gram sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltideki mangan konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

Çizelge 7.7, 7.8 ve 7.9 incelendiği zaman artan çöktürücü miktarı ile 120 dakikaya kadar mangan ve demir miktarlarında pek fazla değişim yoktur. Mangan konsantrasyonları incelendiği zaman ise artan çöktürücü miktarı ile çöken mangan miktarı artmaktadır. 120 ile 180 dakika değerleri birbirine yakındır. Çöken demir miktarını arttırmak isteniyorsa, deney süresi 240 dakikaya çıkarılmalıdır. Ama bunun

yanında 0,50 gram yani tam stokiyometrik ihtiyacta çöktürücü kullanılmalıdır. 240 dakika deney sonuçları 60 dakikadan daha iyi de olsa yine de mangan çözeltilerini saflaştırmak için yetersizdir.



Şekil 7.12 : pH 2’de sodyum karbonat ile yapılan çöktürme sonucunda, çözeltide demir konsantrasyonu [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

Çizelge 7.8 : pH 2’de 0,75 gram sodyum karbonat ile 240 dakika yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

Çöktürücü Miktarı [gram]	Süre [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
0,75	30	8860	2604
	60	8800	2496
	120	8016	2360
	180	7463	2248
	240	7156	2168

Çizelge 7.9 : pH 2’de 1,00 gram sodyum karbonat ile 240 dakika yapılan deneyin sonuçları [oda sıcaklığı, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

Çöktürücü Miktarı [gram]	Süre [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
1,00	30	8888	2864
	60	8404	2644
	120	8404	2480
	180	7788	2296
	240	6892	2100

Bütün bu sonuçlara bakılarak anlaşılmıştır ki; karbonatif çöktürme tek başına mangan liç çözeltilerinin saflaştırılmasında yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden karbonatif çöktürme tek başına mangan liç çözeltilerinin saflaştırılmasında kullanılmaz, ancak başka bir prosesin öncesinde safsızlıkların konsantrasyonlarının azaltılması için kullanılabilir.

7.2 Oksidatif Çöktürme Deney Sonuçları ve İrdelenmesi

İlk etapta sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik çözelti miktarları çizelge 7.10’de verildiği gibidir.

Oksidatif çöktürme yapılırken sabit olan deney koşulları ise; 600 devir/dakika.

Çizelge 7.10 : Oksidatif çöktürme deneylerinde hazırlanan sentetik çözelti konsantrasyonları.

Sentetik Çözelti Kodu	Mangan Kon. [ppm]	Demir Kon. [ppm]
Sentetik 3	10000	3800
Sentetik 4	9000	1800
Sentetik 5	4800	900

Oksidatif çöktürmede kullanılan çöktürücüler hidrojen peroksit, oksijen ve havadır. Deneylerde pH, sıcaklık ve çöktürücü konsantrasyonu incelenmiştir.

7.2.1 Hidrojen peroksit ile yapılan oksidatif çöktürme deneyleri

İncelenen parametreler

- Deney süresinin belirlenmesi
- Kullanılan çöktürücü konsantrasyonunun belirlenmesi
- pH belirlenmesi
- Sıcaklık belirlenmesi

7.2.1.1 Optimum deney süresi ve çöktürücü konsantrasyonu deneyleri

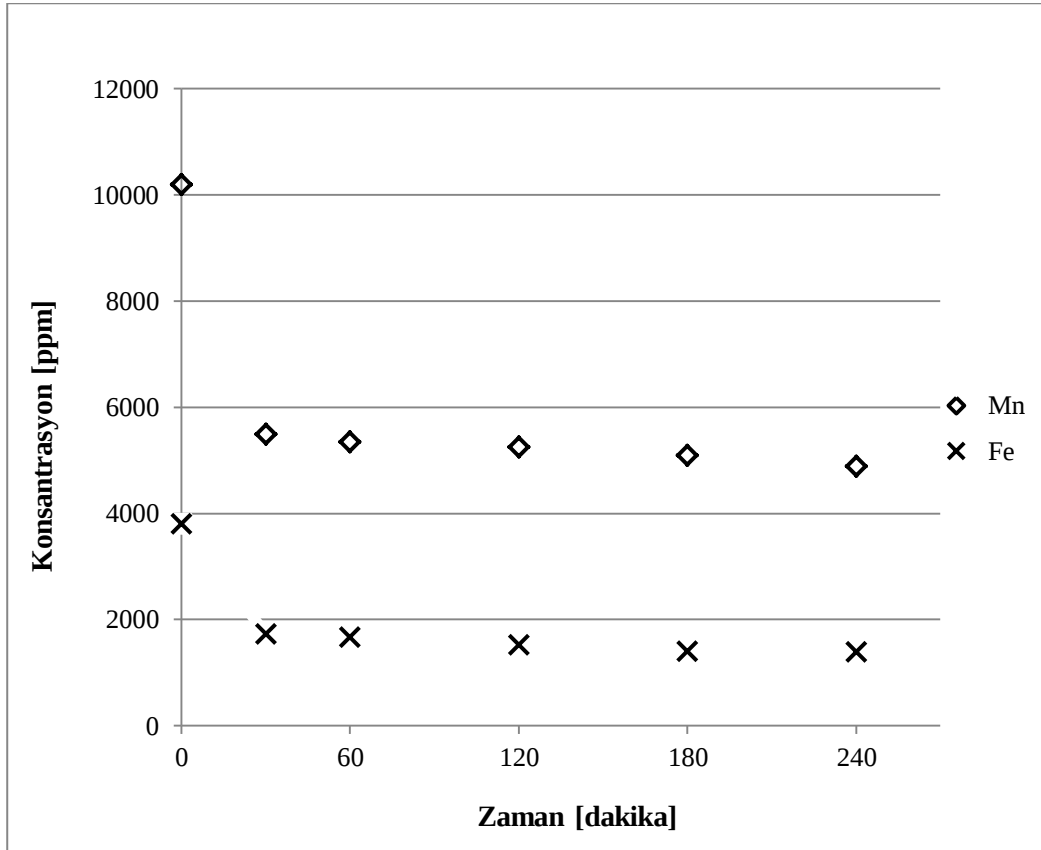
Sentetik 3 çözeltisinden çalışmalar yapılmıştır. Deney süresi 240 dakikadır. 30, 60 120, 180 ve 240 dakikada numuneler çekilip, analize yollanmıştır. Deney sıcaklığı, oda sıcaklığındadır. Deney için seçilen pH 2’dir. Çöktürücü olarakta %2’lik ve %5’lik hidrojen peroksit çözeltisi hazırlanmıştır (100 ml). Deney sonuçları Çizelge 7.11 ve 7.12’de verilmiştir.

Çizelge 7.11 : %2'lik H₂O₂, 240 dakika deney sonuçları [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

Çöktürücü Konsantrasyonu	Süre [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
%2'lik H ₂ O ₂	30	5490	1726
	60	5350	1662
	120	5245	1524
	180	5090	1400
	240	4885	1387

Çizelge 7.12 : %5'lik H₂O₂, 240 dakika deney sonuçları [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

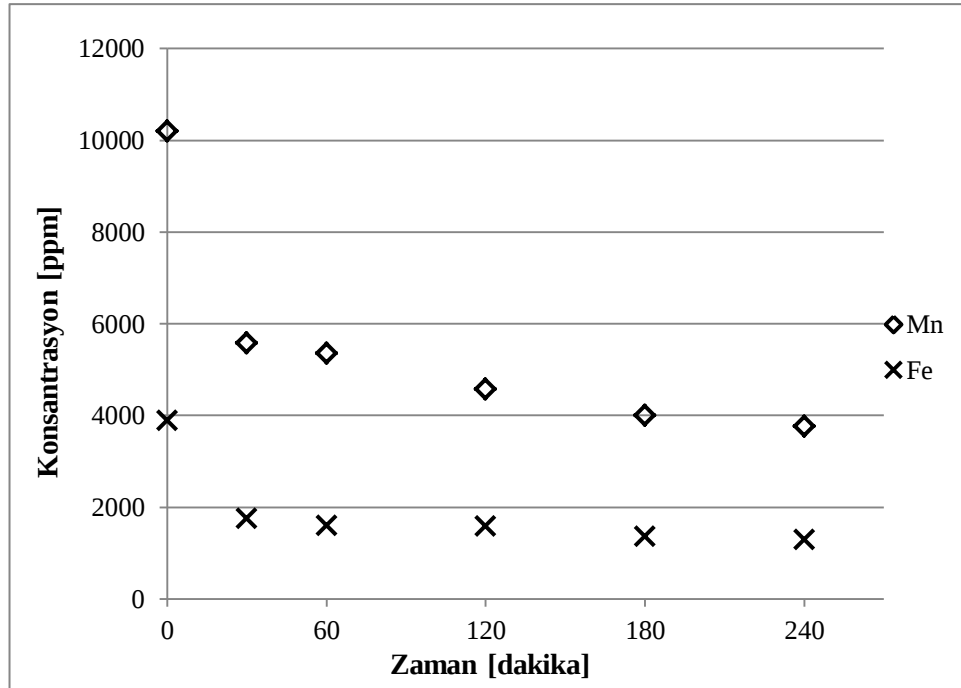
Çöktürücü Konsantrasyonu	Süre [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
%5'lik H ₂ O ₂	30	5585	1758
	60	5365	1601
	120	4575	1594
	180	4005	1373
	240	3765	1235



Şekil 7.13 : %2'lik H₂O₂ deney sonuç grafiği [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

Çizelge 7.11 ve çizelge 7.12 incelendiğinde, zaman ilerledikçe çözeltideki mangan ve demir konsantrasyonu azalmaktadır. %5'lik H_2O_2 deney sonuçları incelendiği zaman; mangan miktarında da aynı değişim söz konusudur. Bunun yanında mangan konsantrasyonundaki azalma çok fazla olduğu için ekonomik yönden kötüdür. %5 hidrojen peroksit ile yapılan deneylerde mangan daha fazla giderildiği için tercih edilmez. Bunun yanında demir konsantrasyonu sonuçları ise; %2'lik ve %5'lik deney sonuçlarında demir miktarlarındaki değişim aynı trendlerdedir ve çok fazla farkları yoktur. Bu sebepten dolayı %2'lik hidrojen peroksit ile deneylere devam edilmiştir.

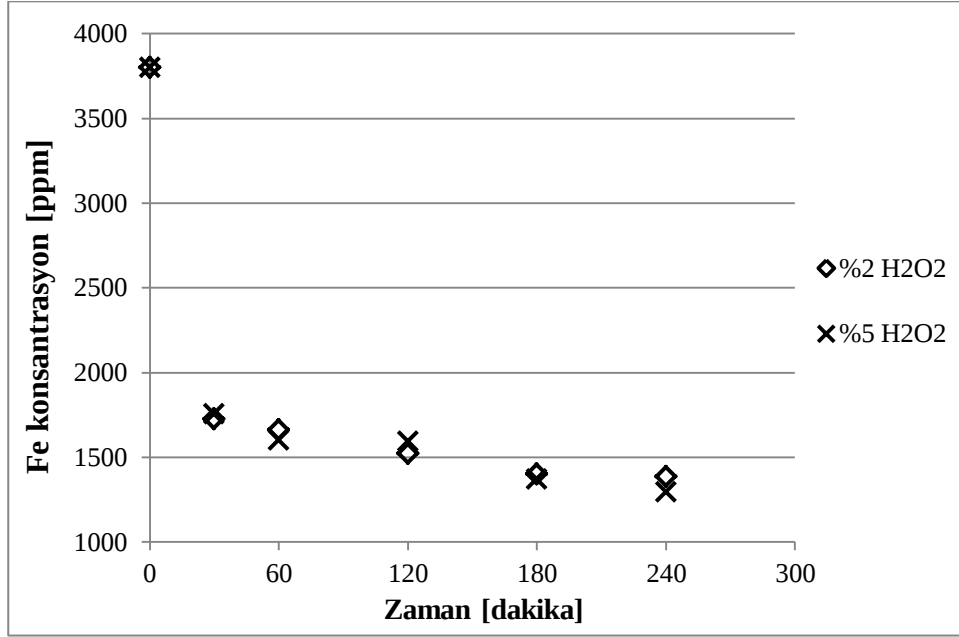
Şekil 7.16 irdelendiği zaman mangan konsantrasyonunun birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında 120 dakika sonrasında %5 H_2O_2 kullanımı ile çöken mangan miktarı daha fazladır. Şekil 7.15 irdelendiği zaman deneyin en başından, sonuna demir konsantrasyonunda değişim birbirine çok yakındır. 180 ve 240. dakikalarda demir miktarları birbirlerine çok yakındır. Bu yüzden ve ekonomik nedenlerden dolayı (manganın %5 H_2O_2 kullanımı ile daha fazla çökmesinden dolayı); deney süresi, 180 dakika olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni ise Şekil 7.15 incelendiği zaman 240 ve 180. dakikalar arasında çok fark yoktur. Endüstriyel olarak düşünüldüğünde, aradaki bu bir saatlik fark çok önemlidir. Ekonomik sebeplerden dolayı, 180 dakika olarak belirlenir.



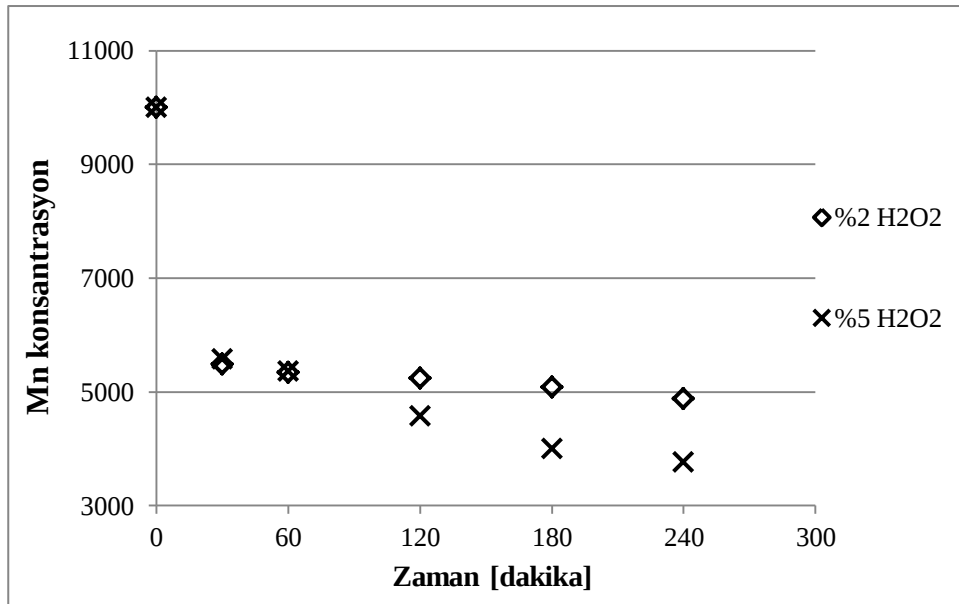
Şekil 7.14 : % 5'lik H_2O_2 deney sonuç grafiği [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

7.2.1.2 Optimum pH deneyleri

Deney süresi 180 dakika ve çöktürücü konsantrasyon miktarı %2 H_2O_2 olarak belirlendikten sonra pH deneylerine geçilmiştir. Deneylerde çalışılan pH ise 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5 ve 6'tır. Çizelge 7.13'te ise pH deneylerinin sonuçları verilmiştir. Deneyler sonunda, çözeltinin pH'ı 2,50, 2,70 arasındadır.



Şekil 7.15 : %2 ve %5'lik H_2O_2 deney sonuçları demirin karşılaştırılması [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

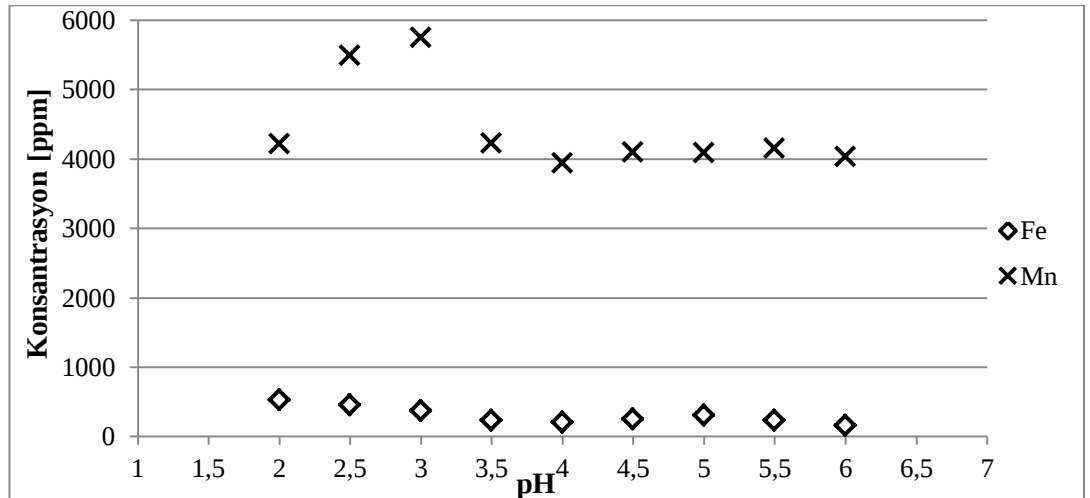


Şekil 7.16 : %2 ve %5'lik H_2O_2 deney sonuçlarının manganın karşılaştırılması [oda sıcaklığı, pH 2, 600 devir/dakika. Mn 10000 ppm, Fe 3800 ppm].

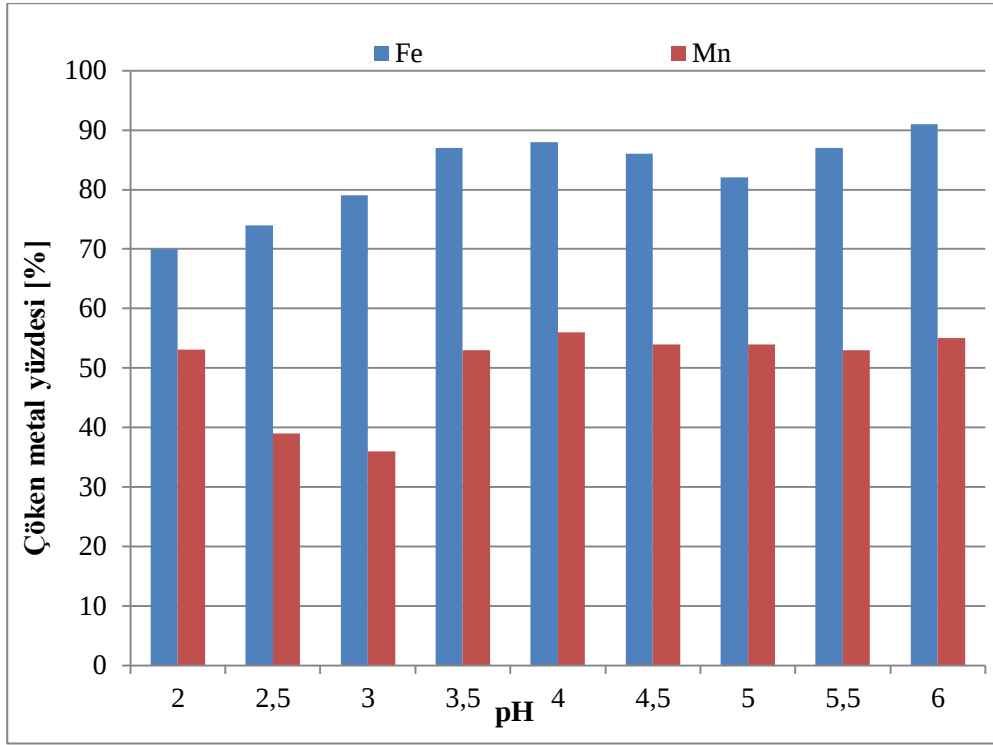
Çizelge 7.13, şekil 7.17 ve 7.18 incelendiği zaman; pH 3,5 ve üstünde mangan çökme yüzdesi %55 civarında kalmaktadır. Demir çökme miktarı %87 civarındadır. pH arttıkça mangan ve demirin çökmesinde çok fazla değişim olmamaktadır. pH 3,5 ve üstünde mangan kaybı çok fazladır. pH 3 incelendiği zaman demir çöktürme yüzdesi %78 ve manganın çökme yüzdesi %42'dir. Bu değerler incelendiğinde pH 3 kullanılması doğrudur. Eğer demir miktarı çok yüksek ise; demirin çökme değeri az gelmektedir. pH 6 da ise demirin çökme miktarı %91 ve manganın ise %55'tir. Mangan kaybı bu değerde yüksek olmasına rağmen, elektroliz işleminde demir istenmediğinden dolayı pH 6'da işlem yapılmalıdır. Yine de yüksek pH'da çalışılması ekonomik yönden sakıncalı olmaktadır. Çünkü cevherdeki manganın %55'i giderilmektedir. Çöken mangan MnO/Mn₂O₃ olarak çökmektedir.

Çizelge 7.13 : pH deney sonuçları [oda sıcaklığı, 180 dakika, % 2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 9000 ppm, Fe 1800 ppm].

Çöktürücü Konsantrasyonu	pH	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
%2'lik H ₂ O ₂	2	4217	533
	2,5	5490	460
	3	5748	374
	3,5	4227	234
	4	3943	205
	4,5	4096	250
	5	4090	309
	5,5	4150	231
	6	4030	156



Şekil 7.17 : pH deney sonuç grafiği [oda sıcaklığı, 180 dakika, % 2 H₂O₂ 600 devir/dakika. Mn 9000 ppm, Fe 1800 ppm].



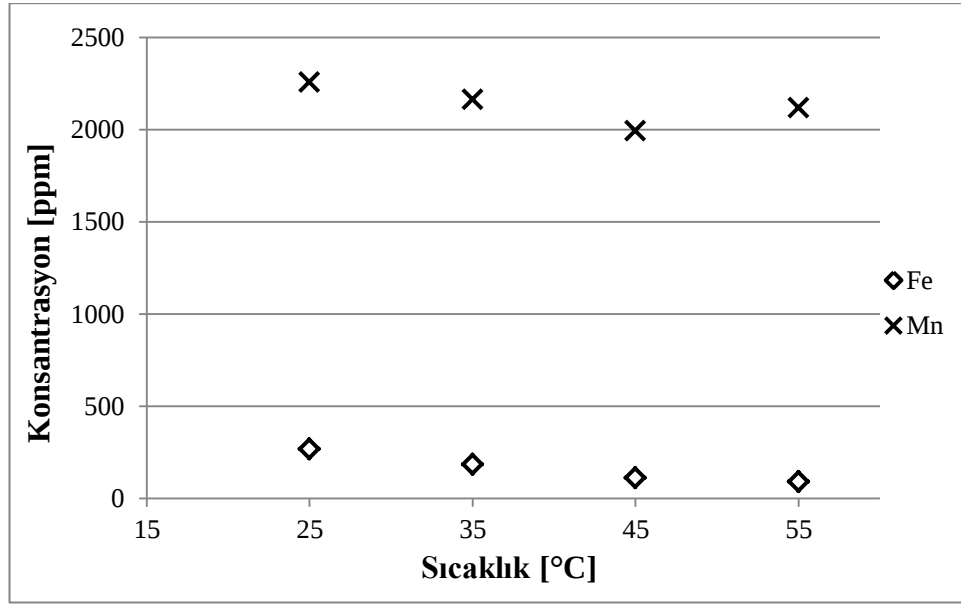
Şekil 7.18 : pH deney sonuçları çöktürme yüzdeleri [oda sıcaklığı, 180 dakika, % 2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 9000 ppm, Fe 1800 ppm].

7.2.1.2 Optimum sıcaklık deneyleri

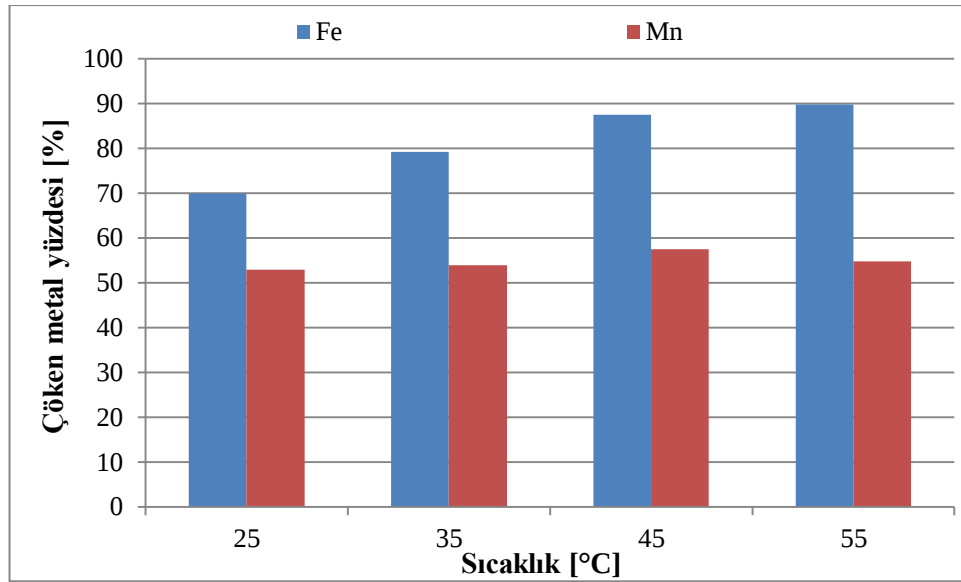
pH deneylerinden sonra sıcaklık deneylerine geçilmiştir. Burada kullanılan çözelti, sentetik 5 çözeltisidir. Deneylerde sabit olan parametreler; deney süresi; 180 dakika, deney devri; 600 devir/dakikadır ve çöktürücü konsantrasyonu; %2 H₂O₂ (100ml)'dir. Çalışılan pH'lar ise; 2, 3, 4, 5, 6'dır. Çizelge 7.14'te pH 2'de yapılan deneylerin sonuçları yapılmıştır. İncelenen sıcaklık parametreleri ise; 25, 35, 45, 55 °C'dir. Bütün pH'larda, tüm sıcaklıklar için deneyleri yapılmıştır. Deneylerde cam beherin ağzı kapatılarak buharlaşma engellenmiştir. Çözelti miktarı takip edilerek buharlaşan su yerine saf su ilavesi yapılmıştır.

Çizelge 7.14 : pH 2'de yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 2, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm]

Çalışılan pH 2			
Çöktürücü Konsantrasyonu	Sıcaklık[°C]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
%2'lik H ₂ O ₂	Oda sıc.	2256	270
	35	2165	186
	45	1994	112
	55	2120	91



Şekil 7.19 : pH 2’de yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 2, 180 dakika, % 2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].



Şekil 7.20 : pH 2’de yapılan sıcaklık deney sonuçların çöktürme yüzdeleri [pH 2, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

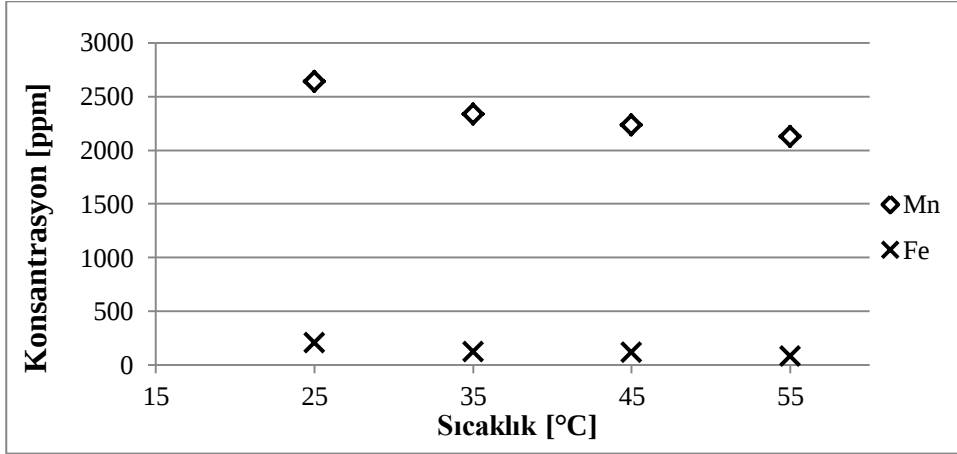
Çizelge 7.14 ve Şekil 7.19 ve 7.20 irdelendiği zaman, sıcaklık arttıkça çöken demir miktarı da artmaktadır. Bunun yanında ise çöken mangan miktarı %55 civarındadır. Manganın yarısı çökütülerek kaybedildiğinden dolayı, ekonomik yönden sıkıntı yaratmaktadır. Bunun yanında ise demirin yüzde %90’ı giderilmiştir. Bu sonuç elektrolize gidecek çözelti için iyi bir veridir.

Çizelge 7.15, Şekil 7.21 ve 22 incelendiği zaman pH’2 de olduğu gibi %55 civarında mangan kaybı söz konusudur. Demirin çökme miktarı da sıcaklık 55°C çıktığı zaman

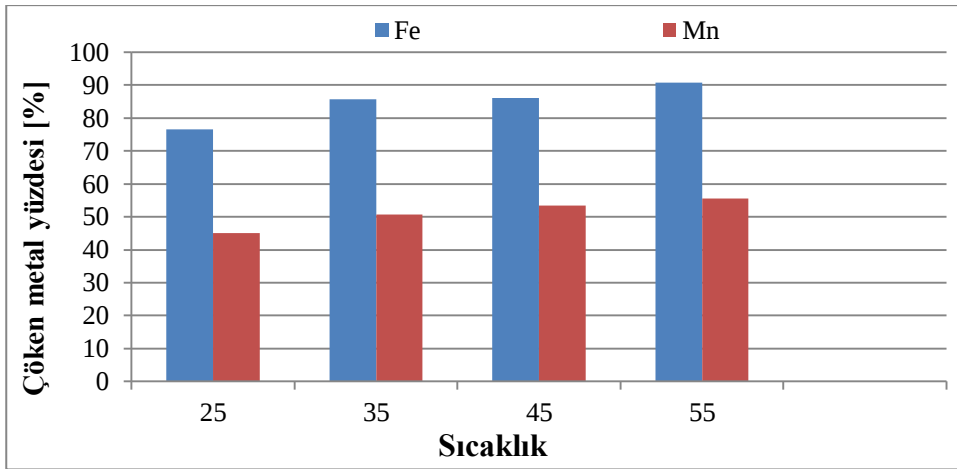
demirin çökme miktarı %91 civarındadır. Oda sıcaklığında ise manganın çökme miktarı %45'lerde kalmaktadır. Deney sonuçları incelendiğinde oda sıcaklığında pH 3'teki koşullar, manganın kaybı daha az olmasından dolayı ekonomik yönden daha iyidir. Bu sebeplerden ötürü bu koşullar tercih edilmelidir.

Çizelge 7.15 : pH 3'de yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 3, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çalışılan pH 3			
Çöktürücü Konsantrasyonu	Sıcaklık[°C]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
%2'lik H ₂ O ₂	Oda sıc.	2640	211
	35	2365	128
	45	2236	124
	55	2128	83



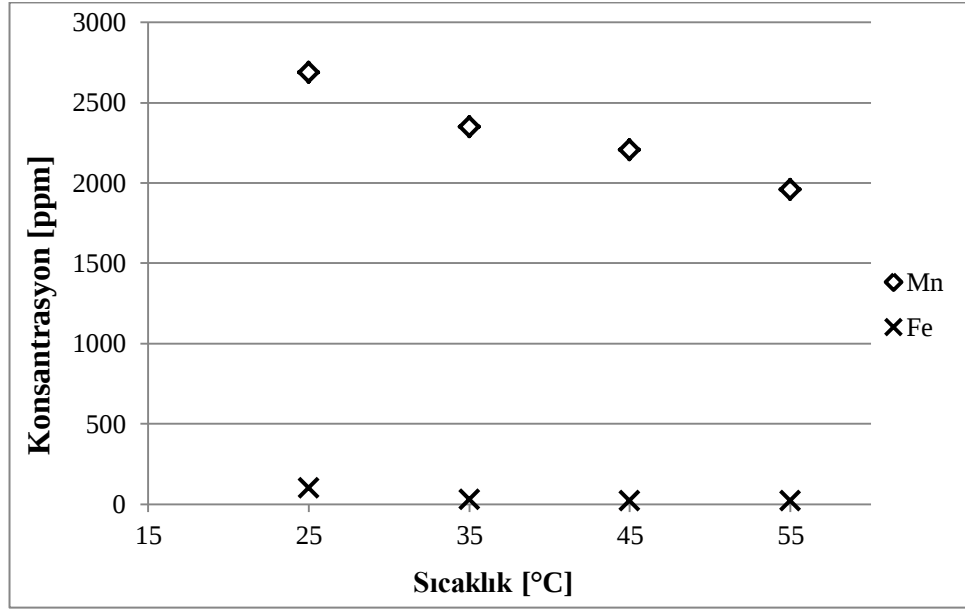
Şekil 7.21 : pH 3'de yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 3, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].



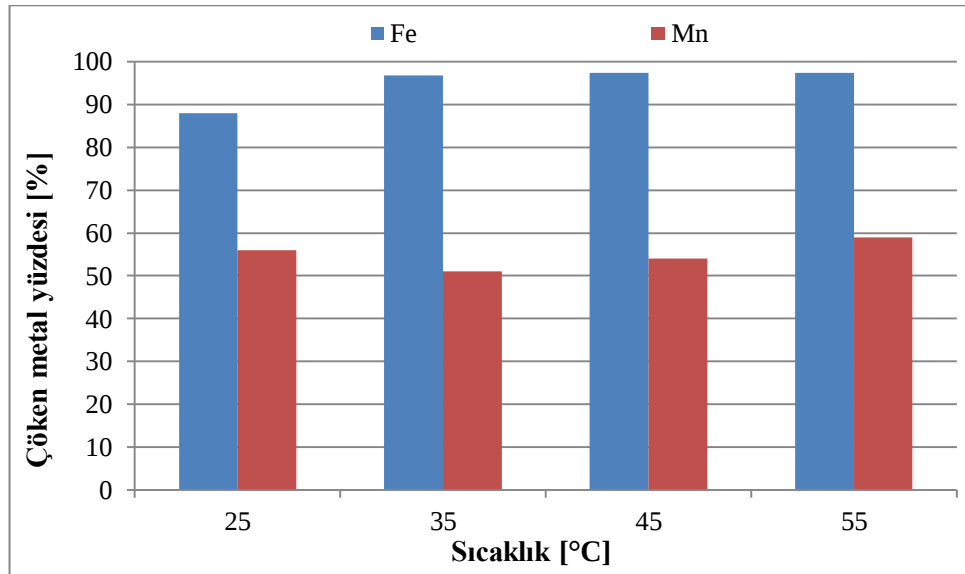
Şekil 7.22 : pH 3'de yapılan sıcaklık deney sonuçlarının çöktürme yüzdeleri [pH 3, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çizelge 7.16 : pH 4’de yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 4, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çalışılan pH 4			
Çöktürücü Konsantrasyonu	Sıcaklık [°C]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
%2’lik H ₂ O ₂	Oda sıc.	2688	102
	35	2352	29
	45	2208	24
	55	1958	24



Şekil 7.23 : pH 4’de yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 4, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].



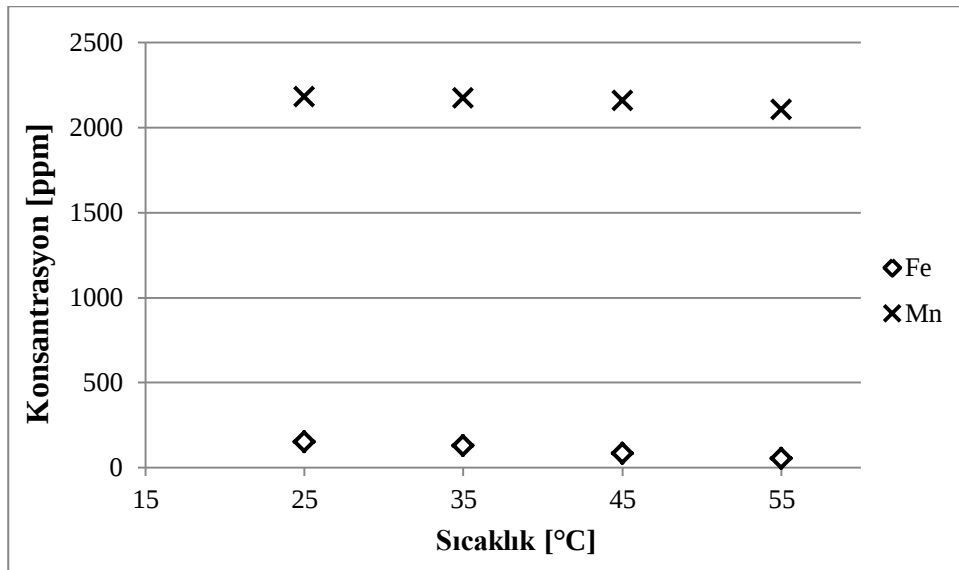
Şekil 7.24 : pH 4’de yapılan sıcaklık deney sonuçların çöktürme yüzdeleri [pH 4, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çizelge 7.16, Şekil 7.23 ve 24 incelendiği zaman mangan çökme miktarı %50 bandında kalmaktadır. Sıcaklık arttıkça demir çökme miktarı artmaktadır. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldığı zaman demir çökme miktarı %97 miktarlarına çıkmaktadır. 45 ve 55°C demir çökme miktarı %87 miktarında kalmaktadır. Mangan çökme miktarı ise %54'ten %59'a çıkmaktadır. Bu iki sıcaklıktan birisi seçilmesi gerekirse pH 3'te 55°C'de işlem yapılmalıdır. Mangan kaybı %59 miktarlarında olmasına rağmen demir çökme miktarı %97'lerdedir.

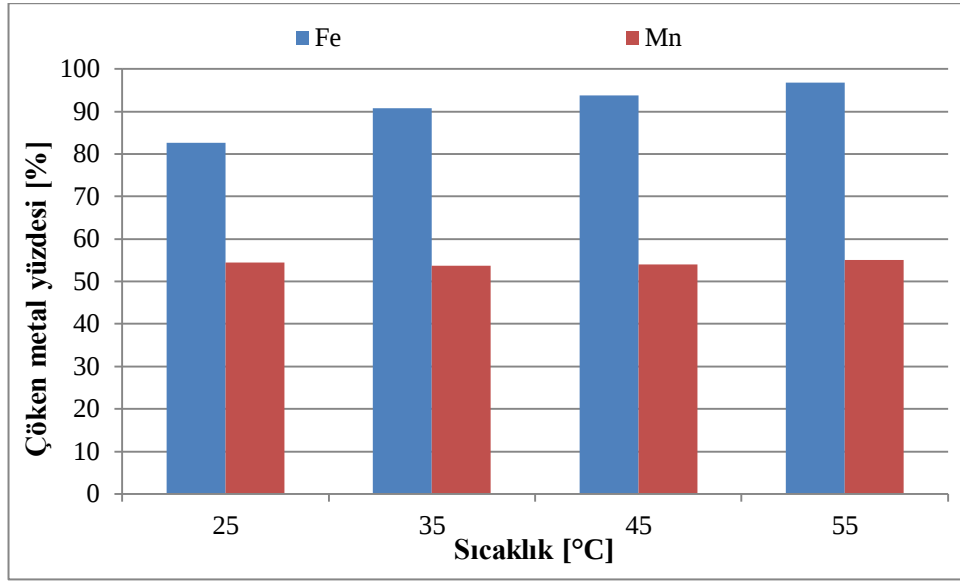
Çizelge 7.17 : pH 5'te yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 5, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 devir/dakika. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çalışılan pH 5			
Çöktürücü Konsantrasyonu	Sıcaklık[°C]	Konsantrasyon (ppm)	
		Mn	Fe
%2'lik H ₂ O ₂	Oda sıc.	2181	153
	35	2175	130
	45	2160	82
	55	2107	55

Çizelge 7.17, Şekil 7.24 ve 25 incelendiği zaman; pH 5'te yapılan deneylerde yapılan deneyler de diğer pH sonuçlarıyla aynı trendedir. Sıcaklık arttıkça çöken demir miktarı da artmaktadır. Mangan çökme miktarları ise %53 - %55 civarında kalmaktadır. 55°C sıcaklıkta demirin %96,8'i çökmüştür. Bu sonuç elektrolize gönderilecek çözelti için iyi bir sonuçtur.



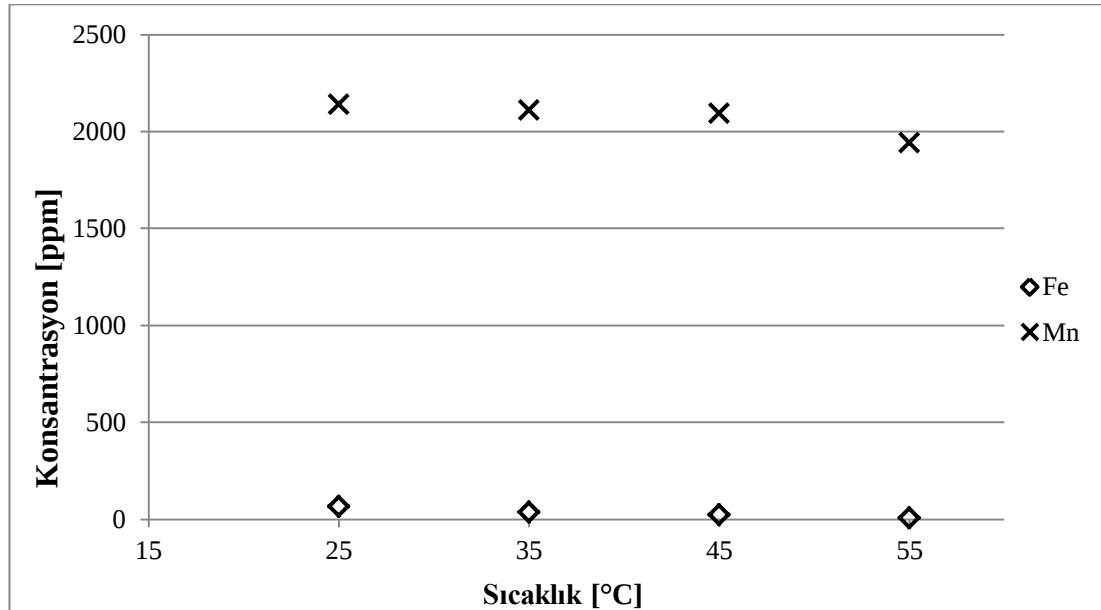
Şekil 7.25 : pH 5'te yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 5, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].



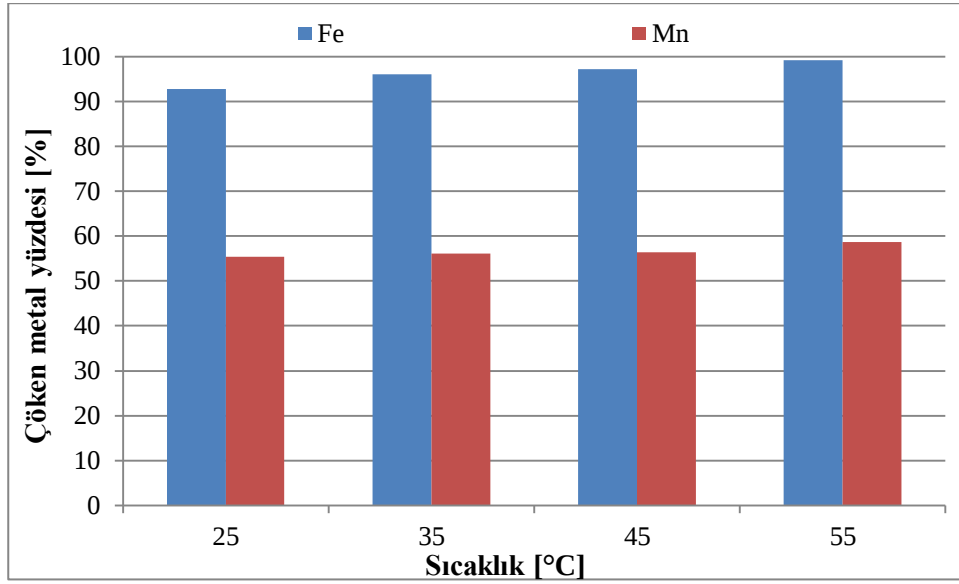
Şekil 7.26 : pH 5'te yapılan sıcaklık deney sonuçlarının çöktürme yüzdeleri [pH 5, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çizelge 7.18 : pH 6'da yapılan sıcaklık deney sonuçları [pH 6, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 dakika/devir Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çalışılan pH 6			
Çöktürücü Konsantrasyonu	Sıcaklık[°C]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
%2'lik H ₂ O ₂	Oda sıc.	2140	64
	35	2107	35
	45	2092	21
	55	1940	7



Şekil 7.27 : pH 6'da yapılan sıcaklık deney sonuçları grafiği [pH 6, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].



Şekil 7.28 : pH 6'da yapılan sıcaklık deney sonuçlarının çöktürme yüzdeleri [pH 6, 180 dakika, %2 H₂O₂, 600 dakika/devir. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

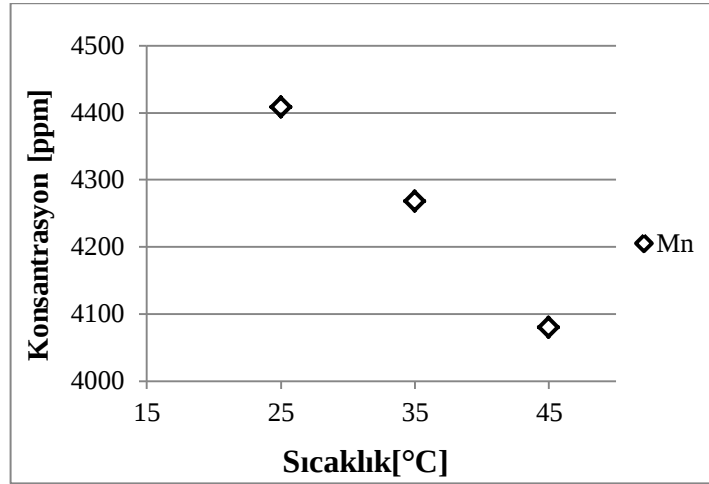
Çizelge 7.18, Şekil 7.27 ve 28 incelendiği zaman; pH 5'te 55°C'de demirin %99,22'si giderilmiştir. Bu sonuç; hidrojen peroksitlerle yapılan çalışmalar arasında demirin en fazla giderildiği değerdir. Bunu yanında manganın %58'i de giderilmiştir. Mangan kaybı çok fazla olmuştur bu kayıp ekonomik olarak sıkıntı yaratabilir. Bunun yanında manganın en az giderildiği şartlar ise; pH 3'te oda sıcaklığında manganın %45'i giderilmiştir demirin ise %78'i giderilmiştir.

7.2.2 Saf oksijen ile yapılan oksidatif çöktürme deneyleri

Sentetik 5 çözeltisinden deneyler yapılmıştır. Deney düzeneği şekil 6.7'de gösterildiği gibidir. Oksijen tüpü flowmetre yardımı ile deney düzeneğine bağlanmıştır. Çözeltiye verilmesi ise şekil 6.8'de verilen firit ile yapılmıştır. Deneylerde çalışılan sıcaklık oda sıcaklığı, 35, 45 ve 55°C'dir. Çalışılan saf oksijen debisi ise 500 mL/dk, 1 L/dk ve 3 L/dk. İlk etapta 500 mL/dk ve pH 5'te deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları ise çizelge 7.19'da verildiği gibidir.

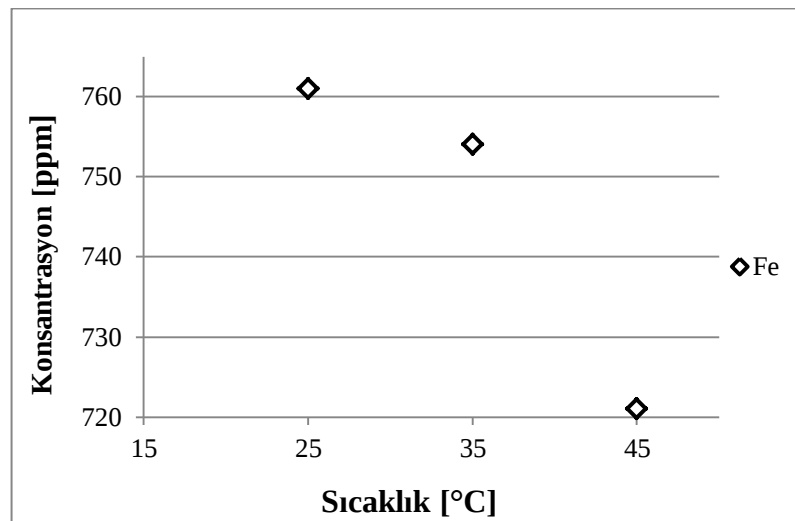
Çizelge 7.19 : pH 5, 500 mL/dk O₂, 120 dakika [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çalışılan pH 5			
Çözeltiye verilen oksijen debisi	Sıcaklık[°C]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
500 mL/dk	Oda sıc.	4408	761
	35	4268	754
	45	4080	721



Şekil 7.29 : pH 5, 500 mL/dk saf oksijen, 120 dakika yapılan deneyin mangan sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çizelge 7.19, Şekil 7.29 ve 30 incelendiği zaman; çöken mangan miktarı çok azdır. Bu prosessin ekonomikliği açısından çok önemlidir. Bunu yanında demir miktarı en fazla 721 ppm'e inmiştir. Mangan miktarı istenildiği gibi gelmiş olsa da demir miktarından dolayı bu deney şartları uygulanamaz. Çözeltinin verilen oksijen ile yeterince karışmadığı düşünülerek manyetik karıştırıcı kullanılarak 960 devir/dakika'da yeni bir deney yapılmıştır. Deneyin yapılma şartları ise 35 °C, pH 5 ve verilen oksijen miktarı 500 mL/dk deney süresi 120 dakikadır. Bu deney sonucunda çözelti konsantrasyonu Mn 4236 ppm Fe 660 ppm olmuştur. Mangan konsantrasyonu, karıştırmadan yapılan deneylerdeki sonuçlara yakındır. Demir konsantrasyonu ise 660 ppm düşmüştür. Bu düşüşe rağmen istenilen sonuçtan çok uzaktır.

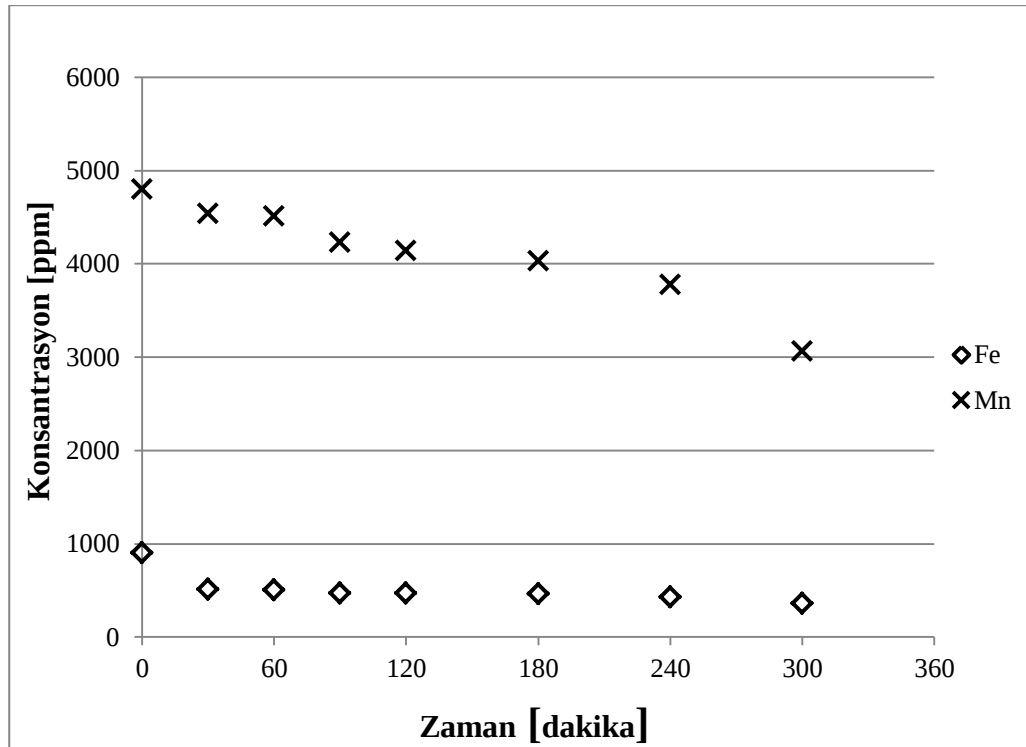


Şekil 7.30 : pH 5, 500 mL/dk saf oksijen 120 dakika yapılan deneyin demir sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Deney düzeneğine verilen oksijen miktarı 1 L/dk'ya çıkarılarak pH 5, sıcaklık 35°C deney süresi 120 dakika olarak, yeni deney yapılmıştır. Deney sonucundaki çözelti konsantrasyonu Mn 4304 ppm ve Fe 734 ppm'dir. Bu sonuçlar incelendiği zaman demir konsantrasyonu istenilen miktarlardan oldukça yüksektir. Bu deneyden sonra saf oksijen miktarı 3 L/dk'ya çıkarılarak 300 dakika deney yapılmıştır. Deney sonuçları çizelge 7.20'de verildiği gibidir.

Çizelge 7.20 : pH 5, 35°C, 300 dakika, 3 L/dk deney sonrasındaki çözeltinin konsantrasyonu. [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Çalışılan pH 5		Sıcaklık: Oda sıcaklığı	
Çözeltiye verilen oksijen debisi	Zaman [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
3 L/dk	0	4800	900
	30	4540	508
	60	4510	501
	90	4230	471
	120	4140	468
	180	4028	465
	240	3780	425
	300	3066	359



Şekil 7.31 : pH 5, 35°C, 300 dakika, 3 L/dk deney grafiği [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Deney yapılırken 30, 60, 90, 120, 180, 240 ve 300 dakikalarda numuneler çekilmiştir. Çizelge 7.20 ve şekil 7.30 incelendiğinde, zaman arttıkça çözeltideki mangan ve demir konsantrasyonları azalmaktadır. 300 dakika sonunda çözeltideki mangan konsantrasyonu 3066 ppm ve demir konsantrasyonu 359 ppm'dir. Bu sonuçlar hidrojen peroksit ile yapılan deneylerle karşılaştırıldığında; deney sonrasında kalan çözeltideki mangan konsantrasyonu daha fazladır. Bu da ekonomik yönden daha iyidir. Ama demir konsantrasyonu karşılaştırıldığı zaman ise demir konsantrasyonu daha fazla olduğu için elektroliz verimini düşürür. Bu da ekonomik açıdan sakıncalıdır.

Bu yüzden hidrojen peroksit, saf oksijen yerine tercih edilmektedir. Ya da oksijeni ucuza temin edilebiliyorsa, debi 3 L/dk'dan daha fazla oksijen verilerek demir istenilen konsantrasyonlara çekilebilir. Bunun dışında ise SO₂/O₂ gazlarının karışımı kullanılarak istenilen konsantrasyonlarda elde edilebilir. Deneyler sonucunda görülmüştür ki saf oksijen tek başına mangan liç çözeltilerinden saflaştırılması için yeterli değildir.

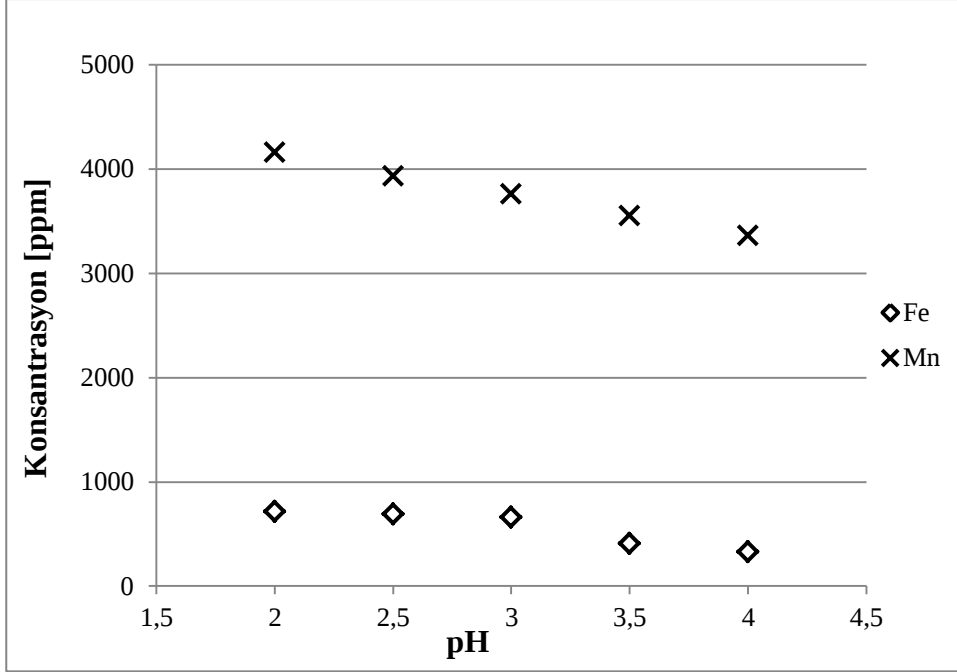
7.2.3 Hava ile yapılan oksidatif çöktürme deneyleri

Deneylerde kullanılan hava 3 L/dk'dır. Deney süresi 120 dakikadır. Çözeltiye hava verilmesi firit ile sağlanmıştır. Çözelti verilen hava ile karıştırılmıştır. Dışarıdan manyetik karıştırıcıya ihtiyaç duyulmamıştır. Önce optimum pH belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışılan pH'lar: 2,5, 3, 3,5 ve 4'tür. pH belirlendikten sonra sıcaklık deneylerine geçilmiştir. İncelenen sıcaklıklar ise 40, 50, 60, 70 ve 80 °C'dir. Çizelge 7.21'de pH deneylerinin sonuçları verilmiştir.

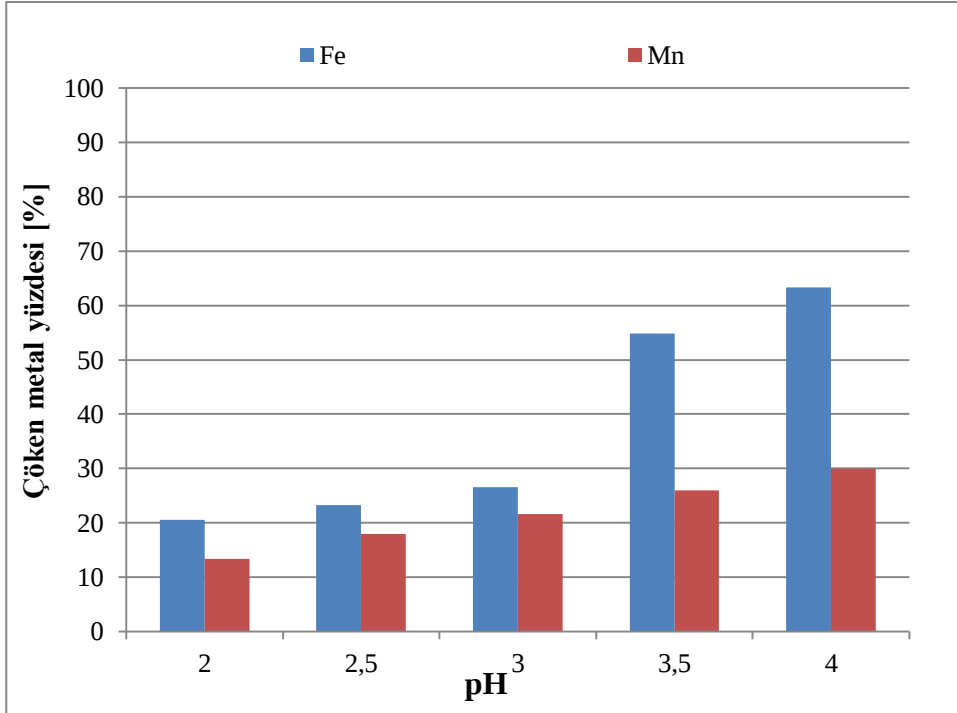
Çizelge 7.21 : 70 °C, 3 L/dk, 120 dakika pH deney sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Sıcaklık 70 °C			
Çözeltiye verilen hava debisi	pH	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
3 L/dk	2	4161	715
	2,5	3932	690
	3	3763	660
	3,5	3552	406
	4	3362	330

Çizelge 7.21 ve Şekil 7.32 ve 33 incelendiği zaman pH artışı ile mangan ve demirin çökme miktarı da artmaktadır. pH 4'te demirin %63'ü giderilmiştir. Manganın ise %30'u çökmüştür. Sonuçlar incelendiği zaman sıcaklık deneyleri pH 4'te yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 7.32 : 70°C, 3 L/dk, 120 dakika pH deney sonuç grafiği [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

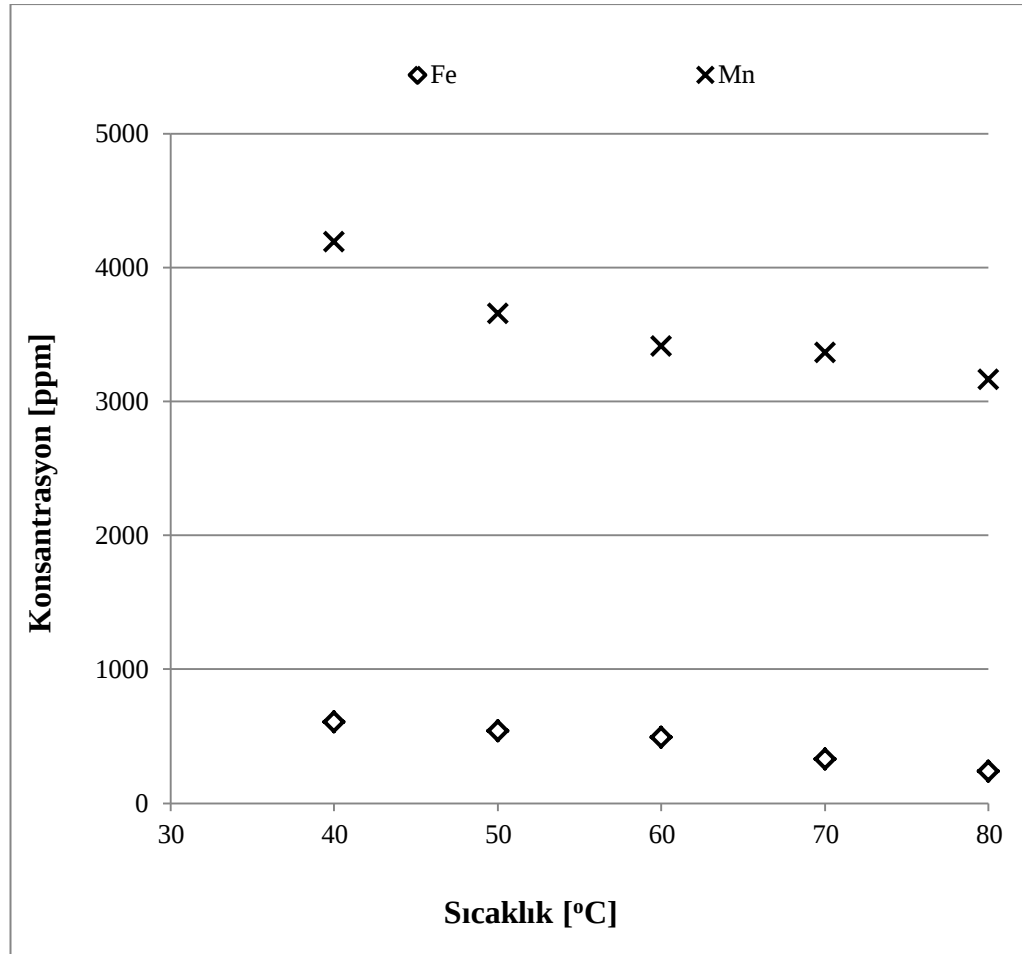


Şekil 7.33 : 70°C, 3 L/dk, 120 dakika pH deney sonuçları çöken demir ve manganın yüzdesel miktarı [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

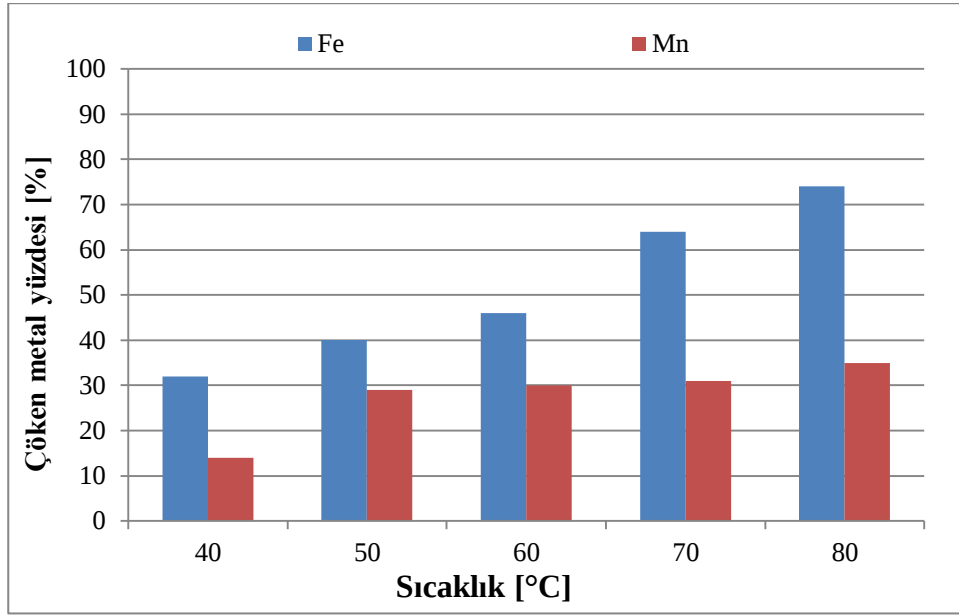
Çizelge 7.22 : pH 4, 3 L/dk, 120 dakika sıcaklık deney sonuçları [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

pH 4			
Çözeltiliye verilen hava debisi	Sıcaklık[°C]	Konsantrasyon [ppm]	
		Mn	Fe
3 L/dk	40	4191	540
	50	3626	520
	60	3412	490
	70	3362	330
	80	3367	250

Çizelge 7.22, Şekil 7.36 ve 37 incelendiği zaman artan sıcaklıkla birlikte mangan ve demir konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir. 80⁰C’de manganın %35’i ve demirin %74’i çökmüştür. Bu sonuçlar irdelendiği zaman hava ile pH 4’te sıcaklık 80⁰C’de çalışması gereklidir. Daha fazla demir giderilmesi için, kullanılan hava debisi arttırılmalıdır.



Şekil 7.34 : pH 4, 3 L/dk, 120 dakika sıcaklık deney sonuç grafiği [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].



Şekil 7.35 : pH 4, 3 L/dk, 120 dakika sıcaklık deney sonuçları çöken demir ve manganın yüzdesel miktarı [Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

7.3 Solvent Ekstraksiyon Deneyleri

İlk etapta optimum süreyi belirlemek için deneyler yapılmıştır. Optimum süreyi belirlemek için; 5, 10, 15, 20 ve 25 dakika sürelerince deney yapılmıştır. SX deneylerinde kullanılan sentetik çözeltiler Çizelge 7.23'te verildiği gibidir. Bütün deneylerde %10 Cyanex (5ml), %90 keroson (45ml) karışımı kullanılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 7.24 ve 7.25'te verildiği gibidir.

Çizelge 7.24 : SX deneylerinde hazırlanan sentetik çözelti konsantrasyonları.

Sentetik Çözelti kodu	Mangan Kon. [ppm]	Demir Kon. [ppm]	Nikel Kon. [ppm]	Kobalt Kon. [ppm]
Sentetik 5	4800	900	-	-
Sentetik 6	2400	-	100	100

Çizelge 7.23 : Optimum süre deney sonuçları atık çözelti konsantrasyonu [pH 2, O/S 1, Sıyırma çözeltisi 1M H₂SO₄. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Atık Çözelti		
Zaman [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
	Fe	Mn
5	545	4285
10	675	4400
15	690	4570
20	666	4475

Çizelge 7.24 : Optimum süre deney sonuçları temiz çözelti konsantrasyonu [pH 2, O/S 1, Sıyırma çözletisi 1M H₂SO₄. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Temiz Çözelti		
Zaman [dakika]	Konsantrasyon [ppm]	
	Fe	Mn
5	350	500
10	230	375
15	200	200
20	224	300

Sentetik 5 çözeltisi ile yapılan optimum deney süresi sonucunda, demir ve mangan metalinin ayrılmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarakta mangan ve demirli çözelti olduğu düşünülmüştür. Bu sebepten dolayı mangan, nikel ve kobaltlı (sentetik 6) çözeltisi hazırlanmıştır ve deneylere bu çözelti ile devam edilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 7.26 ve 7.27’de verildiği gibidir.

Çizelge 7.25 : Optimum süre deney sonuçları atık çözelti konsantrasyonu [pH 3, O/S 1, Sıyırma çözletisi 1M H₂SO₄. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

Atık Çözelti			
Zaman [dakika]	Konsantrasyon [ppm]		
	Mn	Ni	Co
5	2000	81	96
10	2080	84	100
15	2370	88	100
20	2211	83	100
30	2322	94	96
45	2224	0	95
60	2276	3	90

Çizelge 7.25 : Optimum süre deney sonuçları temiz çözelti konsantrasyonu [pH 3, O/S 1, Sıyırma çözletisi 1M H₂SO₄. Mn 4800 ppm, Fe 900 ppm].

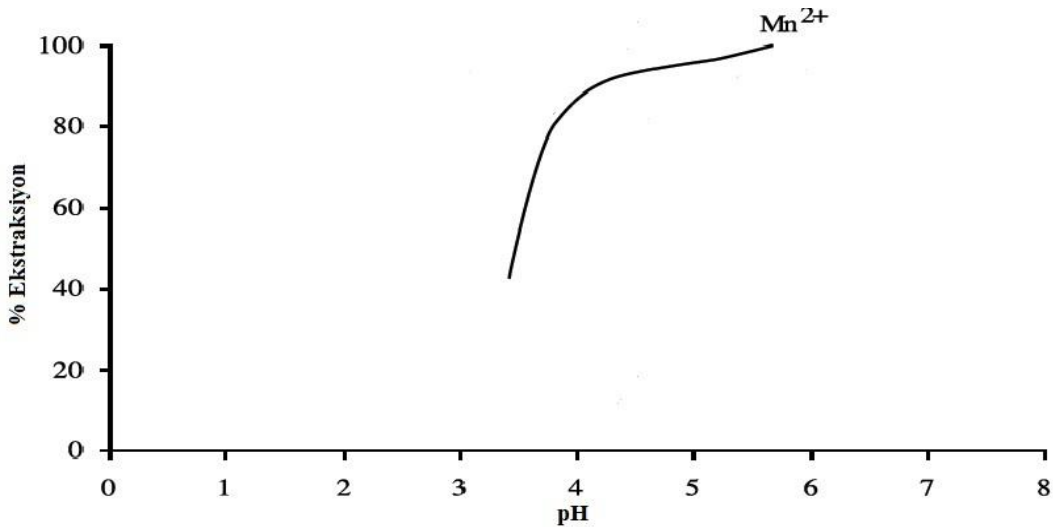
Temiz Çözelti			
Zaman [dakika]	Konsantrasyon [ppm]		
	Mn	Ni	Co
5	214	0	0
10	134	0	0
15	20	0	0
20	51	0	0
30	45	0	4
45	52	0	4
60	73	3	9

Yapılan deney sonuçları irdelendiği zaman bu deney şartlarında, Cyanex 272'in selektif olarak manganı seçmediği gözlenmiştir. Bunun üzerine deney şartları değiştirilmiştir. pH 0, 1...5'te yapılan çalışmalar sonucunda (60 dakika, O/S 1, 1M H₂SO₄); pH 0'da manganın ekstraksiyon yüzdesi %0'dır. pH 1'de %2,6, pH 2'de %4,9, pH 3'te %5,5, pH 4'te %8,75 pH 5'te 6,25'tir. Bu yüzdelere incelendiği zaman, Cyanex 272'in manganı selektif olarak seçmediği gözlenmiştir.

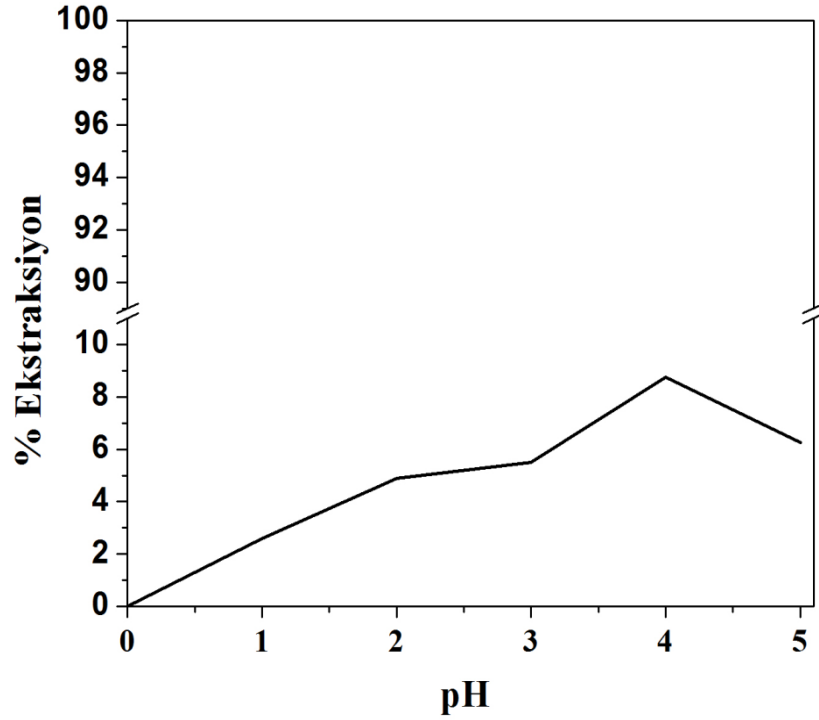
Bunun üzerine O/S oranlarında değiştirmeler yapılmıştır. Çalışılan O/S 1, 2 ve 3'dir (60 dakika, pH 3, 1M H₂SO₄). O/S 1'de mangan ekstraksiyon yüzdesi %5,5, O/S 2'de ekstraksiyon yüzdesi %0, O/S 3 iken ise %2'dir bu değerler irdelendiği zaman, Cyanex 272'in manganın yine selektif olarak seçilmediği gözlenmiştir.

Şekil 7.36 incelendiği zaman mangan metali pH 3-6 arasında Cyanex 272 ile kazanımı mümkündür. pH 5-5,5 civarında ekstraksiyon yüzdesi %100 civarına ulaşmaktadır. Yapılan deneyler sonucunda bunun böyle olmadığı gözlenmiştir. Şekil 7.37'ye bakıldığı zaman en fazla ekstraksiyon yüzdesinin 8,75 olduğu görülmektedir. Bu değerler ışığında Cyanex 272'nin mangan liç çözeltilerinin saflaştırmada kullanılamayacağı anlaşılmıştır. Cyanex 272 solventinin Ni/Co veya çinko ayırımında kullanılabileceği incelenmiştir (Bölüm 5'te incelenen daha önceki yapılan çalışmalarda).

SX yöntemi ile mangan liç çözeltilerinin saflaştırma işlemi yapılmak isteniyorsa D2EHPA'nın kullanılması ile daha verimli sonuçlar alınabileceği incelenmiştir. (Bölüm 5'te incelenen daha önceki yapılan çalışmalarda).



Şekil 7.36 : Sülfatlı ortamlarda Cyanex 272 ile mangan metalinin pH'a göre ekstraksiyon yüzdesi [57].



Şekil 7.37 : SX deneyleri sonucunda elde edilen Mn ekstraksiyon-pH grafiği

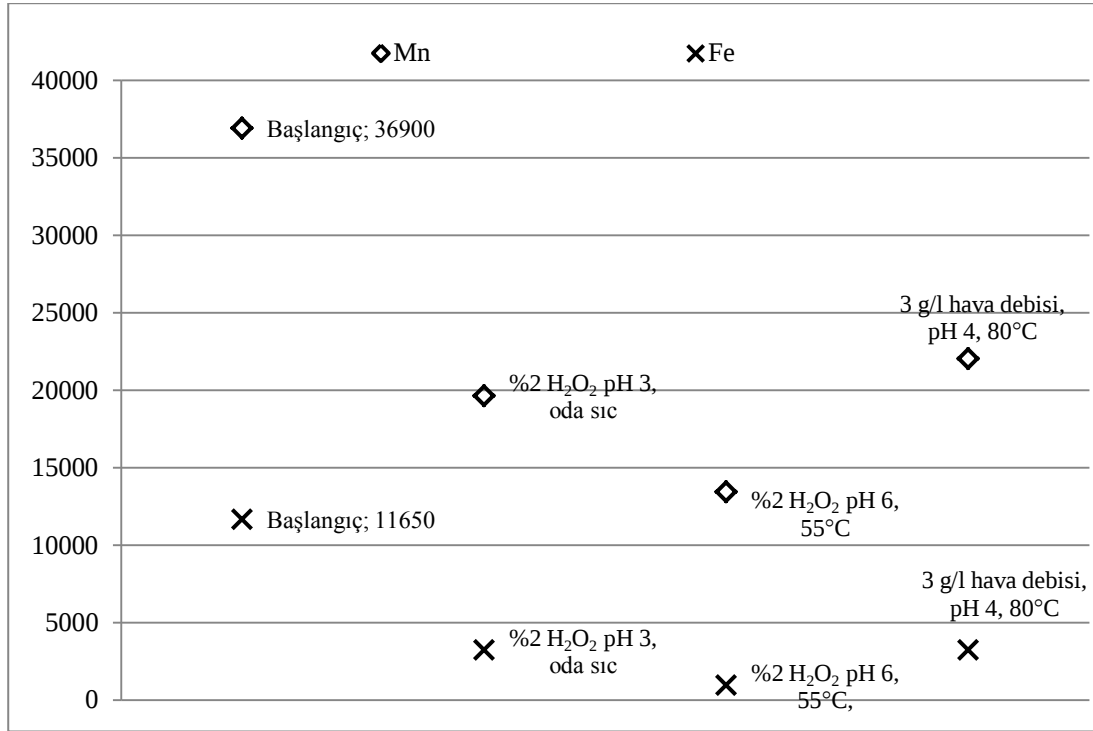
7.4 Optimum Koşulların Mangan Liç Çözeltilerine Uygulanması

60°C, 1,5M H₂SO₄, 1/10 K/S oranında, 900 devir/dakika ve 6 saat deney şartları uygulanılarak liç çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen liç çözeltisinin konsantrasyonu ise Mn 36900 ppm ve Fe 11650 ppm'dir.

Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan optimum koşullar elde edilen mangan liç çözeltisine uygulanmıştır. Elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.25'te verildiği gibidir.

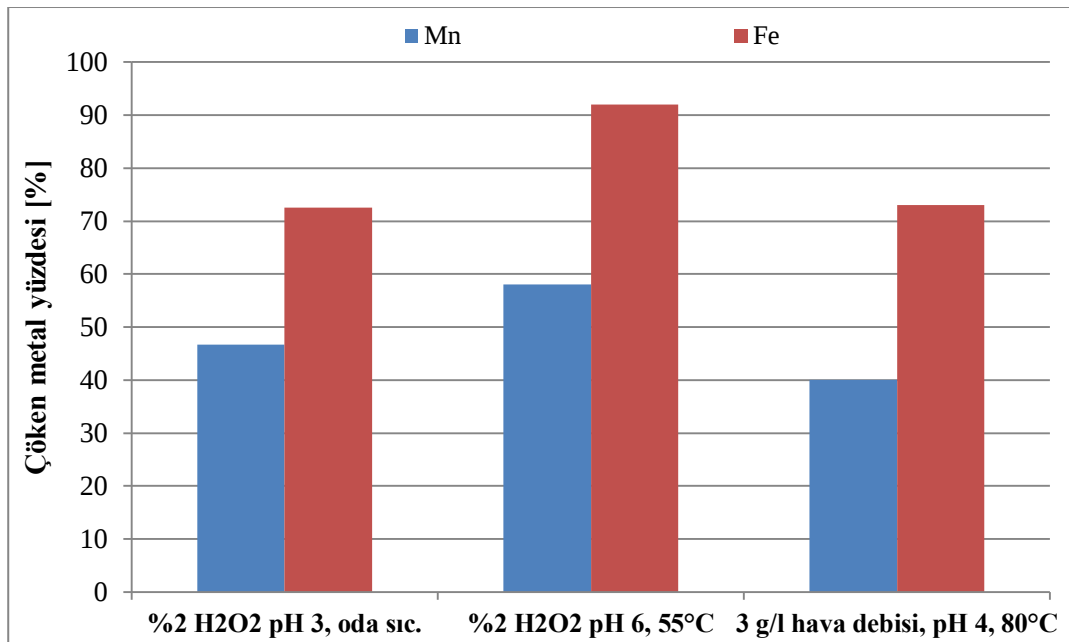
Çizelge 7.25 : Mangan liç çözeltisine optimum koşullarının uygulanması deneylerinin sonuçları [Mn 36900 ppm, Fe 11650 ppm]

	Uygulanan deney şartları		
	%2 H ₂ O ₂ , pH 3, oda sıc., 180 dakika, 600 devir/dakika	%2 H ₂ O ₂ , pH 6, 55°C, 180 dakika, 600 devir/dakika	3 g/l hava debisi, pH 4, 80°C, 120 dakika
	Konsantrasyon [ppm]		
Mn	19643	13440	22040
Fe	3196	928	3210



Şekil 7.38 : Mangan liç çözeltisine optimum koşullarının uygulanması deneylerinin sonuçlarının grafiği [Mn 36900 ppm, Fe 11650 ppm]

Şekil 7.38 irdelendiği zaman en fazla demirin çöktüğü koşulun %2 H₂O₂, pH 6, 55°C 600 devir/dakika, 180 dakika olduğu anlaşılmıştır. En az demir kaybı ise 3 g/L hava debisi ile, pH 4, 55°C, 120 dakikadır. Şekil 7.39’da ise mangan ve demirin çöktürme yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 7.39 : Optimum deney şartlarının uygulanması sonucunda mangan ve demirin çökme yüzdeleri [Mn 36900 ppm, Fe 11650 ppm]

Çöktürme yüzdeleri incelendiği zaman mangan kaybı %40 ile %58 arasında değişmektedir. Hava pompası ile yapılan deneyde magnez kaybı %40 ile en az olmaktadır. en fazla kayıp ise %2 H₂O₂, pH 6, 55°C 600 devir/dakika 180 dakika'dır. Demir çökme miktarları incenlendiği zaman en fazla demir giderimi %92 ile %2 H₂O₂, pH 6, 55°C 600 devir/dakika 180 dakika şartındadır. Diğer iki şartta ise demir giderme yüzdesi birbirlerine çok yakındır.

8. GENEL SONUÇLAR

✓ Karbonatif çöktürme deneylerinde, kalsiyum ve sodyum karbonat ile çalışmalar yapılmıştır. Deneyler sonucunda görülmüştür ki; demirin en fazla çöktürüldüğü değer %36 olup, elektroliz prosesine gönderilmesi için yeterli bir çökme değeri değildir. Bu sonuçlar ışığında; mangan liç çözeltilerinin saflaştırılmasında bu yöntemin tek başına yeterli olmadığı saptanmıştır. Bu yöntem saflaştırma proseslerinin herhangi birinin öncesinde uygulanabilir. Tek başına uygulanamaz.

✓ Oksidatif çöktürme deneylerinde; hidrojen peroksit kullanımında %2'lik ve %5'lik konsantrasyonlar arasında fark olmadığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında, farklı pH'larla yapılan deneyler sonucunda; artan pH ve sıcaklıkla birlikte demirin çökme miktarı da artmaktadır. Oda sıcaklığı dışında, diğer sıcaklıklarda mangan kaybı %50-55 bandındadır. pH 6'da 55°C'de yapılan deney sonucunda demirin çökme miktarı %99,22'dir. Ama bu deney şartlarında manganın da %55,8'i giderilmiştir. Demir giderme sonucu istenilen düzeyde olmasına rağmen, mangan kaybı çok fazladır. pH 3'te oda sıcaklığında demirin %79'i ve manganın %36'ı giderilmiştir. Demir giderme miktarı istenilen seviyededir. Bunun yanında mangan kaybı diğer şartlarla kıyaslandığında daha ekonomiktir. Bu yüzden pH 3, oda sıcaklığı, 180 dakika, 600 devir/dakika optimum koşul olarak seçilmiştir.

✓ Saf oksijen ile yapılan deneyler sonucunda; 500 mL/dk oksijen debisi ile pH 5, 120 dakika sabit parametrelerinde, oda sıcaklığı, 35 ve 45°C'de deneyler yapılmıştır. Deney sonuçlarında, manganın çok fazla çökmediği ve demirin istenilen seviyelere gelmediği gözlenmiştir. Bunun üzerine oksijen debisi 1 L/dk'ya çıkarılmıştır. Deney şartları pH 5, 35°C 120 dakikadır. Bu oksijen debisiyle de istenilen seviyeye gelinememiştir. Bunun üzerine 3 L/dk oksijen debisi ile pH 5, 35°C'de 300 dakika deney yapılmıştır. Bu deney sonucunda demirin %60'ı manganın %36'sı giderilmiştir. Bu deneyler sonucunda saf oksijenin debisi arttıkça demir çökme miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda bunun nedeninin saf oksijenin kinetiğinin yavaş olmasından

kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bundan dolayı çözeltiye çok yüksek debide oksijen verilmelidir. Saf oksijen pahalı olduğu için yüksek miktarlarda kullanılması ekonomik değildir. Eğer tesis bünyesinde oksijen fabrikası varsa kullanılabilir. O₂/SO₂ gaz karışımı da kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi ve önlem alınması gereken SO₂'nin aşındırıcı etkisidir.

✓ Hava ile yapılan deneyler sonucunda; 70°C'de yapılan pH deneyleri sonucunda gözlenen; manganın çok azının çöktüğüdür. 3 L/dk ile pH 4 80°C 120 dakika sonucunda, demirin %74 manganın %35'i giderilmiştir. Optimum koşul; pH 4 80°C 120 dakikadır. 80°C'de çalışılırken saf suyun buharlaşmasına dikkat edilmelidir. Buharlaşan saf su yerine, sisteme saf su ilavesi yapılmalıdır. Bu demir çökme değerlerin geliştirilmesi isteniliyorsa hava/SO₂ karışımı kullanılabilir.

✓ SX deneyleri sonucunda; koşullar değiştirilmesine rağmen en fazla mangan metalinin ekstraksiyon yüzdesi %8,75'tir. Bu sonuçlar eşliğinde; Cyanex 272'nin mangan liç çözeltilerinden, mangan geri kazanımı ya da mangan konsantrasyonun zenginleştirilmesi mümkün değildir. Yapılan literatür çalışması sonucunda Cyanex 272 yerine D2EHPA kullanılırsa daha verimli sonuçlar alınabilir.

✓ Bulunan optimum koşulları, 60°C, 1,5M H₂SO₄, 1/10 K/S oranında, 900 devir/dakika ve 6 saat deney şartları ile elde edilen liç çözeltisine uygulanırsa; %2 H₂O₂, pH 6, 55°C 600 devir/dakika, 180 dakika sonucunda, manganın giderilme yüzdesi %58, demir çöktürme yüzdesi %92'dir. %2 H₂O₂, pH 3, oda sıcaklığı, 600 devir/dakika, 180 dakika sonucunda manganın giderilme yüzdesi %46,7, demir çöktürme yüzdesi %72,5. 3 g/l hava debisi, pH 4, 80°C, 120 dakika sonucunda mangan giderilme yüzdesi %40, demir çöktürme yüzdesi %73'tür. Bu sonuçlar irdelendiği zaman, bulunan değerlerin sentetik liç çözeltisi ile yapılan değerler birbiriyle örtüşmektedir. Hidrojen peroksit ve hava aynı anda kullanılması sonucunda alınan sonuçların verimi artırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, W., Cheng, C. Y. (2007). Manganese Metallurgy Review. Part I: Leaching of Ores/Secondary Materials and Recovery of Electrolytic/Chemical Manganese Dioxide. *Hydrometallurgy*, **89**, 137-159.
- [2] Shen, Y., Xue, W., Li, W., Li, S., Liu, X. (2007). Recovery of Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} from Manganese Nodules by Redox Leaching and Solvent Extraction. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **17**, 1105-1111.
- [3] Çınarlı, M., (1997). *Mangan Çözeltilerinden Demirin Uzaklaştırılması ve Proses Değişkenlerinin Etüdü*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Demir, A., (1996). *Denizli-Tavas Mangan Cevherlerinin Asidik Liçi ve Proses Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Zhang, W., Cheng, C. Y. (2007). Manganese Metallurgy Review. Part II: Manganese Separation and Recovery from Solutions. *Hydrometallurgy*, **89**, 160-177.
- [6] Habashi, F. (1997). Handbook of Extractive Metallurgy Volume 4. Wiley-Vch, , 1813-1858
- [7] Othmer, K. (2005). Encyclopedia of Chemical Technology 4 Edition Volume 15. Wiley-Interscience, 486-532.
- [8] Şimşek, S., (2011). *Düşük Tenörlü Mangan Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [9] Aydoğanlı, O., Güvenilir, E., (1980). Türkiye Mangan Envanteri. MTA
- [10] D.P.T. (2001) sekizinci Kalkınma Planı. Mangan Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara.
- [11] Tezcan, R., Tezcan H., (2007). Metaller Kimyası. Nobel, 204-212.
- [12] Corathers, A. L., (2013). Minerals Yearbook Manganese. USGS.
- [13] Pourbaix, M., (1974). Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions. NACE International Cebelcor.
- [14] Sönmez, Ş., M., Açma, E., (2000). Galvaniz Tesislerinde Oluşan Sıvı Atıkların Metalurjik Olarak Değerlendirilmesi. *TUBİTAK*, **24**, 53-68.
- [15] Claassen, J., O., Meyer, E., H., O., (2002). Iron Precipitation from Zinc-Rich Solutions Defining the Zincor Process. *Hydrometallurgy*, **67**, 87-108.

- [16] Ismael, M., R., C., Carvalho, J., M., R., (2003). Iron Recovery from Leach Liquors in Zinc Hydrometallurgy. *Minerals Engineering*, **16**, 31-39.
- [17] Cengiç, S., (2007) *Çinkolu Atıkların Hidrometalurjik Yöntemlerle Kazanılması*. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] Açma, E., (1984) *Çinko Sülfat Çözeltilerinden Demirin Jarosit Halinde Çöktürülmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] Habashi, F., (1995). Hidrometalurjide Çöktürme. *Madencilik* **34**, 45-58.
- [20] Güler, E., Seyrankaya, A., Cöcen İ., (2008) Çinko Tesisi Liç Artıklarından Metal Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması. Araştırma Yazısı, Mehmet Kemal Dedeman Araştırma ve Geliştirme Proje Yarışması.
- [21] Ritcey, G. M. (2006). Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future. *Tsinghua Science and Technology*, **11**, 137-152.
- [22] Flett, D. S. (2005). Solvent Extraction in Hydrometallurgy: the Role of Organophosphorus Extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, **690**, 2426-2438.
- [23] Marcus, Y., SenGupta, K. A., (2005) Ion Exchange and Solvent Extraction. Marcel Decker, New York, USA.
- [24] Cox, M., Rydberg, J., Solvent Extraction Principles and Practice. Marcel Decker, New York, USA.
- [25] Sumer, P., (2009). *Düşük Konsantrasyonlu Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemiyle Rodyum, Altın ve Gümüş Geri Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Yılmaz, M. G., (2005). *Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Atık Çözeltilerden Soy Metallerin Geri Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] Karahan, N., (1995). *Kobalt ve Demirin Sülfatlı Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi kullanılarak Ayrılması. Kobalt ve Demirin Sülfatlı Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi kullanılarak Ayrılması*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W., (1984). Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- [29] Gupta, C. K., Mukherjee, T. K., (1980). Hydrometallurgy in Extraction Processes. CRC Press, Bombay, India.
- [30] Tosun, B. S., Çelik, Y., Tansu, M., Polat, B. D., (2008). *Nickel Recovery from Nickel Planting Waste Water By Solvent Extraction*. Bitirme Ödevi, İTÜ, Kimya Metalurji Fakültesi.
- [31] Yerli, Ö., Duru, İ., Feridun, T., Daragül, R., (2002). *Oksitli Bakır Cevherlerinden Liç, Solvent Ekstraksiyon ve Redüksiyon Elektrolizi Yöntemi ile Bakır Eldesi Tasarımı*. Bitirme Ödevi, İTÜ, Kimya Metalurji Fakültesi.

- [32] **Bart, H., Stevens, G.,** (2011) Industrial Scale Products Extraction. *Wiley-VCH* Weinheim, Germany.
- [33] **Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W.,** (1979). Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part II. *Elsevier*, Amsterdam, Netherlands.
- [34] **Sommerfeld, E., O.,** (1999) Iron and Manganese Removal Handbook. *AWWA*, USA.
- [35] **Burkin, A., R.,** (2001) Chemical Hydrometallurgy, Theory and Principles. *Imperial College*, London.
- [36] **Gan, T., S.,** (2012) Manganese: Chemical Properties, Medicinal Uses and Environmental Effects. *Nova Science Publisher*, USA.
- [37] **Zhang, W., Singh, P., Muir, D.** (2002). Oxidative Precipitation of Manganese with SO_2/O_2 and Separation from Cobalt and Nickel. *Hydrometallurgy*, **63**, 127-135.
- [39] **Devi, N. B., Nathsarma, K. C., Chakravorty, V.** (2000). Separation of Divalent Manganese and Cobalt Ions from Sulfate Solutions Using Sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, **54**, 117-131.
- [40] **Pagnanelli, F., Garavini, M., Veglio, F., Toro, L.** (2004). Preliminary Screening of Purification Processes of Liquor Leach Solutions Obtained from Reductive Leaching of Low-Grade Manganese Ore. *Hydrometallurgy*, **71**, 319-327.
- [41] **Bello-Teodoro, S., Perez-Garibay, R., Uribe-Salas, A.** (2011). The Controlled Oxidative Precipitation of Manganese Oxides from Mn(II) Leach Liquors Using SO_2 /air Gas Mixtures. *Minerals Engineering*, **24**, 1658-1663.
- [42] **Zhang, W., Cheng, C. Y., Pranolo, Y.** (2010). Investigation of Methods for Removal and Recovery of Manganese in Hydrometallurgy Processes. *Hydrometallurgy*, **101**, 58-63.
- [43] **Pakarinen, J. ve Paatero, E.** (2011). Recovery of Manganese from Iron containing Sulfate Solutions by Precipitation. *Minerals Engineering*, **24**, 1421-1429.
- [44] **Nayl, A. A., Ismail, I. M. I., Aly, H. F.** (2011). Recovery of Pure $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by Reductive Leaching of Manganese from Pyrolusite Ore by Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide. *International Journal of Mineral Processing* **100**, 119-123.
- [45] **Zhang, W., Singh, P., Muir, D. M.** (2000). SO_2/O_2 as an Oxidant in Hydrometallurgy. *Minerals Engineering*, **13**, 1319-1328.
- [46] **Zhu, Z., Pranolo, Y., Zhang, W., Cheng, C. Y.** (2010). Precipitation of Impurities from Synthetic Laterite Leach Solutions. *Hydrometallurgy*, **104**, 81-85.

- [47] **Menard, V. ve Demopoulos G. P.** (2007). Gas Transfer Kinetics and Redox Potential Considerations in Oxidative Precipitation of Manganese from an Industrial Zinc Sulphate Solution with SO_2/O_2 . *Hydrometallurgy*, **89**, 357-368.
- [48] **Nathsarma, K. C., Devi, N.,** (2006). Separation of Zn(II) and Mn(II) from Sulphate Solutions Using Sodium Salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, **84**, 149-154.
- [49] **Cheng, C. Y.** (2000). Purification of Synthetic Laterite Leach Solutions by Solvent Extraction Using D2EHPA. *Hydrometallurgy*, **56**, 369-386.
- [50] **Devi, N., B., Nathsarma, K., C., Chakravortty, V.,** (1997). Extraction and Separation of Mn(II) and Zn(II) from Sulphate Solutions by Sodium Salt of Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, **45**, 169-179.
- [51] **Jiangang, F., U., Zhangxing, H., Hui W.,** (2010). Preparation of Chemical Manganese Dioxide from Manganese Sulfate. *Mining Science and Technology*, **20**, 877-881.
- [52] **Chang, Y., Zhai, X., Li, C., Fu, Y.,** (2010). Removal of Iron from Acidic Leach Liquor of Lateritic Nickel ore by Goethite Precipitate. *Hydrometallurgy*, **101**, 84-87.
- [53] **Innocenzi, V., Veglio, F.,** (2012). Separation of Manganese, Zinc and Nickel from Leaching Solution of Nickel-Metal Hydride Spent Batteries by Solvent Extraction. *Hydrometallurgy*, **129-130**, 50-58.
- [54] **Nishimura, T., Umetsu, Y.** (2001). Oxidative Precipitation of Arsenic(III) with manganese (II) and Iron (II) in Dilute Acidic Solution by Ozone. *Hydrometallurgy*, **62**, 83-92.
- [55] **Biswas, R. K., Habib, M. A., Mondal, M. G. K.** (2005). Kinetics and Mechanism of Stripping of Mn(II)-D2EHPA Complex by Sulphuric Acid Solution. *Hydrometallurgy*, **80**, 186-195.
- [56] **Biswas, R. K., Mondal, M. G. K.** (2003). Kinetics of Mn(II) Extraction by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, **69**, 145-156.
- [57] **Cyanex 272 ürün kataloğu,** <https://www.cyttec.com/specialty-chemicals/PDFs/TransformationalSynthetic/CYANEX%20272%20Extractant.pdf> Alındığı Tarih: 15.03.2013

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Enis SEVİM
Doğum Yeri ve Tarihi: 19.04.1987
Adres: İzmir
E-Posta: ensevim@gmail.com
Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

2010 yılında lisanstan bölüm 4'sü olarak mezun oldu. Lisans bitirme projesi "Seramik Sırlarının Geliştirilmesi ve Sol-Jel Kaplaması ile Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi" isimli çalışma, bölüm içinde bitirme tezleri arasında birinci seçilmiştir.