

T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK TENÖRLÜ MANGAN CEVHERLERİNDEN MANGANIN  
ve GÜMÜŞLÜ-MANGAN CEVHERLERİNDEN MANGAN ve  
GÜMÜŞÜN KAZANILMASI**

( DOKTORA TEZİ )

553.4629  
B09  
37333  
1991

FIŞLENDİ

Müfide BÜYÜKŞAHİN

T. C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANESİ	
Demirbaş No.	1993/1093
Tasnif No.	378.242
	553.4629

DIYARBAKIR — 1991

B09  
1991

## S U N U Ő

Bu alıŐma Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü denetiminde Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Doç.Dr.Recep ZİYADANOĞULLARI'nın danışmanlığında Öğretim Görevlisi Müfide BÜYÜKŞAHİN tarafından yapılmıŐ ve Doktora Tezi olarak sunulmuŐtur.

Mayıs 1991

## İ Ç İ N D E K İ L E R

İÇİNDEKİLER.....	I
TEŞEKKÜR.....	III
ÖNSÖZ.....	1
BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER.....	2
1.1 Manganın Tarihçesi.....	2
1.2 Manganın Oluşumu.....	3
1.3 Mangan Bileşikleri.....	7
1.4 Mangan (II) Bileşikleri.....	8
1.5 Mangan (IV) Bileşikleri.....	10
1.6 Mangan Bileşiklerinin Yükseltgenme Reaksiyonları.....	13
BÖLÜM 2 MANGAN CEVHERLERİNİN İŞLENMESİ.....	15
2.1 Mangan Cevherlerinde Safsızlığı oluşturan Maddeler.....	15
2.2 Kavurma.....	16
2.3 Yüksek Fırında Ferromangan Üretimi...	16
2.4 Bazik Cürüfların Kullanılması.....	19
2.5 Fırın.....	19
2.6 Yüksek Safılıkta Mangan Elde Edilmesi	19
BÖLÜM 3 .....	20
3.1 Düşük Tenörlü piroluzit Cevherlerinin işlenmesi.....	20
3.2 Bu Çalışmanın Amacı.....	21
BÖLÜM 4 DENEYLER.....	22
4.1 Kullanılan Aletler.....	22
4.2 Kullanılan Maddeler.....	22
4.3 Deneyler.....	22

4.4	Toplam Mangan Tayini.....	23
4.5	Toplam Demir Tayini.....	24
4.6	Kalsiyum Oksit ve Magnezyum Oksit Tayini..	26
4.7	Silisyum dioksit Miktarının Tayini.....	31
4.8	Kralkızı Barajı Piroluzit Cevherinden Mangan(II)Sülfat Bileşiminin Elde Edilmesi	33
BÖLÜM 5	GÜMÜŞLÜ PİROLUZİT CEVHERİYLE YAPILAN DENEYLER.....	42
5.1	Mangan (II) Sülfatın Elde Edilmesi.....	42
5.2	Gümüşlü Piroluzit Cevherinin Analizi.....	42
5.3	Gümüş Miktarının Bulunması.....	42
5.4	Altın Miktarının Bulunması.....	43
5.5	Çözeltiye Geçen Mangan (II) Sülfatın Kristallendirilerek Elde Edilmesi.....	48
5.6	Gümüşün Elde Edilmesi.....	50
5.7	Manganı Ayrılmış Gümüşlü Piroluzit Cevherinden Gümüşün Kazanılması Deneyleri.....	53
5.8	Tioüre Çözeltisine Alınan Gümüşün Ayrılması	60
5.9	Altının Özütlenmesi.....	60
	Fotoğraf ve Tablolar.....	61
	Sonuç ve Tartışma.....	66
	Kaynaklar.....	68

## TEŞEKKÜR

Doktora çalıŐmalarım sũresince engin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Doç.Dr.Recep Ziyadanoğulları'na en içten teŐekkũrlerimi sunarım.

Tezimin yazılmasında ve analizlerin yapılmasında yardımlarını esirgemiyen ArŐ.Gr.v.Recep Tũmerdem ve ArŐ.Gr.v.Őmer Yavuz'a ayrıca teŐekkũr ederim.

Ayrıca çalıŐmalarım sırasında bana sũrekli destek veren eŐim Kazım ve ocuklarım Kavel ve Utku'ya Őũkranlarımı sunarım.

Mũfide BũYũKŐAHIN

## Ö N S Ö Z

Mangan ve gümüş endüstride geniş ölçüde kullanım alanı bulmuş iki metaldir.Manganın en önemli cevherleri yerkabuğunun çeşitli bölgelerine dağılmış oksitleridir.Ülkemizin değişik bölgelerinde bulunan düşük kaliteli mangan cevherleri önemli yeraltı kaynaklarımızdır.Elazığ-Keban yöresinde bulunan manganlı gümüş cevherleri de,bu iki metali ekonomik ölçülerde içeren cevherlerdir. " Etibank Maden Arama " dairesinin yaptığı araştırmalara göre bölgede yaklaşık 380.000 ton rezerv bulunmaktadır.Ancak bugüne değin yapılan araştırmalarda bu cevherin işletilmesine yönelik ekonomik bir yöntemin bulunamadığı belirtilmiştir.Bu nedenle söz konusu rezervin değerlendirilmesinin ülke ekonomisine katkısı düşünülmüş ve doktora çalışması olarak bu konu seçilmiştir.

## B Ö L Ü M - 1

### GENEL BİLGİLER

#### 1.1 MANGANIN TARİHÇESİ

Manganın çeşitli cevherlerinin antik çağlardan bu yana bilinmesine karşın elementel mangan, 1774 yılında Scheele tarafından bulunana dek bilinmiyordu. Manganın en yaygın filizi olan Piroluzit cama katıldığında demiroksitten ileri gelen yeşil ve sarı rengi giderir. Onun bu özelliği iki yüzyıldan bu yana kullanılabilmesini sağlamıştır.

J.G.Kaim 1770 yılında piroluziti siyah sıvı haline gelinceye dek ısıttı, ancak 1774 yılında İsveçli büyük kimyacı C.W.Scheele bu filizin ve ürünlerinin yeni bir element içerdiğini gördü. C.W.Scheele bu buluşu yapmasına karşın manganı ayırmayı başaramamış ve bunu aynı yıl içinde J.G.Gahn gerçekleştirmiştir. Scheele'nin sağladığı piroluzit örneğini Gahn petrol ile karıştırıp odun kömürü sıvalı bir potada ısıtmış ve manganı elde etmiştir<sup>(1)</sup>.

Önceleri piroluzitin magnetik bir demiroksit türü olduğu sanıldığından "mıknatıs taşı" ya da "Lapis Magnes" olarak adlandırılmıştır. Piroluzit magnetik özellik göstermediği halde dış görünüş benzerliği nedeniyle halâ "Lapis Magnes" olarak sınıflandırılır. Manganın adı Latince magnes ya da magnet sözcüklerinden gelir, Almanca'da

karşılığı mangan, Fransızca'da ise manganese dir.

Manganın çelik yapımında kullanılışı 1839 yılında Heath'ın mangan karbon bileşiğini çelik pota yapmak için kullanmasıyla başlar. % 20 mangan içeren bir demir alaşımı olan spiegeleisene katılması ise ilk kez 1856 da Mushet tarafından bessemer işlemiyle başarılmıştır. Mangan, "William Siemens" çeliğinin içindeki kükürdün etkisini yok etmek için de kullanılır. Bu olay 1888 yılında Robert Hadfield tarafından gerçekleştirilmiş olup, onun adıya anılır. Günümüzde mangan yaygın olarak alaşım yapmak için ayrıca çelik, demir ve diğer metalleri temizleyici madde olarak kullanılmaktadır. Ferromangan, çeliğin tonu başına yaklaşık 6,35 kg dolayında kullanılmaktadır.

## 1.2 MANGANIN OLUŞUMU

Mangan yeryüzünde çok geniş alanlara yayılmıştır. Yerkabuğunun % 0,085 ini oluşturan mangan bolluk bakımından yirminci elementtir. Ağır metallerden yalnızca demir, mangandan daha bol bulunur. Geçiş elementlerinden birisi olan mangan bitki ve hayvanların yaşamı için gereklidir. Canlı hücrelerinde çok az miktarda (mikrogram/gram) bulunur. Bu metalin organizmada yetersizliği, bakterilerden memelilere dek tüm canlılarda büyüme yetersizliğine ve yaşamın kısılmasına yol açar. Yüksek bitkilerde mangan yetersizliği halinde ise klorofil yetersizliği ortaya çıkar ve yapraklar soluk ve sarı renk alırken damarlar yeşil kalır. İnsanlarda "aprosoline disease" hastalığının mangan yetersizliğinden olabileceği önerilmiştir. Normal bir insanın bir günlük diyetinde yaklaşık 4 mg mangan alınması gerekir. Bu gereksinim söz konusu metali önemli oranda içeren çay ve kahveden karşılanır. Tohumlu ve kabuklu yiyecekler ve tahılgiller yüksek oranda mangan içerirken, süt ürünlerinde ve deniz ürünlerinde bu metal çok az bulunur.

Birleşik Amerika gibi bazı ülkelerde toprakta mangan yetersizliği olduğundan gübrelere mangan sülfat ya da mangan oksitler



katılır.Bir çok hayvan ve civciv yiyeceğine küçük miktarda mangan bileşiği katılır.Yine bazı vitaminler mangan glycerophosphate ve manganhypophosphite içerirler.

Fotosentez olayında yapısı henüz bilinmeyen bir mangan kompleksi oluşur,bu element bitki ünitelerinde enerji dönüşümü için gereklidir.Mangan fotosentezin oksijen açığa çıkaran adımında gereklidir.Bunun yanısıra mangan,bazı enzimatik işlemlerde aktive edebilir.Bu element nükleikasitlerin yapısında bulunur ve kolesterolün yapısının oluşmasında rol alır.

Mangan insanlar için gerekli olmakla birlikte aşırısı zehir etkisi gösterir.Kronik mangan zehirlenmeleri maden ocaklarında ya da maden kırma değirmenlerinde çalışan insanlarda gözlenir.Mangan tozları solunum yoluyla ciğerlere gelir ve zehirlenme sonucu genelde 1-3 yıl sonra ortaya çıkar.Kronik zehirlenmeler "Parkinson" hastalığına yol açar.İlk mangan zehirlenmesi 1837 de rapor edilmiş ve bilinen 353 sebepten bir tanesi olarak verilmiştir.Günümüzde mangan zehirlenmesi büyük bir endüstriyel sorun değildir.Çünkü,ondan modern güvenlik önlemleriyle kolayca korunabiliriz.

Demir yataklarının pek çoğu demir oksit ve mangan oksitleri içerir.Yine demir cevherlerin içinde mangan bileşikleri tanecikler halinde depolanmıştır.

Dünya'da bulunan en önemli mangan cevherleri piroluzit ve psilomelone dir.Bunların ve diğer bazı mangan cevherlerinin özellikleri tablo-1 de verilmiştir<sup>(2)</sup>.

Sovyetler Birliği mangan üretimi açısından ilk sırayı almaktadır(1969 yılında 8 milyon ton).Bu ülkeyi yıllık olarak yaklaşık 7,5 milyon tonluk üretimiyle Güney Afrika,Brezilya,Hindistan ve Çin izlerler.

Mangan cevherlerinin çoğu ikinci tabaka halinde ortaya çıkar.Diğer cevherlerin içinde bulunan mangan çözünür ve karbonatı,oksi-

ti ya da hidroksiti halinde yeniden tabaka oluşturur. Bunların yanı sıra mangan bazı durumlarda silikatları halinde ilk oluşum cevheri olarak ortaya çıkabilir. Silikat cevherlerinin yüzey suları tarafından tropikal aşındırılmasıyla, bu tip cevherler mangan açısından ekonomik değere ulaşır. Bu olay Brezilya, Hindistan ve Ghana'da gerçekleşmektedir.

Dünya mangan rezervi 2 milyar tonun üzerindedir. Gabon'un "Mo-anda" bölgesinde yakın zamanlarda bulunan yataklar çok önemlidir. Bu yataklar % 48 mangan içerirler ve 200 milyon ton olduğu sanılmaktadır. Batarya cevheri olarak bilinen bazı cevherler % 83 - 85  $MnO_2$  içerir. Bu yataklar iyi kristallenmemiş oksitler halinde platolarda 3,0 -7,6 metre derinlikte yatay olarak bulunur. Ekvator ormanlarının altında bulunan cevherler demiryolu ile taşınır. Ekvator cevherleri % 50 mangan içerir ve batarya cevheri olarak pazarlanır<sup>(3)</sup>.

Ghana'da bulunan yüksek kaliteli cevherler mükemmel özellikte batarya cevherleridir. Bu kaynağın kısa zamanda tükeneceği söylenmektedir.

A.B.D'de manganın önemli kaynaklarından birisi de açık-ocak fırınlarının cürufıdır (Open-hearth furnace). Bu cüruf % 7-8 mangan içerir, ancak üzerinde çok çalışılmasına karşın, bu cüruftan mangan elde edilmesi için doyurucu bir yöntem bulunamamıştır.

Genel olarak % 35 den çok Mn içeren cevherler mangan cevheri olarak adlandırılır. % 10-35 mangan içerenler demirli mangan cevheri ve % 5-10 mangan içerenlerse manganlı-demir cevheri olarak adlandırılır. % 5 den az mangan içeren cevherler, demir cevherleri sınıfına girerler. Manganlı-gümüş cevherinin içinde % 5'in üstünde mangan ve yeterince gümüş varsa bu metaller için kıymetli kaynak oluştururlar. New Jersey'de Franklin fırınlarında çinkonun indirgenmesinden sonra artakalan manganlı-çinko tortusu da mangan üretimi için kullanılır.

Mangan cevheri genellikle açık-ocak yöntemiyle işlenir. Ancak Hindistan ve Brezilya'da bazı yeraltı ocakları da mevcuttur. Kafkaslarda ise cevher yamaçlara paralel açılan yatay geçişlerle di-

şarıya çıkarılır.Bu cevher çoğunlukla ham olarak satıldığı halde,bazan kırılıp tasnif edilerek pazarlanır.Gerekli durumlarda cevher yıkanarak topraksı maddelerden arındırılır.Birleşik Amerika'da yüksek kaliteli cevherlerin olmadığı bölgelerde,düşük kaliteli oksit ve karbonat cevherleri flotasyon yöntemleriyle zenginleştirilmektedir.

Ülkemizde mangan cevherlerini en çok kullanan sektör demir- çelik endüstrisidir.Daha sonra pil,batarya ,çinkur.seramik ve ilaç endüstrisi gelir.

Demir-çelik sektöründe Karabük ve İsdemir fabrikalarının yıllık mangan cevheri gereksinimi ( % 30-40 Mn tenörlü ) 16,000 ton kadardır. 1984 yılında Karabük'te 3400 ton,İsdemir'de 11,000 ton mangan cevheri kullanılmıştır.Pil ve batarya endüstrisinde % 80  $MnO_2$  içeren ve yapısı , olan cevherler kullanılmaktadır.

Ülkemizde % 79  $MnO_2$  içeren yapısındaki Erzincan-İliç Çöpler mangan cevheri;ithal cevherle 1/3 oranında paçal yapılarak kullanılmaktadır<sup>(3)</sup>.

Bu sektörde M,K.E nin yanında 4 özel kuruluş üretim yapmaktadır. M.K.E kurumunun tükettiği manganın tamamı ithalat yoluyla karşılanmaktadır.Bu kurumun yıllık cevher gereksinimi 400 ton kadardır.1985 yılında 300 ton cevher için 282.000 dolar ödenmiştir<sup>(3)</sup>.Pil ve batarya üretimi için yıllık 4000-4500 ton,Çinkur'da da 800-1000 ton mangan cevherine gereksinim vardır.İlaç,cam ve seramik endüstrilerinde de,daha az olmakla beraber bu cevhere gerek vardır.

Ülkemizde mangan cevheri üretiminin tamamı özel sektör tarafından yapılmaktadır<sup>(3)</sup>.Özel sektör 1984 yılında % 30,8 Mn tenörlü 42,796 ton cevher üretmiştir.Dünya mangan üretimi 1980 verilerine göre 26.400.000 tondur.Türkiye'de ise aynı yıl 41.634 ton cevher üretilmiştir.Bu değer dünya üretiminin % 0,16 ' sı kadardır.

Mangan cevheri üretimine ülkemizde 1900-1911 yıllarında başlanmıştır. 1904-1905 yıllarında Doğu Karadeniz bölgesinde Peronit mangan yatağı, 1. Dünya savaşı yıllarında Fethiye-Gökçeovacık mangan cevheri işlenmiş ve satılmıştır. Burasını bir Alman firması 1927 yılında yeniden işletmeye açmış, ancak yüksek tenörlü cevherin devamlılık göstermemesi, tenörün düşmesi ve silisin artması üzerine, üretime 1945 yılında son vermiştir. 1951-1953 yılları arasında mangan fiyatlarının artması üzerine aynı firma bir miktar daha üretim yapabilmiştir.

Tavas-ulukent mangan yatağı ilk olarak 1947 yılında işletilmiş ve 11.280 ton cevher üretilmiştir. Aynı yatak 1950-1960 yılları arasında özel bir şirket tarafından işletilerek 101.640 ton cevher üretilmiştir.

1924-1944 yılları arasında ülkemizde 54.000 ton cevher üretilmiş ve tamamı ihraç edilmiştir. 2. Dünya Savaşından sonra cevher üretiminde bir gelişme olmuş ve 1945-1970 yılları arasında 879.260 tona ulaşmıştır. Bu cevherin % 70,7 si ihraç edilmiştir. Kore savaşı nedeniyle 1945-1954 yılları arasında mangan üretimi en büyük değerine ulaşmıştır.

Son yıllarda demir-çelik fabrikalarının devreye girmesiyle üretimde artış görülmektedir. İleriki yıllarda artacak olan talep, üretimde de artışı gerektirecektir.

M.T.A. genel müdürlüğünün çalışmaları sonucunda ülkemizde bulunan mangan cevherlerinin çoğu saptanmış olup bu konudaki çalışmalar sürdürülmektedir. Ülkemizin hemen tüm bölgelerinde mangan yatakları bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Doğu ve Batı Karadeniz, Trakya, Güneybatı Anadolu, Gaziantep, Bursa-Balıkesir ve Erzincan yörelerimizde olanlarıdır. Ayrıca Elazığ-Keban yöresinde bulunan cevherlerde, ekonomik ölçülerde mangan içermektedir<sup>(3)</sup>.

### 1.3 MANGAN BİLEŞİKLERİ

Mangan, ana geçiş elementlerinden birisi olup VII B grubunun ilk üyesidir. Standart elektrot potansiyeli ( $Mn^{+2} + 2e \longrightarrow Mn$ ) - 1,18 V dur. Bu değer uranyumun standart elektrot potansiyelinden büyük, çinkonunkinden

küçüktür. Atom numarası 25, kütle numarası 54,94 olan manganın bir tek kararlı doğal izotopu vardır,  $^{55}\text{Mn}$ . Birçok yapay izotopu yapılabilmektedir, ancak bunların yarıömürleri çok kısadır. Bu izotoplardan  $^{54}\text{Mn}$  en kararlı olanıdır ve yarı ömrü 310 gündür. Manganın temel haldeki elektronik yapısı  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^5 4s^2$  dir. En dış tabaka elektronları  $3d^5 4s^2$  olduğu halde, halojenlerin  $ns^2 np^5$  yapısından tamamen farklıdır. Bununla beraber  $\text{Mn}^{7+}$  ve  $\text{Cl}^{7+}$  soygaz yapısına sahiptir ve beklenildiği gibi  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ve  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  ya da  $\text{HMnO}_4$  ve  $\text{HClO}_4$  bileşikleri birbirine benzer. Düşük yükseltgenme basamaklarında mangan, periyotlu dizgede komşuları olan Cr ve özellikle demire çok benzer. Bilinen bileşiklerinde yükseltgenme basamakları -3, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7 olup, en önemli bileşiklerinde  $\text{Mn}^{2+}$  ya da  $\text{Mn}^{7+}$  halindedir.  $\text{Mn}^{4+}$  basamağı  $\text{MnO}_2$  bileşiğinden dolayı önemlidir. Manganın +2 yükseltgenme basamağında bulunduğu bileşikler asitli ortamda kararlıdır ancak bazik ortamda hemen yükseltgenir.  $\text{Mn}^{7+}$  yalnızca oksijen bileşiklerinde bulunur. Bimetalik bileşiklerinde ve karboniller içinde "0" yükseltgenme basamağındadır. Organometalik bileşiklerinde -3, -1 ve +1 halindedir. 1950 den bu yana organo mangan bileşikleri konusundaki araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Bu bölümde çalışmayla ilgisi açısından manganın (+2) ve (+4) yükseltgenme basamaklarında bulunduğu bileşikler açıklanmıştır.

#### 1.4 MANGAN (II) BİLEŞİKLERİ

Mangan (+2) yükseltgenme basamağındaki bileşiklerinde  $d^5$  konumdadır. Bunlar yüksek spinli ( $s=5/2$ ) bileşiklerdir. Ancak birkaç düşük spinli bileşikte bilinmektedir ( $s=1/2$ ).

$\text{Mn}^{2+}$  bileşikler 4 ana sınıfta toplanabilir. Basit iyonik bileşikler  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  ve  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  dır. İyi bilinen büyük moleküllü bileşiklere örnek olarak  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnS}$  ve  $\text{MnS}_2$  verilebilir. Nötral kompleksleri terahedral "Mn(2)asetilasetonat" ve oktahedral "Mn(2)asetilasetonatdihidrat" ya da "diamin" kompleksleridir.  $\text{Mn}^{2+}$ , tetrahedral bileşiklerde  $\text{Na}_2 \left[ \text{Mn}(\text{OH})_4 \right]$  ve

$(\text{NH}_4)_2(\text{MnF}_4)$  şeklinde, oktahedram bileşiklerde de  $\text{Ba}_2 [\text{Mn}(\text{OH})_6]$  ve  $\text{K}_4 [\text{Mn}(\text{CN})_6]$  şeklinde bulunur.

Basit mangan bileşiklerinde  $\text{Mn}^{2+}$  katyonu şeklindedir. Bu bileşikler alkali hidroksit ve karbonat çözeltilerinde  $\text{MnO}(\text{OH})$  şeklinde yükseltgenerek çökme eğilimi göstermelerine karşın, oldukça kararlı bileşiklerdir. Mangan tuzlarının çoğu, nötral ortamda, asitli ortama göre az hidrolizlenirler. Ancak manganhidroksitleri uzun süre içinde yükseltgenerek kahverenkli çökelek oluşturur.

$\text{MnSO}_4$  lar 7,5,4,2,1 mol su içeren çok kararlı tuzlardır. Mangan iyonları pembe renkli olmalarına karşın bazı çözeltilerinde renksizdirler. Basit mangan tuzlarının çoğu hidrat suyu içerir ve suda çözülebilir. Çoğunlukla hidrat, mangan katyonuna bağlıdır  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .  $\text{NH}_3$  ile  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  şeklindedir. Manganın önemli bileşikleri arasında çözünlüğü az olanları oksit, karbonat, fosfat ve sülfürleridir. Bunlar aynı zamanda doğal oluşumlu minerallerdir. Mangan (2) nin  $\text{MnS}$  ve  $\text{MnS}_2$  olmak üzere iki ayrı sülfürü vardır. Bunlardan  $\text{MnS}_2$  'de kürtler S-S şeklinde olup pirit yapısındadır. Herhangi bir mangan tuzu çözeltisi, amonyum sülfürle muamele edilirse, renkli  $\text{MnS}$  ve  $\text{Mn}(\text{SH})_2$  şeklinde bir çökelek oluşur. Bu çökelek çok yavaş olarak daha dayanıklı yeşil-siyah  $\text{MnS}$  çökeleğine dönüşür.  $\text{Mn}^{2+}$  katyonu tüm halojenlerle  $\text{MnX}_2$  şeklinde bileşikler verir. Bu halojenürlerin fluorürün dışındaki olanları, çeşitli hidratları halinde oldukça iyi çözümlenirler. Mangan klorürler 2,4,6,8  $\text{H}_2\text{O}$  içerirler ve manganoksitleri ya da hidroksitlerinin kristallendirme ve dehidratasyon işlemlerinden sonra  $\text{HCl}$  ile muamele edilmesinden elde edilir. Dehidratasyon işlemini tamamlamak zordur ama susuz mangan metali ya da  $\text{MnO}$  doğrudan  $\text{HCl}$  gazının etkisiyle  $\text{MnCl}_2$  'e dönüştürülebilir.  $\text{HCl}$  yüksek değerlikli manganoksitlerine de etkiyerek  $\text{MnCl}_2$  'ü oluşturur ama bu koşullarda  $\text{Cl}_2$  'da oluşur. Mangan (2) iyodür 1,2,4,6,9 su içerir ve çok higroskopiktir. Bu bileşikler vakumda dehidratize olabilir ancak  $80^\circ\text{C}$  'nin üstünde iyodür de ayrılır. Mangan iyodürler ferromagnetiktir. Mangan(2)fluorürün çözünlüğü azdır. Bu bileşik, mangan metali ya da mangan(2)oksidi  $\text{HF}$  asidinin etki -

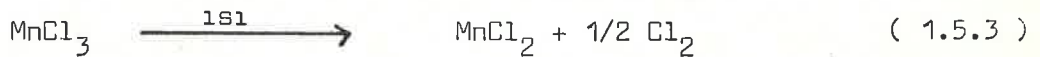
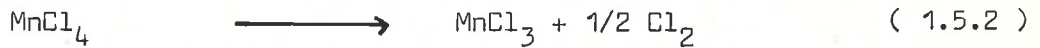
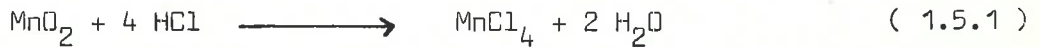
siyle elde edilebilir. Mangan(2)siyanür bileşiği de vardır ama hemen yükseltgenerek bozunur ve hiçbir zaman saf olarak bulunamaz.Mangan(2) tuzları genellikle birçok oksidasyon reaksiyonu için katalizör etkisi gösterir.

Güçlü baz özelliği gösteren  $Mn^{3+}$  iyonlarının çok fazla kompleksi yoktur.Bu tür klorürlü kompleksler 3 türdür.  $M(MnCl_3)$ ,  $M_2(MnCl_4)$  ve  $M_4(MnCl_6)$ .Fluorürlü kompleksi  $M(MnF_3)$  halinde,bromür kompleksi de yalnızca  $Ca(MnBr_4) \cdot 4H_2O$  şeklinde bulunur.İyodür kompleksi yoktur.

$Mn^{2+}$  iyonunun kelat tipi kompleksleri de bilinmektedir.Aseto asetik ester,asetondikarbolik ester,salisik aldehit,benzoil aseton ve etilendiamintetraasetat(EDTA) bu tür komplekslere örnek olarak verilebilir.Bu komplekslerin tümü soluk pembe ya da sarı renkte katıdırlar ve organik çözücülerde çözünebilirler.

#### 1.5 MANGAN (4) BİLEŞİKLERİ

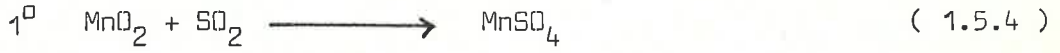
Bu grupta bulunan en önemli bileşik  $MnO_2$  dir ve bu bileşik doğal olarak siyah bir mineral olan piroluzitte bulunur. $MnO_2 \cdot 2H_2O$  yapısında olan hidratize şekli ise çözeltisinden çöktürülerek elde edilir.  $MnO_2$  suda çözünmez ve nadiren stokiyometrik oranlarda bulunan dev moleküllerden oluşmuştur.Oldukça iyi bir iletken olan  $MnO_2$ 'in  $0^\circ C$ 'da spesifik iletkenliği  $0,16 \Omega^{-1}$  dir.Isıtıldığı zaman oksijen yitirerek  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  ve  $MnO$  'lerine dönüşür.Hidratize şekli,permanganatın bazik çözelti ortamında indirgenmesinden elde edilir.Asitli ortamda yükseltgen bir maddedir ve bu amaçla endüstride kullanılır. $MnO_2$  eski bir yöntem olan Weldon yöntemiyle, $HCl$ 'dan çıkılarak  $Cl_2$  elde edilmesinde kullanılır.



Sıcak  $H_2SO_4$  içinde az miktarda  $MnO$  olması halinde katalizör ola-

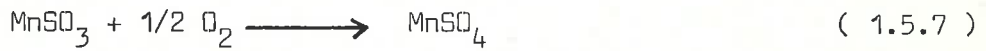
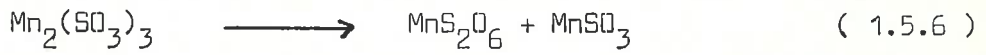
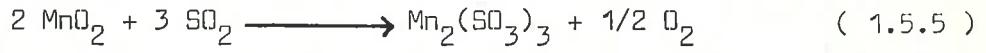
rak etki eder ve oksijen ayrılarak  $MnSO_4$  oluşur. 400-500 °C'da HF ile  $MnO_2$  etkileşerek mangan fluorür ve oksijen oluşturur.

$MnO_2$ 'nin  $SO_2$  ile olan reaksiyonu ilginçtir ve iki şekilde olur.



Yukarıdaki olayda  $MnO_2$ ,  $PbO_2$  ve  $BaO_2$  gibi davranmıştır.

2<sup>o</sup> Reaksiyon basamaklı olabilir.



Son ürün  $MnS_2O_6$  ve  $MnSO_4$ 'lardan oluşur. Bu ditiyonat üretimi reaksiyonudur ve  $PbO_2$  ya da  $BaO_2$  bu reaksiyonu vermez.

$Mn^{4+}$  amfoterik bir maddedir, tuzlarında katyon magnetik olarak bilinen bileşiklerindeyse,  $M_2(MnO_3)$  şeklinde anyon durumundadır. Magnetitler, mineral içindeki  $MnO(OH)$  ile karıştırılmamalıdır.

$MnX_4$  şeklinde basit  $Mn^{4+}$  halojenürlerinin çoğu bilinmez. Ancak,  $MnO_2$ 'in derişik HCl çözeltisinde ve - 70°C'da reaksiyona girmesi ve yine -70°C'da eter içinde kuru HCl ile siyah bir katı oluşturması  $MnCl_4$ 'in varlığının birer kanıtıdır. Bununla beraber  $MnCl_4$ 'ü korumak güçtür ve kısmen  $MnCl_3$ 'e indirgenir. Manganitler, çok zayıf bir asit olan mangan asidinin ( $H_2MnO_3$ ) ya da hidratize  $MnO_2$ 'in ( $MnO_2 \cdot 2 \quad H_2O$ ) tuzlarıdır.  $KMnO_4$ 'in zayıf bazik ortamda indirgenmesiyle elde edilebilirler. Bu işlem, kuvvetli bazik ortamda yapılırsa yine manganitler oluşur ama, ürün amorf halde ve kirlidir. Bu bileşiklerin  $MnO_2$ 'in ve istenilen katyonun oksitinin birlikte eritilmesiyle elde edilmesi daha uygundur. Kullanılacak  $M_2O$  ve  $MnO_2$  oranları bileşiğin yapısına bağımlı olarak değişir. Örneğin kalsiyummanganit,  $CaO(MnO_2)_x$ , 1,5- 5 mol  $MnO_2$ 'e karşı bir mol CaO içerebilir.

$Mn^{4+}$  'ün ana kompleksleri,  $K_2(MnX_6)$  yapısında olup X, fluorür , klorür, siyanür ya da iyodür olabilir. Bu kompleksler çabucak hidrolize



uğrarlar. Bu tür komplekslere bir örnek olan hekzafluorit,  $K_2(MnF_6)$ , sarı kristaller halindedir ve  $Mn^{5+}$  ya da  $Mn^{6+}$ 'nın derişik HF ile reaksiyo - nundan hazırlanabilir.  $M_2(MnCl_6)$  kristalleri koyu kırmızı renklidir ve permanganatla HCl gazının glasiyal asetik asit içinde reaksiyona sokul - masından elde edilir. Benzer şekilde  $K_2 [Mn(CN)_6]$  kompleksinin  $KMnO_4$  ve KCN'ün doymuş sulu çözeltisinin reaksiyona sokulmasından elde edilebile - ceği söylenebilir.

Triperoksimanganat(4),  $K_2H_2 [Mn(O)(O_2)_3]$ ,  $KMnO_4$ 'ın % 30 lük KOH ve  $H_2O_2$  ile  $-18^\circ C$ 'da etkileştirilmesiyle elde edilir. Koyu kırmızı renk - li kristallerdir ve su içinde çok yavaş çözülerek  $O_2$  gazı ve  $MnO_2$  çöke - leğine dönüşür.  $0^\circ C$  ' ın üstünde kuru ortamda patlayıcı olmasına karşın  $-60^\circ C$  ' da aseton içinde günlerce dayanır.

$MnO_2$ , proluzit içinde  $\beta$ - $MnO_2$  olarak bulunur. Cevherin birim hücresi tetragonal yapıdadır ve bir  $Mn_2O_4$  içerir. Proluzit doğal olarak oluştu - ğunda genellikle kararsızdır ve az miktarda  $(HO)^-$  iyonları ile  $Mn^{2+}$  iyon - ları içerir. Ayrıca diğer elementlerde yapıda eser miktarlarda bulunur. Saf  $MnO_2$  laboratuvarlarda mangan nitratın,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $250^\circ C$  sıcaklıkta sa - atlerce bozunmasından sonra eser miktarda ortamda kalan azotun  $500^\circ C$ ' da ısıtılarak uzaklaştırılmasından elde edilir. Bu ürün siyah renkli çok sert bir maddedir. Doğal olarak oluşan ya da laboratuvarla elde edilen  $MnO_2$ , amorf halle, çok iyi kristallenmiş proluzit haline kadar çeşitli şe - killerde bulunabilir.

$MnO_2$  ve onun polimorfik şekilleri üzerinde son yıllarda çok çalışıl - mıştır. Çünkü,  $MnO_2$  diğer maddelere göre daha uygun özellikler gösterdiğin - den depolarizör olarak kuru pillerde kullanılmaktadır.

$\gamma$ - $MnO_2$ , doğal cevherlerin oluşumunda ilk adımda ortaya çıkar. Düz - gün olmayan, kısmen hidratize olmuş ve pil yapımında kullanılan kristal - lerdir. Doğal  $\gamma$ - $MnO_2$  metallürjik cevherlerle birlikte bol miktarda Çin'de N'Suta bölgesinde bulunur. Bu bölge bu cevher yönünden ünlüdür.

A.B.D 'de bulunan Arm Signal şirketi yapay  $MnO_2$  için  $\rho$ - $MnO_2$  kav - ramını kullanır. Bu madde  $\gamma$ -tipinin kuru pilde kullanılan şeklidir <sup>(1)</sup>.

## 1.6 MANGAN BİLEŞİKLERİNİN YÜKSELTGENME REAKSİYONLARI

Birçok önemli mangan bileşiğinin ki bunlar +4, +6, +7 yükseltgenme basamaklarında mangan içerirler, yükseltgen madde olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin, özellikle  $KMnO_4$  'ın yükseltgenme reaksiyonlarının mekanizması Stewart tarafından özetlenmiştir.

Mangan(2) bileşikleri, daha yüksek değerlikli mangan içeren bileşiklerin indirgenmeleri sonucunda oluşan ürünlerdir. Yine mangan(2) bileşikleri, daha yüksek değerlikli bileşiklerine, özellikle nötral çözeltili ortamında  $KMnO_4$  tarafından yükseltgenirler. Bu koşullarda reaksiyon ürünü, çözünmeyen bir bileşik olan  $MnO_2$  'dir. Aynı zamanda  $Mn^{2+}$ , diğer oksidasyon reaksiyonlarını da katalizler.

$Mn^{3+}$  iyonları aşırı asidik olmayan çözeltili ortamında  $Mn^{2+}$  ve  $Mn^{4+}$  verir. Pirofosfat ve fluorürler derişik asitli ortamlarda sabitleştirici olarak etki gösterebilirler.  $Mn^{3+}$ , aldehit ve ketonları yükseltgeyerek 1,2 diollere parçalanabilen enollerini oluşturur. Manganik pirofosfat bileşiği bu amaçla kullanılır. Normal alkol ve alkenler  $Mn^{3+}$  'den etkilenmezler.

$Mn^{4+}$ , hemen her zaman  $MnO_2$  halinde yükseltgen madde olarak kullanılır.  $Mn^{4+}$  çözeltisi yeni çöktürülmüş kolloidal  $MnO_2$  'in,  $H_2SO_4$  içinde çözülmesiyle hazırlanabilir. Bu olay  $H_2O_2$  ve  $SO_2$  ile hızlandırılabilir. Birbirinden ayrılmayan  $\alpha$  ve  $\beta$  alkoller, petrol eteri içinde dispers sistem oluşturmuş  $MnO_2$  tarafından yükseltgenebilirler. Alken ve alkinler bu reaksiyonu vermezler.  $MnO_2$  aromatik hidrokarbonlar içinde dağıtıldığında arilalkollerini ketonlara, diarilmetanları tetraariletana yükseltgeyebilirler.

Zayıf bazik ortamlarda  $Mn^{5+}$ ,  $Mn^{6+}$  ve  $MnO_2$  'e oldu ça büyük bir hızla dönüşür.  $Mn^{5+}$ ,  $Mn^{6+}$  'ya göre zayıf bir yükseltgendir ama, primer ve sekonder alkollerini kolayca yükseltgeyebilir. Bu maddeler alkenlere, tersiyer alkollere ve fenollere kayda değer bir etki yapamazlar.

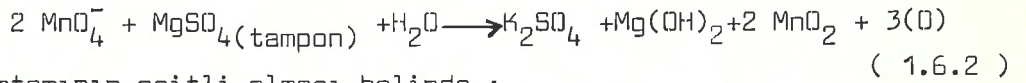
1 M olan seyreltik bazik çözeltiler içinde  $Mn^{6+}$  'ın,  $Mn^{7+}$  ve  $MnO_2$  'a

dönüşme hızı yavaş ve verim düşük olduğu halde, nötral ya da asidik ortamlarda bu dönüşüm bir anda oluşur.  $Mn^{6+}$ , birkaç istisna dışında permanganattan çok zayıf bir yükseltgendir.  $Mn^{6+}$  bileşikleriyle alkoller ve siyanür iyonu oldukça yavaş yükseltgenir. Ancak yine aynı bileşikler 1,2-diollerini oldukça hızlı parçalar ve bu arada  $Mn^{6+}$  direkt olarak  $MnO_2$ 'e indirgenir.  $Mn^{6+}$  bileşikleriyle fenol yükselttiği zaman ise  $Mn^{5+}$  içeren mavi bir çözelti oluşur.

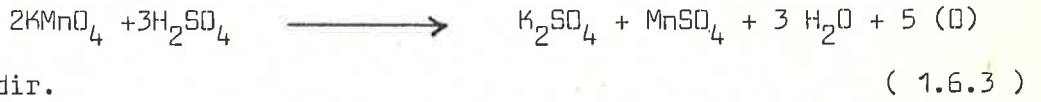
$Mn^{7+}$  bileşikleri (Permanganatlar), inorganik ve organik bileşiklerin yükseltgenmesi reaksiyonlarında hemen hemen her zaman  $KMnO_4$  halinde kullanılır. Orta şiddette bazik çözeltilerde bu yükseltgenme reaksiyonu,



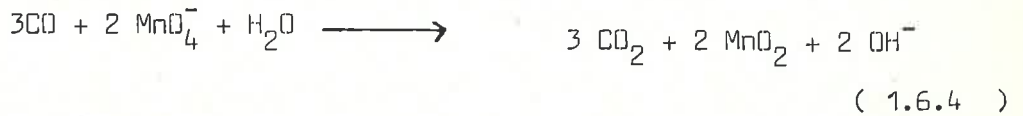
şeklinde, nötral çözelti ortamındaysa ;



Çözelti ortamının asitli olması halinde :



Bazı durumlarda kobalt ve seryumda olduğu gibi yükseltgenme sonucunda değerlik değişimi bir basamak olur.  $Co^{2+}$ 'den  $Co^{3+}$ 'e ve  $Ce^{3+}$  'den  $Ce^{4+}$  'e yükseltgenir. Bazı bileşiklerdeyse değerlik değişimi 2 basamak olabilir. Örneğin,  $Tl^+$ ,  $Tl^{3+}$ 'e ve  $Cl^-$ ,  $(OCl^-)$ 'ye dönüşür. İndirgen madde nin yükseltgenme basamağınının 1 ya da 2 basamak değişmesi, indirgenin yapısına bağlı olduğu gibi çözelti ortamınının pH'sına da bağlıdır. Stewart birçok inorganik bileşiği ve onların yükseltgenme ürünlerini orijinal referanslarıyla birlikte liste halinde vermiştir.  $CO$ 'in ve  $MnO_4^-$  ile yükseltgenmesi özel bir öneme sahiptir ve bu nedenle gaz maskelerinde kullanılmaktadır. Bu olayda  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının katalitik etkileri belirlenmiştir. Reaksiyon denklemi :



Ancak bazik çözeltiler içinde permanganat, manganat basamağına kadar indirgenir.



Organik reaksiyonlarda da mangan bileşikleri önemli yükseltgenlerdir. Bu tür reaksiyonlar doğal moleküler bileşikler tarafından, bazik ve asidik ortamda ki koşullarda kontrol edilir.  $\text{KMnO}_4$ 'ün yükseltgenme potansiyeli  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'dan daha büyüktür.

## B Ö L Ü M - 2

### MANGAN CEVHERLERİNİN İŞLENMESİ

#### 2.1 MANGAN CEVHERLERİNDE SAFSIZLIĞI OLUŞTURAN MADDELER

Genel olarak mangan cevherlerinde safsızlığı oluşturan 4 grup madde bulunur.

- 1) Metaller : Demir, çinko, kurşun, bakır, gümüş.
- 2) Gang :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kireç,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$
- 3) Uçucu maddeler :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , organik bileşikler.
- 4) Ametaller : S ve P

Bir mangan cevherinin bileşimi aşağıdaki şekilde olabilir.

Mn , min % 48	P , max % 0,18
Fe , max % 7	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , max % 6,0
$\text{SiO}_2$ , max % 10	Zn , max % 0,4

1) METALLER : Metalurjik açıdan Zn, Pb ve Cu 'ın cevher içinde olması istenmez, ancak belki çok az miktarları zararlı olmayabilir.

2) GANG BİLEŞENLERİ :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kireç,  $\text{MgO}$  gibi maddelerin cevher

içindeki miktarları ,cevherin ekonomik olmasını etkilemeyecek sınırlar-  
daysa kabul edilebilirler.Bu maddelerin çok miktarda olması,cevherin er-  
gitilmesinde oluşan cürufun artmasına neden olur.Cüruf önemli bir saf-  
sızlık giderici olmasına rağmen çok fazla olması halinde kok tüketiminin  
artmasına neden olacağı gibi,mangan veriminin düşmesine de neden olacak-  
tır.Çünkü cüruf her zaman bir miktar mangan içerir.

3) UÇUCU MADDELER : Mangan cevherlerinin çoğu  $H_2O$  içerir ve bu  $H_2O$   
taşıyıcı etki yapar. $CO_2$  ise genellikle rhodocrosite cevherlerinde  
karbonat olarak bulunur.

4) AMETALLER : Fosfor,kavurma sırasında tamamen cevherin içine ge-  
çen istenilmeyen bir bileşendir.Cevherdeki fosforu uzaklaştırmanın pra-  
tik bir yöntemi olmadığından,yüksek fosforlu cevherler,ferromanganez ve  
spiegelesien gibi çeliklerin yapımında kullanılamaz.Kükürt,kavurma sıra-  
sında mangan sülfür halinde cürufa geçer ve fosfor gibi güçlük çıkarmaz.

## 2.2 KAVURMA

Manganın metallurjik açıdan en önemli şekli ferromanganez dir.Bu  
ürün % 80 ya da daha çok mangan içerir ve diğer ana bileşeni demirdir.  
Ferromanganez yüksek fırın ya da elektrik ark fırınlarında üretilir ve  
birçok sınıfa ayrılır.Bunlardan spiegeleisen ,yüksek fırında üretilen  
yüksek karbon ve demir bileşimli bir üründür.Bu ürün % 20'nin üzerinde  
mangan içerir.Silikomanganez ise % 65-70 mangan ve % 15-20 silikon içe-  
ren bir elektrik ark fırını ürünüdür.Yüksek saflıkta mangan ise sulu çö-  
zeltisinin elektroliziyle elde edilir.

Bazı çelik firmaları ferromanganı yüksek fırınlarda üretirken ,  
bazıları bu amaçla elektrik ark fırınlarını kullanırlar.

## 2.3 YÜKSEK FIRINDA FERROMANGAN ÜRETİMİ

### 1) HAMMADDELER

Ferromangan üretimi için kullanılan cevherin kesin bir tanımı yok-  
tur.Kalite ve fiyat bakımından uygun olan her cevher bu amaçla kullanı-  
labılır.Öncelikle cevherler fiziksel yapılarına göre sınıflandırılıp bir

karışım hazırlanır.Hazırlanan karışım fırına yüklenir ve sonuçta karışımın yapısına uygun bir alaşım elde edilir.

Hammadde olarak  $\text{SiO}_2$  içeriği az olan cevherler tercih edilir,Çünkü, cevherde  $\text{SiO}_2$  oranının yükselmesi mangan kaybının artmasına neden olur. Yapılan hesaplar,herbir birim ağırlık cürufa karşılık,birim ağırlık karbon kullanmak gerektiğini ortaya koymuştur.Bu da aşırı  $\text{SiO}_2$  içeren cevherlerden demirli alaşımların elde edilmesinde maliyet arttırıcı bir etkindir.

Ferromangan içinde P oranı % 0,30 un üstünde olmamalıdır.Bu nedenle kullanılan kok ve sıvı maddeler bu miktarın en çok yarısı kadar P içermelidir.

Yüksek fırında mangan üretiminde kullanılacak kokun kül oranı düşük olmalıdır.Çünkü,kokun kül oranının yüksek olması,cürufun artmasına, bu da mangan veriminin düşmesine neden olur.Kül oranı yüksek koktan 1814,4-2721,6 Kg kullanılması halinde,cüruf yaklaşık olarak 45,36 kg artar.

Cüruf aynı zamanda kireçtaşı içindeki  $\text{SiO}_2$  'in fazla olması ile de artış gösterir.Yüksek oranda  $\text{SiO}_2$  içeren kireçtaşının kullanılması halinde,gang ve kül içinde bulunan ve çözünebilir nitelikte olan  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$  miktarları da düşer.

Yüksek fırınlarda,işlemin ekonomik olması cevherin fiziksel yapısına da bağlıdır.İri tanecikli cevherlerin kabaca karıştırılarak temizlenmesi,ince taneciklilere oranla daha kolay olur.Cevherin tozunun akışkangaz ile temizlenerek,fırına biriketler halinde yeniden yüklenmesi mümkünse de,bu işlem sırasında sürüklenmeden dolayı mangan kaybı olur.

Cevherin fiziksel karakteri ,gaz akışına karşı gösterdiği direnç açısından önemlidir.Kaba kok parçacıklarının poröz bir kolon gibi davranarak gazın akışına direnç göstermemesine karşın,ince tanecikli cevher kok arasına girerek gaz akışını engeller ve kütlenin her yanına homojen

dağılmasını önler. Bu etki fırında sıcaklığın katı ve gaz fazına farklı iletilmesine neden olur. Pik demiri fırınlarında hava basıncı çok yükseltilerek yüklenen cevher içine nüfuz eden gaz miktarı arttırılabilir, ancak bu yöntem Ferromangan fırınlarında, manganın gazla sürüklenerek ziyan olmasına yol açar.

## 2 ) İŞLEM

Ferromangan yüksek fırınlarında düşük basınçta çalışılır. Silikon kolaylıkla kontrol edilebilir ve ortamda bulunan S bir sorun çıkarmaz. Az yakıt kullanılarak maksimum oranda mangan elde edilmesi , uygulanan işlemin ana sorunudur. Bu fırınlarda mangan verimi

- a) Cüruf miktarına,
- b) Cürufun bazikliğine,
- c) Yüksek fırının sıcaklığına,
- d) Cevher taneciklerinin büyüklüğüne bağlıdır.

Çok miktarlarda yakıt kullanılmasına karşın, Ferromangan fırınlarının sıcaklığı, pik demir fırınlarınınkinden düşüktür. Sıcaklığın düşük olmasında birçok etken rol oynar. Bu etkenlerden birisi,  $MnO$  ile C ya da CO arasındaki reaksiyonun çok ısıalan olmasıdır. Cüruf düşük sıcaklıkta oluşmuştur, erime noktasının hemen üstünde akıcıdır ve oldukça düşük sıcaklıkta potaya taşınır. Ergime olayından hemen sonra cüruf, kok parçalarının arasına dağılır ve ısı enerjisini soğurur. Böylece ancak küçük bir enerji dayanak (bosh) içinde kalır. Bu soğutma etkisi, soğuk cüruf ve ocak hamlacı arasında büyük termal etkiye neden olur. Potada sıcaklığın düşük olması nedeniyle yüksek sıcaklık isteyen  $MnO$ 'ın indirgenmesini sağlayamaz.

Karbonatların kavrulma sıcaklığı ve reaksiyon ortamındaki nem bakımından ferromangan fırınlarıyla pikdemir fırınları birbirine benzer. Isı enerjisinin metal ve cüruf tarafından fırın dışına taşınması da bu iki tip fırında aynıdır. Ancak ferromangan fırınlarından çıkış gazları tarafından taşınan enerji 2,5 kat daha fazladır. Bu nedenle 1 ton ferro-

mangan için,pik demirin tonu başına kullanılan 2,5-5 katı kadar yakıtta gereksinim vardır.

#### 2.4 BAZİK CÜRUFLLARIN KULLANILMASI

Ana ferromangan yüküne kireçtaşı ya da dolomit katılır ve  $SiO_2$ 'de eklenerek indirgen madde eşliğinde  $MnO$  indirgenir.Çoğu zaman kullanılan bazların (  $CaO,MgO,BaO,MnO$  ) asite (  $SiO_2$  ) oranı yaklaşık 2:1 dir.

#### 2.5 FIRIN

Ferromangan yüksek fırını,genellikle pikdemir fırınlarından daha küçüktür ve hava sıcaklığı yaklaşık  $1100-1200^{\circ}F$  azdır.Ferromangan fırınlarında üfleme çok yavaştır.Mekanik parçaların hareketi açısından,ferromangan fırınları,pikdemir fırınlarından farklıdır.Hava akımı içindeki oksijen arttırılarak işlemin ekonomik olması sağlanır.

#### 2.6 YÜKSEK SAFLIKTA MANGAN ELDE EDİLMESİ

Yüksek saflıkta mangan elektrolitik olarak elde edilir.Elektroliz işlemi,cevherin silikon ve alüminyumla elektrik fırınlarında işlenmesi ile elde edilen mangana uygulanır.

Elektrolitik mangan ticari olarak "Mining and Metal Division of Union Carbide Corporation" ve " by Foote Mineral Company" şirketleri tarafından üretilmektedir.

"Bureau of Mines" işleminde elektrolizlenecek manganın üretilmesi için önce cevher kavrulur.Böylece yüksek manganoksitleri, $MnO$ 'e indirgenir.Sonra  $H_2SO_4$  ile  $pH=3$ 'e getirilerek mangan,çözeltiye  $MnSO_4$  halinde alınır.Bu işlemden sonra çözeltinin  $pH$  sı  $NH_3$  ile 6 ya getirilir.Bazı durumlarda da cevher yakılarak toz edilip demir ve alüminyum çöktürülür ve süzülerek ayrılır.Arsenik,bakır,çinko,kurşun,kobalt ve molibden çözültiden  $H_2S$  gazı geçirilerek sülfürleri halinde çöktürülüp ayrılır.Demir sülfür katılarak kolloidal metalik sülfürler ve organik maddeler de ayrılır.Sonra çözeltiye elektroliz işlemi uygulanır.Elektroliz koşulları Tablo 2 'de verilmiştir.



## B Ö L Ü M - 3

### 3.1 DÜŞÜK TENÖRLÜ PİROLUZİT CEVHERLERİNİN İŞLENMESİ

Bir çok ülke gereksinimleri olan mangan bileşiklerini yüksek tenörlü cevherleri olmadığı için, düşük tenörlü cevherlerden sağlarlar. Yüksek tenörlü mangan cevheri ülkemizde yoktur. Yüksek tenörlü cevheri işlemek için geliştirilmiş flotasyon, magnetik ayırma gibi mekanik ve fiziksel yöntemler, düşük tenörlü mangan cevherlerinde başarılı olamamıştır. Bu nedenle hidrometalurjik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu görülmektedir.

Metalurji endüstrisinin gereksinim duyduğu konsantre manganın üretimi için endüstriyel bazda hidrometalurjik yöntemler bulunmuş ve uygulanmıştır. Piroluzit cevherlerinin kükürtdioksit ile özütlenmesi, azotdioksit ile özütlenmesi, asidik çözeltilerle özütlenmesi, asit ortamında pirit ile özütlenmesi, indirgenmiş cevherin amonyum sülfat çözeltisiyle özütlenmesi bu yöntemlerin çeşitli örnekleridir.

Düşük tenörlü cevherlerden yararlanmanın bir başka yolu kimyasal endüstri için mangan bileşiklerinin üretilmesidir. Yüksek saflıkta mangan (II) karbonat üretimi için geliştirilmiş amonyum karbonat yöntemi sayılabilir. Mangan(II) sülfat diğer önemli bir mangan bileşiği olup, endüstride yaygın olarak kullanılır. Mangan(II) sülfat aynı zamanda diğer mangan bileşikleri için önemli bir çıkış maddesidir. Bu bileşik, doğal mangan(II) karbonat cevherinden asit özütlemesiyle doğrudan elde edilebileceği gibi yüksek tenörlü piroluzit cevherinden direkt işleme de elde edilebilir.

Piroluzit, kok ve linyit gibi katı indirgeyici maddelerle ya da mazot, ağır yağ gibi sıvı indirgeyicilerle pirometalurjik olarak indirgenbilir. Oluşan mangan(II) oksit, sülfürik asit ile özütlenerek mangan(II) sülfat elde edilebilir. Ancak bu yöntemin bazı önemli sakıncaları vardır. Şöyle ki; bu koşullarda piroluzit içinde bulunan demir(III) oksit safsız-

lığı, demir(II)oksit indirgenir. Bu bileşiğin ayrılması ekonomik yönden oldukça güçtür. İndirgeme işlemi düşük sıcaklıkta gaz indirgenler ile gerçekleştirilirse bu sakınca ortadan kalkar. Bu amaçla şehir gazı, kalorifer kazanlarındaki atık gaz ya da doğal gaz kullanılabilir.

Düşük tenörlü piroluzit cevherinin değerlendirilmesi amacıyla geliştirilmiş bir başka yöntemde de adyabatik koşullarda piroluzit, sülfürik asitli ortamda talaş ile indirgenir. Yapılan bu çalışmada işlemin nötralleştirme, süzme ve kristallendirme basamaklarının optimum koşulları araştırılmıştır. Optimum nokta dolayında yalnızca reaksiyon zamanının etkin olduğu % 95 güvenilirlikle verilmiştir. Toplam indirgenme ısısı  $474,8 \text{ k cal kg}^{-1}$  olarak belirtilmiştir. Yine aynı çalışmacılar % 99,6 saflıkta ve % 95 ve - rimle  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristalleri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Çalışmanın bir üstünlüğü de ortamda bulunan safsızlıkların herhangi bir sorun çıkarmamasıdır. (4)

### 3.2 BU ÇALIŞMANIN AMACI

Türkiye'nin çeşitli yörelerinde 28 milyon ton düşük tenörlü mangan cevherleri bulunmaktadır. Bu cevherlerin işlenmesi için uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntemin bulunması gereği açıktır. Bu çalışmada geliştirilen yöntemde yöremizde bol bulunan kavak ağacı talaşı indirgen madde olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada öncelikle bu tür cevherlerden saf mangan (II) sülfat elde edilmesi amaçlandı. İkinci aşamada ise yöntemin gümüşlü piroluzit cevherine uygulanması ve mangani ayrılan cevherden gümüşün ekonomik bir şekilde kazanılması amaçlanmıştır.

## B Ö L Ü M - 4

### DENEYLER

#### 4.1 KULLANILAN ALETLER

Deneylelerde mettler HIO marka terazi,elektro helios marka etüv,NEL marka pH metre kullanılmıştır.Kullanılan kül fırını Nüve MF 120 markadır. Elektro-Mag sepet ısıtıcısı da deneyler sırasında kullanılmıştır.

Deneylelerde kullanılan cam araçlar 100 cm<sup>3</sup>,250 cm<sup>3</sup>,500 cm<sup>3</sup>,2000 cm<sup>3</sup> hacimli beherler; 250 cm<sup>3</sup> ve 500 cm<sup>3</sup> hacimli rodajlı erlenler; 25 cm<sup>3</sup> ve 50 cm<sup>3</sup> hacimli büretler; 1 cm<sup>3</sup>,5 cm<sup>3</sup>,10 cm<sup>3</sup>,25 cm<sup>3</sup>,50 cm<sup>3</sup> ve 100 cm<sup>3</sup> hacimli pipetlerdir.Ayrıca goch krozeleri ve ayırma hunileri de kullanılan cam araçlardandır.Özel olarak imal ettirilen cam reaktör,geri soğutucu ve termostat da kullanılan araçlardır.Deneyleler sırasında hacimleri 10 cm<sup>3</sup> den 2000 cm<sup>3</sup>'e dek değişen çeşitli boylarda balon jöjelerden de çözelti hazırlanmasında yararlanılmıştır.

#### 4.2 KULLANILAN MADDELER

Deneylelerde kullanılan %98 lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, % 65 lik HNO<sub>3</sub>, % 37 lik HCl Merck marka olup şişelerinden alındığı şekilde kullanılmıştır.Katı haldeki kimyasal maddelerin tümü Merck marka olup,105-120<sup>0</sup>C'a ayarlanmış etüvde kurutulularak kullanılmıştır.

#### 4.3 DENEYLER

Bu deneylelerde Kralkızı Barajı'ndan sağlanan piroluzit ve Elazığ Keban yöresinden sağlanan gümüşlü piroluzit örnekleri kullanılmıştır.

Deneylelerde öncelikle piroluzitin bileşiminde MnO<sub>2</sub> halinde bulunan manganın,MnSO<sub>4</sub> haline dönüştürölüp sulu çözeltiye alınması amaçlanmıştır.

Kralkızı Barajı'ndan sağlanan piroluzit örneği üzerinde denemelere başlamadan önce yüzde bileşimi saptanmıştır.

#### 4.4 TOPLAM MANGAN TAYİNİ

Piroluzitin içerdiği toplam mangan miktarını bulmak için TSE tarafından verilen volümetrik permanganat yöntemi kullanılmıştır.

Bu yöntem, iki değerlikli mangan iyonlarının potasyum permanganatla dört değerlikli mangan iyonlarına yükseltgenmesi esasına dayanır. Yükseltgenme işlemi çinko oksitle nötralleştirilmiş ortamda ve sıcakta yapılmıştır.

Analiz için 100 ve 160 mesh boyutları arasında toplanmış 0,5861 g ve 0,5227 g lık iki piroluzit örneği alınmış ve paralel iki deney yapılmıştır. Bu örneklerin herbiri üzerinde aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

Porselen krozeye bırakılan örnek 700°C'da kızdırıldıktan sonra 100 cm<sup>3</sup> lük bir behere alınıp 1-2 cm<sup>3</sup> suyla ıslatılıp, 10 cm<sup>3</sup> HCl ile kuruluğa dek ve dikkatlice ısıtılmış ve 4-5 cm<sup>3</sup> HCl katılıp bir süre kendi haline bırakılmıştır. Sonra 50-60 cm<sup>3</sup> sıcak su ile seyreltilerek siyah bant süzgeç kağıdından süzülüp çözünmeyen kalıntıdan ayrılmıştır. Kalıntı 3-4 kez 1 : 50 oranında seyreltilmiş HCl ve 4 kez de sıcak suyla yıkanarak platin bir krozeye yerleştirilmiştir. Kurutularak yakılan kroze içeriğine 1 : 1 oranında seyreltilmiş 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 3-5 cm<sup>3</sup> HCl katılarak SO<sub>3</sub> dumanları gözükünceye dek ısıtılmıştır. Kroze soğutulup içerisine 4 cm<sup>3</sup> 1 : 1 oranında HCl katılıp 3-4 dakika ısıtılmış ve bu çözelti ilk çözeltiye katılmıştır. Çözeltiye 2 cm<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> çözeltisi ( 50 g dm<sup>-3</sup> ) katılıp sıcak su ile hacim 500 cm<sup>3</sup>'e tamalanmıştır. Bundan sonra çözelti sürekli karıştırılırken, çöken hidroksitler tamamen koagüle olana dek azar azar çinko oksit katılmıştır.

Erlendeki çözelti ayarlı KMnO<sub>4</sub> ile titre edilmiştir. Titrasyon dönüm noktasında, kahverenkli MnO<sub>2</sub> çökeleği üzerindeki çözeltinin rengi hafif pembeye dönüşmüştür.

Titrasyonda birinci örnek için 137,2 cm<sup>3</sup> 0,0958 N KMnO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Bu analizde kullanılan KMnO<sub>4</sub> asitli ortamda Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'a karşı ayarlanmıştır. Oysa mangan analizi çinko oksit ile sağlanan zayıf bazik or -

tamda gerçekleşmektedir.



Bu nedenle hesaplar yapılırken  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin normalitesi 3/5 katsayısı ile çarpılmıştır.

$$N \times V = \frac{g}{m_e} \quad \text{eşitliği kullanılarak}$$

$$g_{\text{Mn}} = 3 / 5 \times 0,0958 \text{ N} \times 137,2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^{-3} \times 54,94 / 2 \text{ g ek}^{-1}$$

$$g_{\text{Mn}} = 0,2166 \text{ g bulunmuştur.}$$

Alınan piroluzit 0,5861 g olduğundan toplam mangan yüzdesi:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,2166 \text{ g}}{0,5861 \text{ g}} \times 100 = 36,96 \text{ olarak bulunur.}$$

İkinci örnek için 122,5  $\text{cm}^3$   $\text{KMnO}_4$  çözeltisi kullanıldığından :

$$g_{\text{Mn}} = 3 / 5 \times 0,0958 \text{ N} \times 122,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^{-3} \times 54,94 / 2 \text{ g ek}^{-1}$$

$$g_{\text{Mn}} = 0,1934 \text{ g bulunur.}$$

Alınan piroluzit 0,5227 g olduğundan :

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,1934 \text{ g}}{0,5227 \text{ g}} \times 100 = 37,00$$

$$\text{Ortalama } \% \text{ Mn} = \frac{36,96 + 37,00}{2}$$

Buradan piroluzitin % 36,98 Mn içerdiği bulunur.

Yöntemin duyarlılığı  $\pm$  % 0,15 olarak verilmiştir<sup>(5)</sup>.

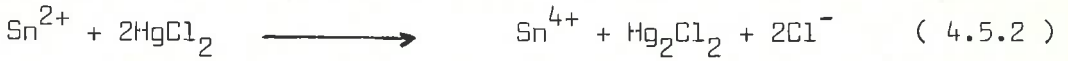
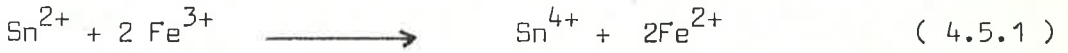
#### 4.5 TOPLAM DEMİR TAYİNİ

Piroluzit içindeki toplam demir miktarını bulmak için yine TSE tarafından verilen bikromat yöntemi kullanılmıştır<sup>(6)</sup>.

Bu yöntemde örnek öncelikle derişik HCl ile çözölür.Üç değerklikli demir iyonu,kalay (ll) klorür ile indirgenir,kalay (ll) klorürün fazlası civa (ll) klorür ile yükseltgenir.İndirgenmiş demir,sodyum difenil sül - fonat indikatörü yanında potasyum bikromat ile titre edilir.

Analiz için 100 ve 160 mesh boyutları arasında toplanmış piroluzit- ten 0,8212 g ve 0,9132 g olmak üzere iki örnek alınmıştır.Bu iki örnek üzerinde ayrı ayrı aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

Örnek 100 cm<sup>3</sup> lük bir beher içinde 15 cm<sup>3</sup> derişik HCl ile tamamen gözününceye dek ısıtıldı.Çözeltinin rengi gidene dek damla damla kalay (ll) klorür ( 100 g dm<sup>-3</sup>) gözeltisi katıldı.Bu arada kalay (ll ) klorürün fazlasının 1-2 damlayı geçmemesine özen gösterilerek kalay (ll) klorürün fazlası,civa (ll) klorürle yükseltgendi.Bu deney sırasında:



reaksiyonları gerçekleşmiştir.

Çözeltinin hacmi soğuk su ile 250 cm<sup>3</sup> e tamamlanarak 25 cm<sup>3</sup> asit ka- rışımı ( asit karışımı 250 cm<sup>3</sup> derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,750 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O ve 50 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> den hazırlanmıştır)katılmıştır.Hazırlanan karışım 2 cm<sup>3</sup> difenil amin sülfonat katılıp,renk yeşilden menekşeye dönene dek ayarlı potasyum bikromat gözeltisiyle titre edilmiştir.

Analizde kullanılan potasyum bikromat gözeltisi ,suda gözöldükten sonra yeniden kristallendirilip 180-200<sup>o</sup> C'da kurutulan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'dan 1,7558 g alınıp az miktarda suda gözözdükten sonra hacmin 1 dm<sup>3</sup>' e ta - mamlanması ile hazırlanmıştır.

Titrasyonda gerçekleşen reaksiyon:



denklemine uygun olarak gerçekleşmiştir.

Birinci örnek için  $1,5 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  harcandı.

Kullanılan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın  $1 \text{ cm}^3$ 'ündeki  $m_e$  sayısı:

$$\frac{1,7558 \text{ mg cm}^{-3} \times 1 \text{ cm}^3}{\frac{294,196}{6000} \text{ mg m}_e^{-1}} = 35,8 \text{ m}_e$$

$$35,8 \text{ m}_e \text{ Fe} = 35,8 \text{ m}_e \times \frac{55,847}{1000} \text{ mg m}_e^{-1}$$

$$g_{\text{Fe}} = 1,9998 \text{ mg} \sim 0,002 \text{ g olur.}$$

Ö halde kullanılan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın  $1 \text{ cm}^3$ 'ü  $0,002 \text{ g}$  demire karşılık gelmektedir.

Birinci örnek için harcanan potasyum bikromat  $1,5 \text{ cm}^3$  olduğundan:

$$\text{Örnekteki demir} = 1,5 \text{ cm}^3 \times 0,002 \text{ g cm}^{-3}$$

$$g_{\text{Fe}} = 0,0030 \text{ g bulunur.}$$

$$\% \text{Fe} = \frac{0,0030}{0,8212} \times 100 \approx 0,36$$

İkinci örnek için harcanan potasyum bikromat  $1,7 \text{ cm}^3$  olup

$$g_{\text{Fe}} = 1,7 \text{ cm}^3 \times 0,002 \text{ g cm}^{-3}$$

$$g_{\text{Fe}} = 0,0034 \text{ g bulunur.}$$

$$\% \text{Fe} = \frac{0,0034}{0,9132} \times 100 = 0,37$$

$$\text{Ortalama } \% \text{Fe} = \frac{0,36 + 0,37}{2}$$

$$\% \text{Fe} = 0,365 \quad \%0,37 \text{ bulunur.}$$

#### 4.6 KALSİYUM OKSİT VE MAGNEZYUM OKSİT TAYİNİ

##### 1) KALSİYUM OKSİT TAYİNİ

Piroluzit içindeki kalsiyum oksit ve magnezyum oksit miktarları TSE tarafından verilen oksalat ve pirofosfat yöntemleriyle gravimetrik olarak saptanmıştır<sup>(7)</sup>.

Bu yöntemde piroluzit içindeki silisik asit, mangan hidroksit, demir (III) hidroksitlerin çöktürülerek ayrılmasından sonra kalsiyum, amonyum oksalat çözeltisiyle çöktürülür. Çökelek yakılarak kalsiyum okside dönüştürülür. Sonra kalsiyum oksit kalıntısı tartılır.

Kalsiyum oksitinin analizi için 105-110°C'da 2 saat kurutulmuş 100-160 mesh boyutları arasındaki piroluzitten 0,9896g ve 0,9982 g olmak üzere iki örnek alınmış ve her bir örneğe aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

Örnek 100 cm<sup>3</sup>'lük bir behere alınıp 15 cm<sup>3</sup> derişik HCl ile ısıtılarak çözülmüş ve çözelti kuruluğa dek buharlaştırılmıştır. Kalıntıya derişik HCl'den 10 cm<sup>3</sup> katılıp yeniden kuruluğa dek ısıtıldıktan sonra 60 dakika süre ile 120-130°C'a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir.

Kuru kalıntıya 10-15 cm<sup>3</sup> derişik HCl katılıp 5 dakika hafifçe ısıtılıp 30-40 cm<sup>3</sup> sıcak su katılarak kaynatılmıştır. Çözünmeyen kalıntı mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp, süzüntü 400 cm<sup>3</sup>'lük bir behere alınmıştır. Süzgeç kağıdındaki kalıntı 3-4 kez seyreltik ( 1 : 50 ) HCl ve sonra 7 kez sıcak su ile yıkanmıştır. Süzgeç kağıdı ve kalıntı platin krozeye yerleştirilip kurutulmuş ve 500-600°C'a ayarlanmış bir fırında yakılmıştır. Kroze ve içindekiler soğutulup 2-3 damla su ile ıslatılmış ve 2-3 damla derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 7 cm<sup>3</sup> % 40'luk HCl katılıp kuruluğa dek buharlaştırılmıştır. Sonra kuru kalıntı 500-600°C'da yakılıp soğutulmuş ve 4 g susuz sodyum karbonatla karıştırılmıştır. Krozenin kapağı kapatılarak karışıma 900-1000°C da 25 dakika eritiş işlemi uygulanmıştır. Soğutulan kroze ve içeriği 200 cm<sup>3</sup> lük bir behere alınıp, 50-60 cm<sup>3</sup> sıcak su katılıp erimiş kütle tamamen çözününceye dek ısıtılmıştır. Kroze ve kapağı su ile yıkanıp çıkarıldıktan sonra çözelti 2-3 dakika kaynatılmıştır. Çözelti üzerine bir miktar kağıt hamuru konulmuş mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve kalıntı sodyum karbonat çözeltisi ile (10 gdm<sup>-3</sup>) 3-4 kez yıkanmıştır.

Süzgeç üzerindeki yıkanmış kalıntı 15 cm<sup>3</sup> sıcak, seyreltik ( 1 : 4 ) hidroklorik asit ile çözülmüş, süzgeç sıcak su ile 3-4 kez yıkanmış ve



elde edilen çözelti asıl çözeltiliye katılmıştır.

Birleştirilmiş çözelti  $150 \text{ cm}^3$  kalıncaya dek buharlaştırılıp 5 g amonyum klorür, 2-3 damla metil kırmızısı ve çözeltilinin rengi sarıya dönünceye dek amonyak katılmıştır. Çözeltiliye 2-3 damla hidroklorik asit, 3-4 g amonyum persülfat ve  $4 \text{ cm}^3$  amonyak katılmış ve kalıntı tamamen çökünceye dek ısıtılmıştır. Manganın tamamen çökmesini sağlamak için çözeltilide daima amonyağın aşırısının bulunmasına dikkat edilmiştir. Hidroksitler siyah bant süzgeç kağıdından süzülüp, 5-6 kez sıcak amonyum klorür çözeltisi ( $20 \text{ g dm}^{-3}$ ) ve su ile yıkanmıştır. Süzgeç üzerindeki kalıntı  $35 \text{ cm}^3$  sıcak, seyreltik (1 : 4) ve içinde 10 damla hidrojen peroksit bulunan hidroklorik asitte çözülmüştür.

Kalıntı çözüldükten sonra süzgeç 3-4 kez seyreltik (1 : 50) hidroklorik asit ve sonra 4-5 kez sıcak su ile yıkanıp süzgeç atılmıştır. Elde edilen çözeltiliye 5 g amonyum klorür katılıp, amonyak ve amonyum persülfat ile hidroksitler yukarıda verilen açıklamaya göre çöktürülmüştür. Kalıntı yine siyah bant süzgeç kağıdından süzülüp 8-10 kez sıcak amonyum klorür ( $20 \text{ g dm}^{-3}$ ) çözeltisi ile yıkanıp, süzüntü asıl çözeltiliye katılmıştır.

Birleştirilmiş çözelti  $200 \text{ cm}^3$  kalana dek buharlaştırılıp, amonyak ile metil kırmızısının rengi sarıya dönünceye dek nütürleştirildi. Herhangibir çökellik oluşmadı, bu ortamda mangan kalmadığını gösteriyordu. Bundan sonra çözelti derişik hidroklorik asit ile asidik yapılmıştır.

Çözelti kaynatılıp,  $40 \text{ cm}^3$  sıcak amonyum oksalat çözeltisi ( $40 \text{ g dm}^{-3}$ ) katılıp sürekli karıştırılarak, indikatörün rengi değişene dek amonyak katılmıştır. Sonra 1-2 dakika kaynatılıp bir gece bekletilmiştir.

Bu işlemler sonucunda oluşan kalsiyum oksalat çökeleği mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp, çökelek 8-10 kez amonyum oksalat ( $1 \text{ g dm}^{-3}$ ) çözeltisi ile yıkanmıştır. Burada elde edilen çözelti magnezyum tayini için saklanmıştır. Süzgeç üzerindeki kalıntı  $20 \text{ cm}^3$  seyreltik (1 : 4) hidroklorik asit ile çözümlenip süzüntü bir beherde toplanmıştır. Süzgeç 6-8 kez seyreltik (1 : 50) hidroklorik asit ile yıkanmıştır.

Çözelti hacmi su ile 150 cm<sup>3</sup>'e tamamlanıp, kalsiyum, 15-20 cm<sup>3</sup> amonyum oksalat çözeltisiyle önceden anlatılan şekilde çöktürülmüştür. 3 -4 saat kendi haline bırakılan çökelek mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve 8-10 kez soğuk ve seyreltik ( 1 gdm<sup>-3</sup> ) amonyum oksalat çözeltisiyle yıkanmıştır. Elde edilen süzöntü magnezyum tayini için ayrılan çözeltiye katılmıştır.

İçinde çökelek bulunan süzgeç, değişmez ağırlığı bilinen bir platin krozeye konulmuş ve 1000-1100°C'a ayarlanmış kül fırınında değişmez ağırlığa gelene dek kızdırılıp soğutulmuş ve kapağı kapatılarak hemen tartılmıştır.

Birinci örnek : 0,9896 g

Platin kroze : 23,3879 g

Platin kroze + CaO : 23,3889 g

g<sub>CaO</sub> : 0,0010 g

$$\% \text{CaO} : \frac{0,0010}{0,9896} \times 100 \approx 0,10$$

İkinci örnek : 0,9982 g

Platin kroze : 23,3879 g

Platin kroze + CaO : 23,3890 g

g<sub>CaO</sub> : 0,0011 g

$$\% \text{CaO} : \frac{0,0011}{0,9982} \times 100 \approx 0,11$$

$$\text{Ortalama \%CaO} : \frac{0,10 + 0,11}{2} \approx \% 0,11 \text{ CaO içermektedir.}$$

Yöntemin duyarlılığı  $\pm$  % 0,02 olarak verilmiştir.

## 2) MAGNEZYUM OKSİT TAYİNİ

Silisyum dioksit, mangan, demir, kalsiyum ve diğer bozucu bileşenler ayrıldıktan sonra magnezyum, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O halinde diamonyum hidrojen fosfat kullanılarak kalsiyum oksalat çökeleğinin süzöntüsünden çöktürülür. Çökelek yakılır ve magnezyum pirofosfat (Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) halinde tartıla-

rak cevherdeki magnezyum oksit miktarı bulunur.

Kalsiyum oksalatın çöktürülmesinden sonra elde edilen süzöntü, kristallenme başlayıncaya dek buharlaştırılmıştır.  $60 \text{ cm}^3$  derişik nitrik asit katılıp, beherin ağızı bir saat camı ile kapatılarak, sıçramaların olmaması için dikkatle kuruluğa dek ısıtılmıştır. Kalıntı  $250 \text{ cm}^3$  suda çözülüp içine 3 damla metil oranj çözeltisi,  $5 \text{ cm}^3$  derişik hidroklorik ve  $40 \text{ cm}^3$  diamonyum hidrojen fosfat çözeltisi (  $100 \text{ gdm}^{-3}$  ) katılmıştır. Bir taraftan karıştırılan çözeltiye indikatörün rengi değişinceye ve magnezyum amonyum fosfat çökmeye başlayıncaya dek amonyak katılmıştır. Bir miktar amonyak daha katılan beher ağızı kapatılarak bir gece kendi haline bırakılmıştır.

Kalıntı mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş, 5-6 kez amonyak çözeltisi ( 1:20 ) ile yıkanmıştır. Süzöntü bir gün bekletilip, magnezyum çökmesinin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilmiş ve tamamlandığı gözlenmiştir.

Süzgeç üzerindeki kalıntı,  $20 \text{ cm}^3$  sıcak ve seyreltik ( 1:4 ) hidroklorik asit katılarak çözölmüş ve süzgeç kağıdı sıcak ve seyreltik ( 1:50 ) hidroklorik asit ile 8-10 kez yıkanmıştır.

Elde edilen çözelti su ile  $150 \text{ cm}^3$ 'e tamamlanıp yukarıda anlatıldığı şekilde magnezyum çöktürölmüştür.

Böylece elde edilen çökelek seyreltik ( 1:20 ) amonyak ile klorür iyonları giderilinceye kadar yıkandı. Klorür iyonlarının varlığı nitrik asitli ortamda gümüş nitrat çözeltisi (  $2 \text{ gdm}^{-3}$  ) ile kontrol edilmiştir. Süzgeç kağıdı çökelekle birlikte değişmez ağırlığı bilinen platin kroze-ye yerleştirilmiştir. Kroze ve içeriği  $450-500^\circ\text{C}$ 'da sonra  $1000-1100^\circ\text{C}$  da 25-30 dakika yakılıp, soğutulup tartılmıştır.

1. Örnek : 0,9896 g

Platin kroze : 23,3879 g

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  : 0,0028 g

Platin kroze +  $Mg_2P_2O_7$  : 23,3907 g

$g_{MgO}$  : 0,0028 x 0,3623

$g_{MgO}$  : 0,0010 g

0,3623 : Magnezyum pirofosfatı magnezyum oksite çevirme faktörü

% MgO :  $\frac{0,0010}{0,9896} \times 100 \approx 0,10$

2.Örnek : 0,9982 g

Platin kroze : 23,3879 g

Platin kroze +  $Mg_2P_2O_7$ : 23,3907 g

$g_{Mg_2P_2O_7}$  : 0,0028 g

$g_{MgO}$  : 0,0028 x 0,3623

$g_{MgO}$  : 0,0010 g

% MgO :  $\frac{0,0010}{0,9982} \times 100 = 0,10$

Ortalama % MgO :  $\frac{0,10 + 0,10}{2}$

% 0,10 MgO içermektedir.

Yöntemin duyarlılığı  $\pm$  %0,02 olarak verilmiştir.

#### 4.7 SİLİSYUM DİOKSİT MİKTARININ TAYİNİ

Silisyum dioksit analizi de TSE'nin verdiği gravimetrik hidroklorik asit yöntemi ile yapılmıştır<sup>(8)</sup>.

Bu yöntemde cevher örneği hidroklorik asitte çözülür;çözünmeyen kalıntı sodyum karbonat eritişi ile çözünür hale getirilir ve asil çözel - tiye katılır.Bu çözeltili,iki kez kuruyuncaya dek buharlaştırılarak,içeri - sindeki silisik asit çöktürülür.

Analiz için 105-120°C 'da kurutulmuş 0,9291 g ve 0,9286 g olmak üzere ( -100/ +160 mesh ) iki piroluzit örneği alınmıştır. Her bir örnek üzerinde aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

Örnek 100 cm<sup>3</sup> lük bir behere alınarak 30 cm<sup>3</sup> hidroklorik asit katılıp reaksiyon bitene dek ısıtılmıştır. Sonra kuruluğa ve hidroklorik asit kokusu kalmayınca dek beher ısıtılmıştır. Kalıntıya 15 cm<sup>3</sup> hidroklorik asit katılıp biraz bekletilmiş ve 30 cm<sup>3</sup> sıcak suyla seyreltilip mavi bant süzgeç kağıdından süzülmüştür.

Süzgeç kağıdı üzerindeki çözünmeyen kalıntı önce 3-4 kez seyreltik ( 1:50 ) hidroklorik asit ve sonra 6-8 kez sıcak su ile yıkanmıştır, Süzgeç kağıdı üzerindeki kalıntıyla birlikte platin krozeye yerleştirilip , yakılmış ve 2 g sodyum karbonatla karıştırılarak 900-1000°C da eritiş yapılmıştır. Erimeş kütle, içerisinde 50 cm<sup>3</sup> 1:4 oranında seyreltilmiş hidroklorik asit bulunan bir beherde çözülmüştür. Bu çözelti asıl çözeltiliye karıştırılıp, kuruluğa dek buharlaştırılmıştır. Kuru kalıntı 5 cm<sup>3</sup> hidroklorik asit ile nemlendirilip, beher 60 dakika 120-130°C'a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Çözelti yeniden kuruluğa dek buharlaştırılmıştır.

Elde edilen kalıntı, 15 cm<sup>3</sup> hidroklorik asit ile ıslatılıp 5 dakika kadar ısıtılmıştır. Sonra 40 cm<sup>3</sup> sıcak su katılıp kaynamasına meyden vermeden ısıtılmış ve silisik asit süzülerek ayrılmıştır.

Üzerinde kalıntı bulunan süzgeç kağıdı, önce içerisindeki demir uzaklaşınca kadar 1:50 oranında seyreltilmiş hidroklorik asit ile sonra 2-3 kez sıcak su ile yıkanmıştır. Demir kontrolü amonyum rodanür ile yapılmıştır.

Süzgeç kağıdı üzerindeki kalıntıyla birlikte saklanmıştır. Çözelti üzerinde yukarıdaki işlemler yinelenip silisik asit yine çöktürülüp süzgeç kağıtları platin krozeye yerleştirilmiştir. Kroze 1000-1050°C'a ayarlanmış kül fırınında değişmez ağırlığa dek kızdırılmış ve son ağırlık kaydedilmiştir.

Krozadaki kuru kalıntı bir kaç damla su ile nemlendirilip 2 damla sülfürik asit ve 7 cm<sup>3</sup> hidroflorik asit katılıp sülfürik asit dumanları kayboluncaya dek buharlaştırılmıştır. Sonra kroze 1000-1050<sup>o</sup>C'da yine değişmez ağırlığa getirilip ağırlık kaydedilmiştir. Ağırlıklar arasındaki fark silisyum dioksit miktarını vermektedir.

Birinci örnek 0,9291 g alındığından

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{(23,4700 - 23,3901) \times 100}{0,9291}$$

$$\% 8,60 \text{SiO}_2$$

Platin kroze ve içeriğinin ikinci tartımı : 23,3901 g

Platin kroze ve içeriğinin birinci tartımı : 23,4700 g

İkinci örnek 0,9286 g alınmıştı, buna göre

Platin kroze ve içeriğinin ikinci tartımı : 23,3896 g

Platin kroze ve içeriğinin birinci tartımı : 23,4694 g

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{(23,4694 - 23,3896) \times 100}{0,9286}$$

$$\% 8,59 \text{SiO}_2$$

$$\text{Ortalama } \% \text{SiO}_2 = \frac{8,60 + 8,59}{2} = 8,60$$

Proluzit % 8,60 SiO<sub>2</sub> içermektedir.

Yöntemin duyarlılığı  $\pm$  %0,12 olarak verilmiştir.

Kralkızı Barajı proluzit cevherinin bileşimi Tablo.4 de verilmiştir.

#### 4.8 KRALKIZI BARAJI PIROLUZİT CEVHERİNDEN MANGAN (II) SÜLFAT BİLEŞİĞİNİN ELDE EDİLMESİ

Deneylere başlamadan önce, indirgen madde olarak kullanılan kavak ağacı talaşının nem ve kül oranı saptanmıştır.

Talaşın nem oranını saptamak üzere 0,6215 g ve 0,5585 g olmak üzere iki örnek alınıp nem oranı aşağıdaki şekilde saptanmıştır.

Örnek değişmez ağırlığı bilinen bir porselen krozeye konularak 105-110°C'a ayarlanmış bir etüvde 2 saat bekletildi.Kroze soğutulup tartıldı ve yeniden etüve konulup 1 saat daha bekletildi.Bu işlem değişmez ağırlığına dek yinelendi.

Analiz için alınan birinci örnek : 0,6215 g

Boş kroze : 13,6256 g

Kroze + kuru talaş: 14,2108 g

Kuru talaş : 0,5852 g

$$\% \text{ Nem} : \frac{(0,6215 - 0,5852)}{0,6215} \times 100 = 5,8407 \approx 5,84$$

İkinci Örnek : 0,5585 g

Boş kroze : 14,2010 g

Kroze + Kuru talaş : 14,7269 g

Kuru talaş : 0,5259 g

$$\% \text{ Nem} : \frac{(0,5585 - 0,5259)}{0,5585} \times 100 = 5,8371 \approx 5,84$$

Ortalama % nem : 5,84 bulunur.

Doğal olarak sorpsiyonla tutulmuş su bu sıcaklıkta maddeyi terketmemiştir.

Talaşın kül oranını bulmak üzere aşağıdaki deney yapıldı.

105-110°C'da 2 saat kurutulup,soğutulan talaştan 0,6522 g ve 0,6556 g olmak üzere iki örnek alındı.Örneklerin herbiri üzerinde aşağıdaki işlemler yapıldı.

Örnek değişmez ağırlığı bilinen bir porselen krozeye konulup,önce kısık alevde sonra kuvvetli alevde yakıldı,Kroze 1000-1100°C'a ayarlanmış bir kül fırınında değişmez ağırlığına getirildi.

Birinci örnek : 0,6522 g

Boş kroze : 13,2615 g

Kroze + Kül : 13,2744 g

Kül : 0,0129

$$\% \text{ Kül} : \frac{0,0129}{0,6522} \times 100 = 1,9779 \approx 1,98$$

İkinci örnek : 0,6256 g

Boş kroze : 13,1520 g

Kroze + Kül : 13,1644 g

Kül : 0,0124 g

$$\% \text{ Kül} : \frac{0,0124}{0,6256} \times 100 = 1,9821 \approx 1,98$$

Talaş % 1,98 kül içermektedir.

Deneylerde kullanılan piroluzit öğütülüp elenmiş ve 100- 160 mesh boyutlarında olan bölümü kullanılmıştır. Böylece piroluzitin indirgenlerle daha kolay etkileşmesi sağlanmıştır. İndirgen olarak kullanılan talaş ise - 60 mesh boyutundadır.

#### DENEY 1

Deney için alınan piroluzit 29,8496 g, talaş 3,4398 g, sülfürik asit ( % 98 ) 17,7 cm<sup>3</sup> dür.

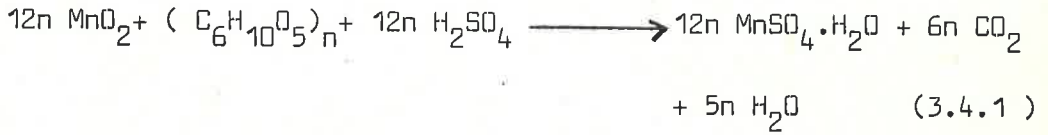
Piroluzit ve talaş 500 cm<sup>3</sup> hacimli bir behere alınıp iyice karıştırılarak homojen hale getirildi. Beher bir ısıtıcı üzerine yerleştirildikten sonra, ayırma hunisine konulan sülfürik asit damla damla katılırken karışım sürekli karıştırıldı. Bu arada sıcaklık sürekli kontrol altında tutularak 180-240°C arasında olması sağlandı. Deney 30 dakikada gerçekleştirildi.

Karışım bir gece kendi haline bırakıldı ve sonra 200 cm<sup>3</sup> su katılarak karıştırıldı. Beherin ağzı kapatılarak bir saat kadar dikkatle kaynatıldı. Soğutulan karışım 2 kat adi süzgeç kağıdından süzülüp kalıntı 4-5 kez sıcak su ile yıkandı.

Süzüntü 250 cm<sup>3</sup> lük bir balon jöjeye alınıp hacmi tamamlandı.



Deney sırasında



reaksiyonu gerçekleşmiş olduğundan<sup>(9)</sup> cevherdeki mangan, mangan(II) iyonları haline geçmiştir. Çözeltiye geçen mangan (II) iyonlarının miktarını bulmak için Volhard yöntemi<sup>(10)</sup> kullanıldı. Bunun için çözültiden alınan 5'er cm<sup>3</sup> lük iki örnek 500 cm<sup>3</sup> hacimli erlenlere konuldu. Erlenlerdeki çözelti üzerine 200 cm<sup>3</sup> su ve 2 cm<sup>3</sup> demir (III) klorür (50 gdm<sup>-3</sup>) katıldı. 50-60°C'a dek ısıtılan çözültide bulunan kolloidal tanecikler tamamen çökene dek çinko oksit katıldı. Kullanılan çinko oksit 700°C'a dek kızdırılıp, havanda dövüldükten sonra olduğu gibi alınmıştır. Erlenin dibinde 1 g kadar beyaz çinko oksit çökeleği kalana dek çinko oksit katılması sürdürüldü. Çözelti, bir bürete doldurulan ayarlı potasyum permanganat çözeltisiyle titre edildi.

Titrasyonda ayıraç olarak kullanılan potasyum permanganat çözeltisi sülfürik asitli ortamda sodyum oksalata karşı ayarlanmıştır. Bu nedenle zayıf bazik ortamda gerçekleştirilen yukarıdaki analiz işleminde hesap yapılırken ayıracın derişimi 3/5 katsayısı ile çarpılmalıdır.

Birinci örneğin titrasyonunda 43,9 cm<sup>3</sup> ; ikinci örneğin titrasyonunda 43,7 cm<sup>3</sup> 0,0906 N KMnO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Kullanılan ortalama  $V_{\text{KMnO}_4}$  : 43,8 cm<sup>3</sup>

$N \times V = \frac{g}{m_e}$  genel eşitliğinde bu değer yerine konularak sonuç

hesaplanır.

N = Kullanılan ayıracın normalitesi

V = Kullanılan ayıracın hacmi

m<sub>e</sub> = Manganın milieşdeğer gramı

g = Manganın gram cinsinden değeri

$$g_{\text{Mn}} = 0,0906 \text{ m}_e \text{ cm}^{-3} \times 3/5 \times 43,8 \text{ cm}^3 \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1}$$

$$g_{Mn} = 0,0655 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltideki toplam mangan} = \frac{0,0655 \text{ g}}{5 \text{ cm}^3} \times 250 \text{ cm}^3$$

$$\text{Toplam } g_{Mn} = 3,275 \text{ g}$$

$$\text{Alınan piroluzit} = 29,8496 \text{ g}$$

$$\text{Alınan saf mangan} = 29,8496 \times 0,3698$$

$$g_{Mn} = 11,038 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltiye alınan \% Mn} = \frac{3,275 \text{ g}}{11,038 \text{ g}} \times 100 \approx 29,62$$

Toplam manganın % 29,62 si çözeltiye alınmıştır.

DENEY. 2

Birinci deneyin koşullarında bir deney daha yapıldı ve piroluzitte bulunan toplam manganın % 28,8 i çözeltiye alınabildi.

DENEY . 3

Yapılan iki deneyde verimin çok düşük olması üzerine kullanılan sülfürik asitin seyreltilmesi düşünüldü.

Bu deney için 30,9390 g piroluzit ve 3,5653 g talaş alınıp yine 500 cm<sup>3</sup> lük beherde iyice karıştırıldı. Karışıma 18,3 cm<sup>3</sup> % 98 lik sülfürik asit ve 18,3 cm<sup>3</sup> suyun karıştırılmasından oluşan çözelti damla damla katıldı. Deney süresi 30 dakika ve sıcaklığı 180-240°C tutuldu ve reaksiyonun tamamlanabilmesi için sürekli karıştırıldı.

Karışım kendi haline bir gece bırakılıp, 200 cm<sup>3</sup> su katılarak bir saat kaynatılıp, soğutulup birinci deneyde olduğu gibi süzüldü. Çözelti hacmi 250 cm<sup>3</sup>'e tamamlandı.

Süzüntüden alınan 2 şer cm<sup>3</sup> lük iki örnek yine Volhard yöntemine göre analiz edildi.

Yapılan iki titrasyonda ortalama olarak 36,2 cm<sup>3</sup> 0,0906 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi kullanıldı.

$$g_{Mn} = 0,0906 \text{ m}_e \text{ cm}^{-3} \times 3/5 \times 36,2 \text{ cm}^3 \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1}$$

$$g_{Mn} = 0,0541 \text{ g bulundu.}$$

Analiz için alınan örnek  $2 \text{ cm}^3$  ve çözeltilinin toplam hacmi  $250 \text{ cm}^3$  olduğundan :

$$\text{Toplam } g_{Mn} = 0,0541 \text{ g} \times \frac{250 \text{ cm}^3}{2 \text{ cm}^3}$$

$$g_{Mn} = 6,7625 \text{ g}$$

$30,9390 \text{ g}$  piroluzitte bulunan toplam mangan

$$30,9390 \times 0,3698 = 11,4412 \text{ g dır.}$$

Buna göre toplam manganın çözeltiye alınabilen kısmı :

$$\% Mn = \frac{6,7625}{11,4412} \times 100 \approx 59 \text{ bulunur.}$$

#### DENEY . 4

Üçüncü deneyde de istenilen verime ulaşamaması üzerine piroluzitin sülfürik asitle etkileşim süresi uzatıldı.

Deneyde  $30,3163 \text{ g}$  piroluzit,  $3,4936 \text{ g}$  talaş ve  $17,98 \sim 18 \text{ cm}^3$  % 98 lik sülfürik asit kullanıldı. Ancak deney 1 de yapılan işlemlerden önce , piroluzit  $250 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$  sülfürik asit çözeltisiyle iyice karıştırılıp bir gece bekletildi. Aktarılarak çözeltiden ayrılan piroluzit kullanılarak deney yapıldı. Suda çözme kaynatma işlemlerinden sonra ayrılan  $0,1 \text{ M}$  sülfürik asit çözeltisinde karıştırılarak süzüldü ve hacim  $500 \text{ cm}^3$  e tamamlandı.

Çözeltiden alınan  $2$  şer  $\text{cm}^3$  lük örneklerle mangan analizi yapıldı.

Analizde  $20,5 \text{ cm}^3$   $0,0906 \text{ N KMnO}_4$  çözeltisi kullanıldı.

$$g_{Mn} = 0,0906 \text{ m}_e \text{ cm}^{-3} \times 20,5 \text{ cm}^3 \times 3/5 \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1}$$

$$g_{Mn} = 0,0306 \text{ g}$$

Çözeltiye geçen toplam mangan

$$g_{Mn} = 0,0306 \text{ g} \times \frac{500 \text{ cm}^3}{2 \text{ cm}^3}$$

$$g_{Mn} = 7,6614 \text{ g}$$

30,3163 g piroluzitin içerdiği toplam mangan

$$g = 30,3163 \times 0,3698$$

$$g = 11,2110 \text{ g olduğundan:}$$

Toplam manganın çözeltiye geçen bölümü

$$\% Mn = \frac{7,6614}{11,2110} \times 100 \approx 68$$

DENEY . 5

Çözeltiye alınan mangan verimini arttırmak amacı ile demir (II) sülfat çözeltisinin yardımcı indirgen olarak kullanılması düşünüldü.

Bu amaçla alümin 15,8104 g piroluzit ve 1,8219 g talaş karışımı 9,4 cm<sup>3</sup> % 98 lik sülfürik asit ile 30 dakika süre ile 180-240°C sıcaklıkta karıştırıldı. Karışımın sıcaklığı aynı tutularak 28,44 cm<sup>3</sup> ( 1,0497 N) demir (II) sülfat çözeltisi damlalar halinde katıldı. Toplam süre 1saattir.

Bir gece bekletilen karışım yine 200 cm<sup>3</sup> suda çözülüp, kaynatılıp süzüldü ve çözelti hacmi 250 cm<sup>3</sup>'e tamamlandı. 4 er cm<sup>3</sup> lük iki örnek alınıp mangan analizi yapıldı.

Titrasyonlarda 35,8 cm<sup>3</sup>, 0,1304 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi kullanıldı.

$$g_{Mn} = 0,1304 \text{ me cm}^{-3} \times 3/5 \times 35,8 \text{ cm}^3 \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1}$$

$$g_{Mn} = 0,0770 \text{ g bulunur.}$$

Çözeltiye alınan toplam mangan:

$$g_{Mn} = 0,0770 \text{ g} \times \frac{250 \text{ cm}^3}{4 \text{ cm}^3}$$

$$g_{Mn} = 4,8125 \text{ g}$$

15,8104 g piroluzitin içerdiği toplam mangan :

$$15,8104 \times 0,3698 = 5,8467 \text{ g olduğundan}$$

Toplam manganın çözeltiye geçen bölümü:

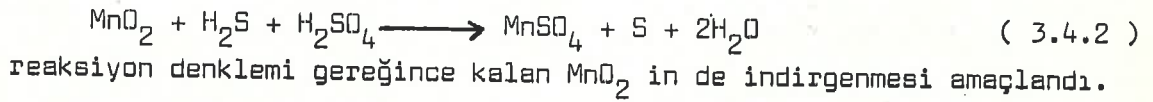
$$\% \text{ Mn} = \frac{4,8125}{5,8467} \times 100 \approx 82$$

% 82 mangan çözeltiye alınabilmiştir.

DENEY . 6

Demir (II) sülfat çözeltisiyle istenilen sonuç alınamadığından bir başka indirgen olan  $\text{H}_2\text{S}$  çözeltisi kullanılarak yeni bir deney yapıldı.

Bu deneyde 15,1926 g piroluzit, 1,7507 g talaş ve  $9,01 \sim 9 \text{ cm}^3$  % 98 lik sülfürik asitin yanı sıra  $204 \text{ cm}^3$  0,1 M  $\text{H}_2\text{S}$  kullanıldı. Kullanılan  $\text{H}_2\text{S}$  çözeltisi miktarı piroluzitin mangan içeriğinin çözeltiye alınamayan kesimine eşdeğer miktardadır.



Piroluzit-talaş karışımı önce 30 dakikalık süre içinde % 98 lik sülfürik asit ile, sonra da yine 30 dakika da hidrojen sülfür çözeltisi ile etkileştirildi.

Beherdeki deney içeriği daha önceki deneylerde olduğu gibi analize hazırlandı.

Yapılan titrasyonlarda  $4 \text{ cm}^3$  örnek için 0,1304 N lik  $\text{KMnO}_4$  den  $34 \text{ cm}^3$  harcandı.

$$g_{\text{Mn}} = 0,1304 \text{ m}_e \text{ cm}^{-3} \times \frac{3}{5} \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1} \times 34 \text{ cm}^3$$
$$g_{\text{Mn}} = 0,0732 \text{ g}$$

Çözeltiye alınabilen toplam mangan :

$$g_{\text{Mn}} = 0,0732 \text{ g} \times \frac{250 \text{ cm}^3}{4 \text{ cm}^3} = 4,5750 \text{ g}$$

15,1926 g piroluzitin içerdiği toplam mangan :

$$g_{\text{Mn}} = 0,3698 \times 15,1926$$

$$g_{\text{Mn}} = 5,6182 \text{ g}$$

Çözeltiye alınabilen % Mn

$$\% \text{ Mn} = \frac{4,5750 \text{ g}}{5,6182 \text{ g}} \times 100 = 81$$

Toplam manganın % 81 i çözeltiye alınmıştır.

Buraya dek yapılan deneylerin değerlendirilmesinden demir (II) sülfat ve hidrojen sülfür çözeltilerinin piroluzit için uygun indirgenler olmadığı anlaşılmıştır. Bunun üzerine deney süresinin verime etkisinin incelenmesine karar verildi.

DENEY . 7

Bu deneyde 15,7750 g piroluzit, 1,8175 g talaş, 9,36 ~ 9,4 cm<sup>3</sup> sülfürik asit ( % 98 ) ve 9,4 cm<sup>3</sup> su kullanılmıştır.

Deney yine 400 cm<sup>3</sup> lük bir beherde ve 180-240°C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Sülfürik asitin piroluzit-talaş karışımına katılması 45 dakikada ve damlalar halinde gerçekleştirildi. Sülfürik asit beherde damla damla katılırken sürekli karıştırıldı. Sülfürik asit katıldıktan sonra, sıcaklık aynı aralıkta tutulurken 9,4 cm<sup>3</sup> su yine 45 dakikada ve damla damla katıldı. Böylece toplam deney süresi 90 dakika olarak belirlendi.

Daha önceki deneylerde olduğu gibi beherin içeriği analize hazırlandı.

Analiz için alınan 4 cm<sup>3</sup> lük örnekler için ortalama 39,5 cm<sup>3</sup> 0,1304 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi kullanıldı.

$$g_{\text{Mn}} = 0,1304 \text{ me cm}^{-3} \times 3/5 \times 39,5 \text{ cm}^3 \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1}$$

$$g_{\text{Mn}} = 0,0850 \text{ g bulunur.}$$

Çözeltiye alınan toplam mangan :

$$g_{\text{Mn}} = 0,0850 \text{ g} \times \frac{250 \text{ cm}^3}{4 \text{ cm}^3}$$

$$g_{\text{Mn}} = 5,3125 \text{ g}$$

15,7750 g piroluzitin içerdığı toplam mangan :

$$g_{Mn} = 15,7750 \text{ g} \times 0,3698 = 5,8336 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltiyeye alınabilen \% Mn} = \frac{5,3125 \text{ g}}{5,8336 \text{ g}} \times 100 = 91$$

Piroluzitteki manganın % 91'i çözeltiyeye alınabilmiştir.

## B Ö L Ü M - 5

### GÜMÜŞLÜ PİROLUZİT CEVHERİYLE YAPILAN DENEYLER

#### 5.1 MANGAN ( II ) SÜLFATIN ELDE EDİLMESİ

Keban'dan sağlanan gümüşlü piroluzit cevheri de öğütülüp 100-160 mesh aralığında toplanan örnekler deneyler için ayrılmıştır.Öncelikle bu cevherin de analizi yapılarak yüzde bileşimi belirlenmiştir.

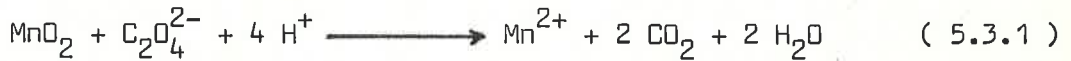
#### 5.2 GÜMÜŞLÜ PİROLUZİT CEVHERİNİN ANALİZİ

Bu cevherde bulunan mangan,demir,silisyum dioksit,kalsiyum oksit ve magnezyum oksit miktarları,Kral Kızı Barajı'ndan alınan piroluzitte olduğu gibi TSE tarafından verilen yöntemlerle yapılmıştır.Bu değerler Tablo.4 de verilmiştir.

Gümüşlü piroluzit cevherinde bulunan gümüş ve altın aşağıda açık - landığı şekilde analiz edilmiştir.

#### 5.3 GÜMÜŞ MİKTARININ BULUNMASI

Piroluzit öncelikle sülfürik asitli ortamda okzalik asit ile reaksiyona sokularak  $MnO_2$ ,  $Mn^{2+}$ 'ye dönüştürülüp yapısı bozulmuştur.Böylece örgü içinde bulunan gümüş serbest hale getirilmiş ve nitrik asit ile çözeltiyeye alınmıştır.



Analiz için 0,4708 g ve 0,4694 g olmak üzere iki örnek alınmış ve herbir örnek üzerinde ayrı ayrı aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

Örnek 100 cm<sup>3</sup> lük bir behere alınıp üzerine 0,3208 g okzalik asit ve 0,5 cm<sup>3</sup> sülfürik asit katılmıştır.Karışıma 10 cm<sup>3</sup> su katılarak dikkatlice ısıtılmıştır.Reaksiyonun tamamlanmasından sonra 20 cm<sup>3</sup> % 60 lık nitrik asit katılıp ısıtılarak çok az çözelti kalana dek buharlaştırılmıştır.Sonra su ile seyreltilen çözelti goch krozesinden süzülüp hacmi 50 cm<sup>3</sup>'e tamamlanarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

Analiz sonucunda birinci örnek için gümüş 2,06 ppm bulunmuştur.Buna göre:

$$2,06 \cdot 10^{-6} \text{ gcm}^{-3} \times 50 \text{ cm}^3 \times \frac{10^6 \text{ gton}^{-1}}{0,4708 \text{ g}} = 218,8 \text{ gton}^{-1} \text{ bulunur.}$$

İkinci örnek için gümüş 2,04 ppm bulunmuştur.Buradan :

$$2,04 \cdot 10^{-6} \text{ gcm}^{-3} \times 50 \text{ cm}^3 \times \frac{10^6 \text{ gton}^{-1}}{0,4694 \text{ g}} = 217,3 \text{ gton}^{-1} \text{ bulunur.}$$

$$\text{Ortalama gümüş} = \frac{218,8 + 217,3}{2} \text{ g ton}^{-1}$$

$$\text{Ortalama gümüş} = 218 \text{ gton}^{-1} \text{ bulunmuştur.}$$

#### 5.4 ALTIN MİKTARININ BULUNMASI

Gümüşlü mangan cevherinde altın analizi yapılırken yine öncelikle MnO<sub>2</sub>'in örgü yapısı bozuldu.Böylece serbest hale gelen altın,altın suyunda çözülerek çözeltiye alındı ve atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edildi.Analiz için 76,2633 g ve 75,2800 g olmak üzere iki örnek alınıp,herbiri üzerinde aşağıdaki işlemler ayrı ayrı gerçekleştirildi.

Örnek 400 cm<sup>3</sup> lük bir behere alınıp üzerine karıştırarak dikkatlice 50 cm<sup>3</sup> % 37 lik hidroklorik asit katıldı.Kuruluğa dek ısıtılarak buharlaştırıldı.Kalıntı 3-5 cm<sup>3</sup> hidroklorik asit ile ıslatıldı ve 50 cm<sup>3</sup> su katıldı.Elde edilen çözeltiye 1-2 damla kalay (II) klorür (100 gdm<sup>-3</sup>) katıldı.Böylece yükseltgenerek çözeltiye geçme olasılığı bulunan altının elementel hale geçmesi sağlandı.Karışım goch krozesinden süzülerek 4-5 kez 1 : 50 hidroklorik asit çözeltisiyle ve 4-5 kez sıcak su ile yıkandı.Sonra kroze ve içeriği 400 cm<sup>3</sup> lük bir behere alınarak 40 cm<sup>3</sup> altın suyunda kalıntı çözüldü.Çözelti 4-5 kez krozeden geçirilip altının tümünün çözünmesi sağlandı.



Çözünmeyen kalıntı yine goch korzesinden süzülerek çözeltilerden ayrıldıktan sonra, çözeltiler hacmi 4-5 cm<sup>3</sup> kalana dek buharlaştırıldı. Bu işlemden sonra çözeltiler hacmi 25 cm<sup>3</sup>'e tamamlanarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edildi.

Birinci örnek için altın 3,06 ppm bulundu. Buna göre :

$$3,06 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3} \times 25 \text{ cm}^3 \times \frac{10^6 \text{ g ton}^{-1}}{76,2633 \text{ g}} = 1,0035 \text{ g bulunur.}$$

İkinci örnek için bulunan altın 3,04 ppm dir.

$$3,04 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3} \times 25 \text{ cm}^3 \times \frac{10^6 \text{ g ton}^{-1}}{75,2800 \text{ g}} = 1,0096 \text{ g bulunur.}$$

$$\text{Ortalama } g_{\text{Au}} = \frac{1,0035 + 1,0096}{2}$$

$$\text{Ortalama } g_{\text{Au}} = 1,0066 \sim 1 \text{ g ton}^{-1} \text{ bulunur.}$$

#### DENEY. 1

Keban yöresinden alınan gümüşlü piroluzit cevherinden alınan örnekler üzerinde gerçekleştirilen bu deneyler, Kralkızı Barajı cevheriyle yapılan deneylerde manganın çözeltilere alınmasında en yüksek verimin sağlandığı koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Cevherden 52,8283 g örnek alınıp ,7,1279 g talaş ile 500 cm<sup>3</sup> hacimli beher içinde iyice karıştırıldı. Beher ısıtıcı üzerine yerleştirilip, ayırma hunisine konulan 23,5 cm<sup>3</sup> % 98 lik sülfürik asit ile 45 dakikada karıştırıldı. Sıcaklık 180-240°C arasında tutuldu. Asit katılması bittikten sonra 23,5 cm<sup>3</sup> su yine aynı şekilde beher içeriğine eklendi.

Bir gece bekletilen deney içeriği 400 cm<sup>3</sup> kadar su ile bir saat kaynatılıp, soğutulup süzülerek çökelek çözeltilerden ayrıldı. Süzgeç üzerindeki çökelek 5-6 kez sıcak su ile yıkanıp süzüntü asıl çözeltiye katıldı. Çökelek önce havada sonra 105-120°C'a ayarlanmış etüvde kurutulularak gümüş özütleme deneylerinde kullanılmak üzere saklandı.

Çözelti hacmi 1 dm<sup>3</sup>'e tamamlanarak 10 ar cm<sup>3</sup>lük iki örnek yine ZnO li ortamla 0,1149 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisiyle titre edildi. Titrasyonlarda ortalama 51,2 cm<sup>3</sup> ayıraç kullanıldı.

$$g_{Mn} = 51,2 \text{ cm}^3 \times 3/5 \times 0,1149 \text{ me cm}^{-3} \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1}$$

$$g_{Mn} = 0,0971 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltiye alınan toplam } g_{Mn} = 0,0971 \text{ g} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3} = 9,71 \text{ g}$$

52,8283 g piroluzitte bulunan toplam mangan

$$g_{Mn} = 52,8283 \text{ g} \times 0,2711$$

$$g_{Mn} = 14,3218 \text{ gr}$$

$$\text{Çözeltiye alınan } \% \text{ Mn} = \frac{9,7100 \text{ g}}{14,3218 \text{ g}} \times 100 \approx 68$$

toplam manganın % 68'i çözeltiye alınmıştır.

## DENEY . 2

Bu deneyde diğer koşullar birinci deneyle aynı tutulurken, kullanılan sülfürik asit bir kat arttırıldı.

Cevherden alınan 49,7100 g örnek 6,7072 g talaş ile karıştırılarak 44,1 cm<sup>3</sup> % 98 lik sülfürik asit ve 44,1 cm<sup>3</sup> su ile daha önceki deneyde olduğu gibi reaksiyona sokuldu. Çökelek gümüş analizi için saklandı. Çözeltinin toplam hacmi 1 dm<sup>3</sup>'e tamamlanıp 1 er cm<sup>3</sup> lük iki örnek analiz için alındı.

Titrasyonda 0,0996 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinden  $7,4 \text{ cm}^3$  kullanıldı.

$$g_{\text{Mn}} = 7,4 \text{ cm}^3 \times 3/5 \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1} \times 0,0996 \text{ m}_e \text{ cm}^{-3}$$

$$g_{\text{Mn}} = 0,0122 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltiye alınan toplam mangan } g_{\text{Mn}} = 0,0122 \text{ g} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3}$$

$$g_{\text{Mn}} = 12,2 \text{ g}$$

49,7100 g piroluzitin içerdiği toplam mangan ise ;

$$g_{\text{Mn}} = 49,7100 \text{ g} \times 0,2711$$

$$g_{\text{Mn}} = 13,4764 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltiye alınan } \% \text{ Mn} = \frac{12,2 \text{ g}}{13,4764 \text{ g}} \times 100 = 90,5 \sim 91$$

Manganın % 91'i çözeltiye alınabilmiştir.

#### DENEY . 3

Bu deneyde de diğer koşullar deney 2 ile aynı tutularak, indirgen madde olarak kullanılan talaş miktarı bir kat arttırıldı. 49,6960 g piroluzit, 13,4106 g talaş,  $44,1 \text{ cm}^3$  sülfürik asit ve  $44,1 \text{ cm}^3$  su ile gerçekleştirilen bu deneyde toplam manganın yine % 91'i çözeltiye alındı.

Bunun üzerine ikinci deneyde kullanılan indirgenin yeterli olduğu ve miktarı arttırılarak verimin yükseltilemeyeceği sonucuna varıldı.

Piroluzitte bulunan toplam manganın ikinci deneyin üstünde bir verimle çözeltiye alınıp alınamayacağı kullanılan asiti arttırarak da araştırıldı.

#### DENEY . 4

Piroluzitten alınan 73,8520 g örnek, 9,9646 g talaş,  $98,2 \text{ cm}^3$  (%98) sülfürik asit ve  $98,2 \text{ cm}^3$  su ile yine 90 dakikada ve  $180-240^\circ\text{C}$  sıcaklık

aralığında reaksiyona sokuldu. Deneyin ilk 45 dakikasında damla damla asit katılırken sürekli karıştırıldı. İkinci 45 dakikada yine damla damla olmak üzere su katılırken karışım sürekli karıştırıldı.

Suda çözme, süzme ve çökeleği yıkama işlemlerinden sonra süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek, gümüş kazanmak üzere saklandı.

Çözelti hacmi  $1 \text{ dm}^3$  e tamamlanarak  $1 \text{ er cm}^3$  lük iki örnek titrasyon için alındı.

Titrasyonda  $0,0996 \text{ N}$ 'lük  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinden  $11,4 \text{ cm}^3$  harcandı.

Buna göre :

$$g_{\text{Mn}} = 11,4 \text{ cm}^3 \times \frac{3}{5} \times 0,0275 \text{ gm}^{-1} \times 0,0996 \text{ m} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$g_{\text{Mn}} = 0,0187347 \text{ g}$$

Çözeltiye alınabilen toplam mangan  $g_{\text{Mn}} = 0,0187 \text{ g} \times 1000 = 18,7347 \text{ g}$

$73,8520 \text{ g}$  piroluzitte bulunan toplam mangan ;

$$g_{\text{Mn}} = 73,8520 \text{ g} \times 0,2711 = 20,0212 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltiye alınan \% Mn} = \frac{18,7347 \text{ g}}{20,0212 \text{ g}} \times 100 \approx 94$$

Toplam manganın  $\% 94$ 'i çözeltiye alınmıştır.

Manganın çözeltiye alınmasında elde edilen bu sonuç yeterli görülmüştür. Çünkü, çökelekte kalan yaklaşık  $\% 6$  mangan, çökelekten gümüş elde edilirken herhangi bir engel oluşturmamaktadır.

## 5.5 ÇÖZELTİYE GEÇEN MANGAN (II) SÜLFATIN KRİSTALLENDİRİLEREK ELDE EDİLMESİ

Saf  $MnSO_4$  kristallerinin elde edilmesi için yapılan bu deneyde , piroluzit içinde bulunan manganın % 94 oranında çözeltiye alındığı deneyin çözeltisi kullanıldı.

Toplam hacmi  $1 dm^3$  olan çözeltiden  $50 cm^3$  lük iki örnek alınarak aşağıdaki işlemler gerçekleştirildi.

Çözelti  $500 cm^3$  lük bir behere alınıp pH,  $Ca(OH)_2$  çözeltisi kullanılarak 3-4 arasına getirildi. Bu pH aralığında çözeltide bulunan  $Fe^{3+}$  iyonları  $Fe(OH)_3$  halinde çökmekte, mangan ise çözeltide kalmaktadır.

pH değeri ayarlanan çözelti sürekli karıştırılarak iki saat kaynatıldı. Bu işlem sırasında çözelti ortamında  $Fe^{2+}$  halinde bulunan demirin de havanın oksijeni ile yükseltgenerek  $Fe^{3+}$  iyonlarına dönüşmesi sağlanmış oldu. Beher ve içeriği 1 gece kendi haline bırakılıp, siyah bant süzgeç kağıdıyla süzülerek çöken demir (III) hidroksit ayrıldı.

Kalan çözeltinin pH sı kontrol edilip, yine  $Ca(OH)_2$  çözeltisiyle 3-4 arasına getirildi. Çözeltide kalan  $Fe^{3+}$  iyonlarının da çökmesi için 1 saat kadar kaynatıldı. 4-5 saat kendi haline bekletilen karışım süzüldü.

Böylece demir ve onunla birlikte sürüklenerek çöken safsızlıklardan arındırılan çözeltiden mangan,  $MnSO_4 \cdot xH_2O$  halinde kristallendirildi.

Bu amaçla ilk kristaller görülene dek çözelti buharlaştırıldı. Bu harlaşma sırasında sürekli karıştırıldı. Kristaller oluşmaya başladıktan sonra çözelti kendi halinde 1 gece bekletildi. Kristaller değişmez ağırlığı bilinen bir göch krozesinden süzülerek ayrıldı. Kalan çözelti üzerinde aynı işlemler yinelenip aynı krozeden süzüldü. Bu işlem çözelti bitene dek yineleni.

İçinde kristaller bulunan kroze  $290-300^{\circ}C$  ye ayarlanmış etüvde değişmez ağırlığa getirildi. Böylece  $MnSO_4 \cdot xH_2O$  kristallerinden su molekülleri uzaklaştırıldı. Kroze ve içeriğinin ağırlığı belirlendikten sonra  $100 cm^3$  2 M sülfürik asit çözeltisiyle kaynatılıp çökelek süzüldü. Krozeden 5-6 kez sıcak sülfürik asitli çözelti geçirilerek çökeleğin ta-

mamının çözeltiye alınması sağlandı. Çözeltinin hacmi 500 cm<sup>3</sup> e tamamla-  
nıp ZnO li ortamda KMnO<sub>4</sub> çözeltisiyle titre edildi. Titrasyon için 25 er  
cm<sup>3</sup> lük iki örnek alındı.

Titrasyonda ortalama 29,5 cm<sup>3</sup> 0,0968 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisi harcandı. Bu  
verilere dayanarak çöktürülen mangan (II) sülfatın saflık derecesi, top-  
lam manganın ne oranda saf mangan (II) sülfata dönüştürülebildiği sap-  
tandı.

$$\text{Boş kroze} = 29,6362 \text{ g}$$

$$\text{Kroze} + \text{MnSO}_4 + \text{Safsızlık maddeleri} = 29,7710 \text{ g}$$

$$\text{MnSO}_4 + \text{Safsızlık maddeleri} = 0,1348 \text{ g}$$

Alınan 25 cm<sup>3</sup> lük örnekteki mangan miktarı:

$$g_{\text{Mn}} = 29,5 \text{ cm}^3 \times 0,0275 \text{ gm}_e^{-1} \times 3/5 \times 0,0968 \text{ m}_e \text{ cm}^{-3}$$

$$g_{\text{Mn}} = 0,0471 \text{ g}$$

$$\text{Toplam mangan } g_{\text{Mn}} = 0,0471 \text{ g} \times \frac{500 \text{ cm}^3}{25 \text{ cm}^3} = 0,9420 \text{ g}$$

$$0,9420 \text{ g Mn} \times \frac{150,9956 \text{ g MnSO}_4}{54,9380 \text{ g Mn}} = 2,5891 \text{ g MnSO}_4$$

$$\% \text{ MnSO}_4 = \frac{2,5891 \text{ g}}{2,6691 \text{ g}} \times 100 = 97$$

Çöktürülen mangan (II) sülfatın saflık derecesi :

$$0,0471 \text{ g Mn} \times \frac{150,9956 \text{ g MnSO}_4}{54,9380 \text{ g Mn}} \approx 0,1295 \text{ g}$$

$$\% \text{ MnSO}_4 = \frac{0,1295 \text{ g MnSO}_4 \times 100}{0,1348 \text{ g (MnSO}_4 + \text{Safsızlık maddeleri)}} \approx 96$$

Bu sonuçlara göre çözeltiye alınabilen toplam manganın % 97 si  
% 96 saflıkla çöktürülerek elde edilmiştir.

## 5.6 GÜMÜŞÜN ELDE EDİLMESİ

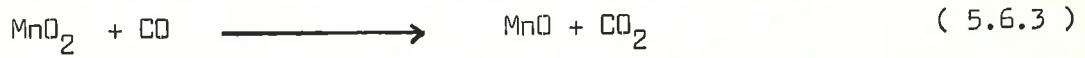
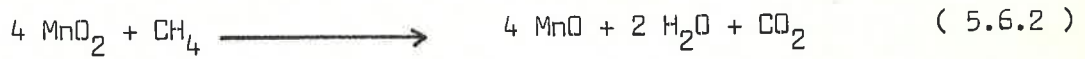
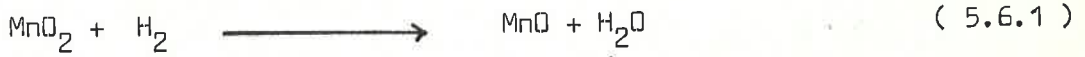
Piroluzit cevherinden doğrudan siyanürleme yöntemiyle gümüş kazanılması olanaksızdır. Bu nedenle manganlı gümüş cevherlerinden gümüş elde etmek için iki yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler, Caron ve Mc Clusky yöntemleridir. Söz konusu bu yöntemler üzerinde yapılan çalışmalar; Keban gümüşlü -piroluzit cevherinin doğrudan siyanürlemeye uygun olmadığını, Caron yöntemi ile gümüş % 88 verimle kazanılsa bile manganın değerlendirilemeyeceğini, Mc Clusky yöntemi ile manganın % 94,48 ve gümüşün % 86 verimlerle özütlendiğini ve kükürtdioksit özütleme artıklarından tioüre özütlemesi ile gümüşün % 78,16 lık verimle kazanılabileceğini ancak bunun da ekonomik olmadığını ortaya koymaktadır.

Gümüşlü piroluzit yataklarından içerdikleri ekonomik değerlerin kazanılmasında uygulanabilecek yöntemler, birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu yataklardan amalgamasyon yöntemi ile gümüş kazanılması, civanın mangan tarafından kirletilmesi nedeniyle uygun olmamaktadır<sup>(11)</sup>. Ayrıca bu yataklarda atmosferik etkenlerle manganın yüksek değerli oksitlerine yükseltgenmiş olması, bu yataklara metalurjik yöntemlerin uygulanmasını olanaksız kılmaktadır. Örneğin A.B.D. de laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalarda ve Meksika Pachuca'da 50 ton gün<sup>-1</sup> kapasiteli pilot tesiste % 2-10 MnO<sub>2</sub> içeren cevherlerden siyanürleme yöntemi ile % 50 verimle gümüş kazanılırken, % 25 MnO<sub>2</sub> içeren cevherlerden yine siyanürleme yöntemi ile gümüşün ancak % 25 i özütlenebilmektedir. Bu cevherlerde bulunan altın, doğrudan siyanürleme yöntemi ile gümüşe oranla daha yüksek verimlerle kazanılmaktadır. Diğer taraftan yapılan araştırmalar, bu yatakların değerlendirilmesinde, fiziksel zenginleştirme yöntemlerinin ( flotasyon, manyetik ayırma v.b ) uygun olmadığını ortaya koymaktadır<sup>( 12 )</sup>.

Doğrudan siyanürleme yöntemiyle gümüşlü piroluzit yataklarından ekonomik olarak gümüş kazanılamamasının nedeni, bu cevherlerde gümüş minerallerinin çok ince taneli yapılanmış mangan minerallerinin içinde bulunmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca güçlü bir yükseltgen olan MnO<sub>2</sub> in CN<sup>-</sup> ü yükseltgeyerek bozması, böylece ortamda özütleme işleminde kullanılacak ye-

terli miktarda  $CN^-$  ün kalmaması söz konusudur. Bu nedenle etkin bir gümüş kazanımı ancak gümüş minerallerinin siyanürleme işlemi öncesi mangan örgülerinden kurtarılması gerekir. Başka bir ifadeyle gümüş minerallerine siyanürleme işlemi için yüzey kazandırmakla olanaklıdır. Bu amaçla önerilen yöntemler Caron ve Mc Clusky yöntemleridir<sup>(11)</sup>.

Caron yöntemi, indirgeyici gaz karışımları ile ( % 15  $CO$ , % 5,5  $CH_4$ , % 4,6  $H_2$ , % 6  $CO_2$  ve % 68,9  $N_2$  ) 500-700°C sıcaklıkta mangan (IV) oksitlerini mangan (II) oksitlerine dönüştürme esasına dayanır. Böyle bir indirgeme işlemi, doğrudan siyanürlemeye uygun olmayan cevheri, uygun hale getirmekte ve gümüş % 96 lara ulaşan verimlerle özütlenebilmektedir<sup>( 11.13 )</sup>. İndirgemedede oluşan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir<sup>( 13 )</sup>.



Gümüşün siyanürlü çözeltilerle özütlenmesi ise elektro kimyasal bir reaksiyon olup siyanür derişimi, pH ve ortamdaki yükseltgenin elektrot potansiyeli özütlemede önemli parametrelerdir.

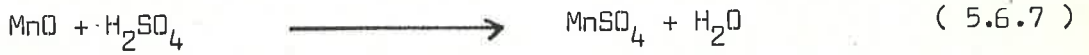
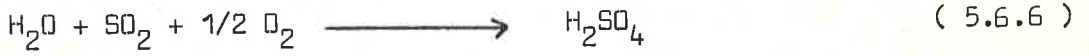
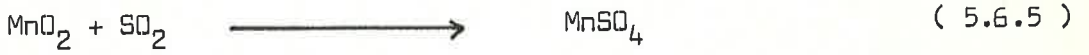
Gümüşün özütlenme reaksiyonu şöyledir<sup>( 14.15 )</sup> :



Mc Clusky yöntemi, gümüşlü piroluzit cevherlerine kükürt dioksit özütlemesi uygulayarak mangan oksitlerini çözme ilkesine dayanmaktadır. Mangani uzaklaştırılmış bu cevherlerden siyanürleme işlemi ile % 90 ın üstünde verimlerle gümüş özütlemek mümkün olmaktadır<sup>( 11 )</sup>. Burada manganlı-demir yataklarından mangani kazanmak için Bureau of Mines'in geliştirdiği ergitme<sup>(16)</sup>, kavurma<sup>(13.17.18)</sup>, kükürt dioksit ile özütleme<sup>(11.19.20)</sup> ve sülfürik asit-demir (II) sülfat özütlemesi<sup>(21.22)</sup> yöntemlerini belirtmekte yarar vardır. Kükürt dioksit ile özütlemede, manganın (IV) değerlikli oksitleri kükürt dioksit ile indirgenmekte ve oluşan mangan (II) oksitleri çö-

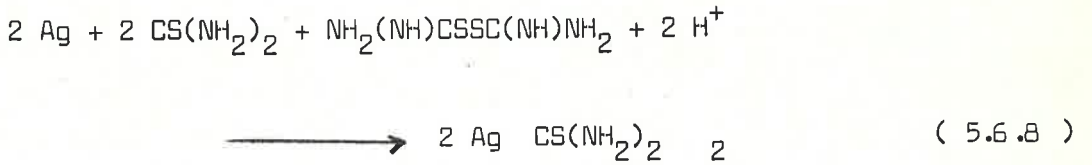


zeltide oluşan sülfürik asit de çözünmektedirler. Bu yataklarda bulunan demir oksit mineralleri ise bu ortamda çözünürler<sup>(20)</sup>. Reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir.



Son yıllarda altın ve gümüş üretiminde siyanürlemeye alternatif olarak tioüre özütlenmesinin geliştirildiği bilinmektedir. Tioüre özütlenmesinde zehirlenme sorunu ortadan kalktığı gibi siyanürleme yöntemi uygulandığında tüketilecek CaO ten tasarruf edilebileceği ve yine siyanürleme çözünen bazı metallerin bu ortamda çözünmeyeceği ileri sürülmektedir<sup>( 23.24.25.26 )</sup>. Tioüre özütlenmesi, altın ve gümüş üretimi amacıyla pirit<sup>(27)</sup> ve arsenopirit<sup>(28)</sup> küllerine uygulanmıştır. Bu işlemin gümüşlü-piroluzit cevherlerine, doğrudan ya da SO<sub>2</sub> ile özütlenme uygulandıktan sonra, uygulanabilirliği güncellik kazanmaktadır<sup>( 29 )</sup>.

Altın ve gümüşün tioüre çözeltilerinde özütlenmesi elektrokimyasal bir reaksiyon olup asidik ortamda yükseltgen olarak Fe<sup>3+</sup> iyonları, oksijen, hidrojen peroksit v.b maddelerin kullanılması gerekmektedir<sup>( 23.29 )</sup>. Tioüre yükseltgeyici ortamda önce formamidin disülfüre dönüşmektedir. Bu ortamda gümüşün özütlenmesi reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir<sup>( 23.24 )</sup>.



Şimdiye değin gümüşlü piroluzit cevheri üzerinde yapılan araştırmalar aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır.

1- Bu cevherlerden fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile manganın ve gümüşün konsantr edilmeleri mümkün olamamaktadır<sup>( 32 )</sup>.

2- Doğrudan siyanürleme yöntemiyle gümüşün ancak % 38 i özütlenmektedir.

3- Caron yöntemi ile gümüş, % 85-88 verimle kazanılmaktadır. İndirgeyici gazların en etkin olduğu indirgeme sıcaklığı olarak  $550^{\circ}\text{C}$  saptanmıştır. İndirgenmiş ürünlerin % 0,1 lik NaCN çözeltileriyle 7 saat özütlenmeleri yeterli olmaktadır. Siyanürlemede, indirgenmiş ürünün bir tonu için 3-3,28 kg CaO ve 1,66-2,5 Kg NaCN tüketilmektedir. Bu yöntemde, indirgenmiş ürünlerin siyanürle özütlenmelerinde altın ve gümüş çözünürken diğer mineraller reaksiyona girmemektedir. Böylece temiz siyanür çözeltileri üretilmektedir. Yöntem artıklarından manganın kazanılması mümkün olmamaktadır.

4- Mc Clusky yöntemiyle optimum koşullarda mangan % 94,48, gümüş ise % 86 verimle özütlenmişlerdir.  $\text{SO}_2$  özütlenmesinde ortamın pH sına bağlı olarak manganla birlikte demir, kalsiyum, magnezyum ve çinko da çözünmektedir. Bu çözeltilerden  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  üretmek mümkündür. Siyanürlemede, her ton  $\text{SO}_2$  özütleme artığı için 14,72 kg CaO ve 2,5-2,8 kg NaCN tüketilmektedir. Siyanürleme çözeltileri bu yöntemde Caron yöntemi çözeltilerine oranla daha fazla safsızlık içermektedir. Ancak altın ve gümüş bu çözeltilerden aktif karbonla adsorbe edilerek kazanılabilmektedir.

5- Tioüre ile gümüş,  $\text{SO}_2$  özütlemesi ile manganı uzaklaştırılan artıklardan, % 78,16 ya varan oranlarda özütlenebilmektedir. Ancak bir ton artık için 25 kg tioüre tüketilmektedir.

## 5.7 MANGANI AYRILMIŞ GÜMÜŞLÜ PİROLUZİT CEVHERİNDEN GÜMÜŞÜN KAZANILMASI DENEYLERİ

### DENEY . 1

Bu deneyde bölüm 5 deney 1 de verildiği şekilde manganı % 68 oranında ayrılan çökelek kullanıldı. Etüvde  $105-120^{\circ}\text{C}$  da değişmez ağırlığa getirilen çökelek tartılıp iki eşit bölüme ayrıldı. Toplam çökelek

34,0909 g ve her bir örnek 17,0455 g dır.Örnekler üzerinde aşağıdaki işlemler ayrı ayrı uygulandı.

Örnek reaktöre konulup üzerine  $200 \text{ cm}^3$  (  $5 \text{ g}/500 \text{ cm}^3$  ) tıoüre çö - zeltisi katıldı.Reaktör,magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilip, bir pH metre ,geri soğutucu ve  $40^\circ\text{C}$  a ayarlanmış bir termostata bağlandı. Bu arada çözelti pH sı % 98 lik sülfürik asit kullanılarak 1 e ayarlandı.

Deney başladıktan sonrasaatte bir kez olmak üzere 5 ayrı 2 şer  $\text{cm}^3$  lük örnekler örnek alınarak  $100 \text{ cm}^3$  hacimli beherlere konuldu.Alınan her bir örnek üzerine  $4 \text{ cm}^3$  % 67 lik nitrik asit katılarak kuruluğa dek bu - harlaştırıldı.Kalıntılar soğuduktan sonra 2 şer  $\text{cm}^3$  % 67 lik nitrik asit katılarak kaynatılıp ocaktan indirildi. $10 \text{ ar cm}^3$  su ile seyreltilen karışımlar goch krozelerinden süzülerek çözünmeyen kalıntılardan ayrıldı. Süzüntülerden 25 şer  $\text{cm}^3$  lük çözeltiler hazırlanarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edildi.

Sonuçların değerlendirilmesinden,birinci saatin sonunda alınan ör - neklerde maksimum absorbansın olduğu saptandı.

Analiz sonucunda birincisaatte elde edilen ortalama değer  $1,5 \text{ ppm}$  bulunmuştur.

$200 \text{ cm}^3$  çözeltilde özütlenmiş gümüş miktarı

$$g_{\text{Ag}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3} \times \frac{25 \text{ cm}^3}{2 \text{ cm}^3} \times 200 \text{ cm}^3 = 0,375 \cdot 10^{-2} \text{ g bulunur.}$$

Bulunan bu değer deneyde kullanılan piroluzitin yarısına karşılık geldiğinden ;

$$g_{\text{top}} = 0,375 \cdot 10^{-2} \text{ g} \times 2$$

$$g_{\text{top}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ g bulunur.}$$

Öte yandan  $52,8283 \text{ g}$  piroluzitte bulunan toplam gümüş :

$$g_{\text{Ag}} = 52,8283 \text{ g piroluzit} \times \frac{218 \text{ g Ag}}{10^6 \text{ g piroluzit}}$$

$g_{Ag} = 0,011521 \sim 0,0115 \text{ g}$  olur.

$$\text{Özütlenen \% Ag} = \frac{0,0075 \text{ g}}{0,0115 \text{ g}} \times 100 = 65,2$$

Toplam gümüşün % 65,2 si özütlenmiştir.

## DENEY . 2

Bu deneyde de bölüm 5 deney 2 de anlatıldığı şekilde içerdiği man - ganın % 91 i ayrılan çökelek kullanıldı.

Değişmez ağırlığa getirilen 25,4944 g çökelek ikiye ayrılarak her - bir örnek üzerinde aşağıdaki işlemler gerçekleştirildi.

Alınan örnek reaktöre yerleştirildikten sonra  $200 \text{ cm}^3$  (  $5 \text{ g}/500 \text{ cm}^3$  ) tioure çözeltisi katılıp  $\text{pH}=1$  e getirildi ( % 98 lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile ).Deney yine karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak  $40^\circ\text{C}$  da ve geri soğutucu al - tında gerçekleştirildi.

Deney başlatıldıktan sonra 1/2 saattebir kez olmak üzere yine 5 ay - rı  $2 \text{ cm}^3$  lük örnekler alınıp beherlere konuldu.Alınan her bir örnek üze - rine  $4 \text{ cm}^3$  ( % 67 ) nitrik asit katılıp kuruluğa dek buharlaştırıldı.Ka - lıntılar üzerine 2 şer  $\text{cm}^3$  % 67 lik nitrik asit konulup kaynatıldıktan sonra  $10 \text{ cm}^3$  su ile seyreltildi.Goch krozelere süzülerek kalıntı - lardan ayrılan süzüntü hacimleri  $25 \text{ cm}^3$  e seyreltilerek atomik absorp - siyon spektrofotometresi ile gümüş analizi yapıldı.Analiz sonucunda ilk yarım saatin sonunda alınan örnekte maksimum absorbans gözlemlendi.

Ortalama derişim 1,9 ppm bulunmuştur.

$200 \text{ cm}^3$  çözeltide özütlenen gümüş miktarı :

$$1,9 \cdot 10^{-6} \text{ gcm}^{-3} \times \frac{25 \text{ cm}^3}{2 \text{ cm}^3} \times 200 \text{ cm}^3 = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$
 bulunur.

Bu değer alınan 49,7100 g piroluzitin 1/2 sine karşılık geldiğinden:

$$g_{\text{top}} = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ g} \times 2$$

$$g_{\text{top}} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Alınan piroluzitte bulunan toplam gümüş :

$$g_{\text{Ag}} = 49,7100 \text{ g piroluzit} \times \frac{218 \text{ g Ag}}{10^6 \text{ g piroluzit}}$$

$$g_{\text{Ag}} = 0,010841 \quad 0,0108 \text{ g}$$

$$\text{Özütlenen \% Ag} = \frac{0,0095 \text{ g}}{0,0108 \text{ g}} \times 100 = 87,9$$

Toplam gümüşün % 87,9 u özütlenmiştir.

Bu aşamada piroluzitten manganın ayrılması deneyleri sırasında manganla birlikte gümüşün bir bölümünde çözeltiye geçmiş olabileceği düşünüldü. Bunu araştırmak amacı ile mangan içeren çözeltilerden 50 cm<sup>3</sup> lük bir örnek alınarak atomik absorpsiyon spektrofotometresinde gümüş analizi yapıldı ve toplam gümüşün % 5,28 inin manganla birlikte çözeltiye geçmiş olduğu saptandı.

### DENEY . 3

Bu deneyde 5.bölüm 3. deneyde hazırlanan çökelek kullanıldı. Özütleme deneyine başlamadan önce mangan bulunduran çözeltilerden 50 cm<sup>3</sup> alınarak atomik absorpsiyon spektrofotometresinde gümüş analizi yapıldı , Analiz sonucunda piroluzitte bulunan gümüşün % 3,73 oranında manganla birlikte çözeltiye geçtiği saptandı. Bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü , manganla birlikte çözeltilerde bulunan bu gümüşü ekonomik bir yöntemle kazanmak mümkün olmamaktadır.

Bu deneyde toplam 73,8520 g piroluzit kullanıldığından mangani ayrılmış çökeleğin içerdiği toplam gümüş aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$73,8520 \text{ g piroluzit} \times \frac{218 \text{ g Ag}}{10^6 \text{ g piroluzit}} \times \frac{96,27}{100} = 0,0155 \text{ g Ag}$$

bulunur.

Bu çökelekten gümüşün özütlenmesi yine önceki deneylerin koşullarında gerçekleştirildi. 105-120°C da değişmez ağırlığa getirilen çökelek ikiye ayrıldı ve herbiri 23,6077 g olan çökelekler üzerinde ayrı ayrı aşağıdaki işlemler yapıldı.

Alınan örnek reaktöre yerleştirilip 200 cm<sup>3</sup> ( 2,1307 g/ 250 cm<sup>3</sup>) tiouüre çözeltisi katılarak pH= 1 e ayarlandı. Deney yine karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak 40°C da ve geri soğutucu altında gerçekleştirildi.

Deney başlatıldıktan sonra 15 dakikada bir kez olmak üzere yine 25'er cm<sup>3</sup> lük 5 örnek alındı. Bu örneklerin herbiri ile 4'er cm<sup>3</sup> % 67 lik nitrik asit ile kuruluğa dek ısıtılıp, 2 cm<sup>3</sup> nitrik asit ile kaynatılıp seyreltilip süzülerek 25'er cm<sup>3</sup> lük çözeltiler hazırlandı.

Çözeltiler atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edildi -ğinde ilk yarım saatin sonunda maksimum absorbans saptandı.

Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinden gümüşün derişiminin 3,05 ppm olduğu görülmüştür.

200 cm<sup>3</sup> çözeltide özütlenen gümüş miktarı :

$$g_{\text{Ag}} = 3,05 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3} \times \frac{25 \text{ cm}^3}{2 \text{ cm}^3} \times 200 \text{ cm}^3 = 0,0076 \text{ g}$$

Piroluzitin tamamına karşılık gelen değeri :

$$g_{\text{Ag}} = 0,0076 \text{ g} \times 2$$

$$g_{\text{Ag}} = 0,0152 \text{ g olur}$$

Çökelekte bulunan toplam gümüş 0,0155 g olduğundan :

$$\text{Özütlenen \% Ag} = \frac{0,0152 \text{ g}}{0,0155 \text{ g}} \times 100 \approx 98,1$$

Gümüş % 98,1 oranında özütlenmiştir.

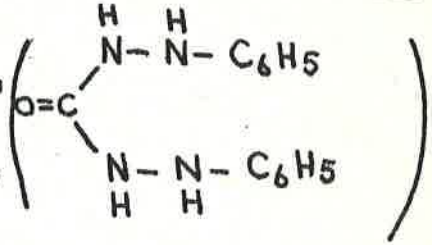
Bu şekilde gümüş özütlenmesinde optimum koşullar saptandıktan sonra işlemin ekonomik yönü araştırıldı. Bunun için gümüş özütlenmesinde kullanılan girdilerden tioüre sarfiyatı belirlendi.

Gümüş özütlenmesinde kullanılan tioüre miktarının belirlenmesi aşağıdaki şekilde yapıldı.

Özütleme deneyi bittikten hemen sonra reaktördeki karışım bir goch krozesinden süzülerek kalıntıdan ayrıldı. Olayda gümüşle kompleks oluşturarak harcanan tioürenin dışında kalan tioüre çözültide serbest halde bulunmaktadır. Yeniden kullanılabilir nitelikte olan bu tioüre miktarı ayarlı civa (II) nitrat ile titre edilerek saptanabilir<sup>(33)</sup>. Titrasyonda indikatör olarak etil alkolde çözümlenmiş difenil karbazid kullanıldı. Aslında renksiz olan tioüre çözültisinin rengi titrasyon bitiş noktasında maviden-mora değişen bir renge dönüştü.

Titrasyonda 25 cm<sup>3</sup> tioüre çözültisi alınıp 2-3 damla indikatör katılıp 4,2750 g/ 250 cm<sup>3</sup> lük Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözültisiyle titre edildi. Titrasyonda ortalama 15,8 cm<sup>3</sup> ayıraç kullanıldı.

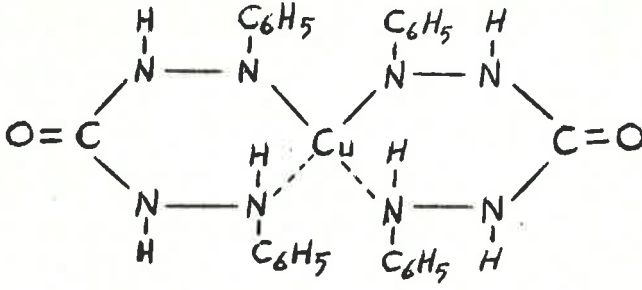
Titrasyonda indikatör olarak kullanılan difenil karbazid beyaz kristaller halinde bir madde olup, alkol, aseton ve buzlu sirkede kolay çözünür<sup>(34)</sup>.



Bu madde Zn, Cd, Hg, Mg, Cr, Mo, Cu, Pb, Co, Ni ve Mn elementlerinin en yüksek yükseltgenme basamaklarındaki iyonlarıyla renkli kompleksler verir.

Reaksiyon ürünlerinin yapısı henüz tamamen aydınlatılamamıştır. Bazı durumlarda difenil karbazidin önce difenilkarbazon ya da difenilkarbadiazona yükseltgenmesi söz konusudur. Bu maddeler sonradan metal iyonları ile renkli kompleksler verirler.

Bu maddenin Cu ve Cd ile aşağıda formülü gösterilmiş olan kelat kompleksini doğrudan doğruya oluşturduğu saptanmıştır<sup>(34)</sup>.



Bu indikatörün  $\text{Hg}^{2+}$  ile yaptığı kompleksin yapısı kesin bilinmemekle beraber benzer yapıda olabileceği düşünülmektedir.

Titrasyon için  $25 \text{ cm}^3$  çözelti alındı.  $4,275 \text{ g} / 250 \text{ cm}^3$  lük  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinden  $15,3 \text{ cm}^3$  kullanıldı.

$$M = \frac{4,275 \text{ g} / 324,6 \text{ g mol}^{-1}}{0,250 \text{ dm}^{-3}} = 0,0527 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$15,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0,0527 \text{ mol dm}^{-3} \times 76 \text{ g mol}^{-1} \times 2 = \text{g}$$

$$\text{g} = 0,1226 \text{ g}$$

Özütlemeye  $2,1307 \text{ g} / 250 \text{ cm}^3$  lük tioüre çözeltisinden  $200 \text{ cm}^3$  kullanılmış olduğundan ;

$25 \text{ cm}^3$  çözeltide bulunan tioüre :

$$25 \text{ cm}^3 \times \frac{2,1307 \text{ g}}{250 \text{ cm}^3} = 0,2131 \text{ g}$$

Bozunan tioüre = Alınan tioüre - Bozunmayan tioüre

Bozunan tioüre =  $0,2131 \text{ g} - 0,1226 \text{ g}$

Bozunan tioüre =  $0,0905 \text{ g}$  olur.

$200 \text{ cm}^3$  çözeltide bozunan tioüre :

$$0,0905 \text{ g} \times \frac{200 \text{ cm}^3}{25 \text{ cm}^3} = 0,724 \text{ g}$$



Başlangıçta alınan piroluzit : 76,8768 g

Piroluzitin bir tonu için kullanılan tioüre :

$$10^6 \text{ g piroluzit} \times \frac{0,724 \text{ g tioüre}}{76,8768 \text{ g piroluzit}} = 9418 \text{ g tioüre}$$

1 ton piroluzit için yaklaşık 9,5 kg tioüre kullanılmıştır.

### 5.8 TIOÜRE ÇÖZELTİSİNE ALINAN GÜMÜŞÜN AYRILMASI

Tioüre çözeltisine özütlenerek alınan gümüşün kazanılması için :

- 1- Karbon adsorpsiyon ve desorpsiyon yöntemi,
- 2- İyon değiştirme yöntemi,
- 3- Çözücü ile özütleme yöntemi,
- 4- Direkt elektroliz yöntemi,
- 5- Çöktürme yöntemi,
- 6- Gaz indirgenlerle indirgeme yöntemi

önerilmiştir<sup>(33)</sup>. Asidik tioüre çözeltisinden gümüşün aktif kömür adsorpsiyonuna dayanan yöntem kullanıldı.

Bu deney için 50 cm<sup>3</sup> gümüşlü tioüre çözeltisi alınıp 249,8 mg Ag/1 g C oranında aktif kömür alındı. 25°C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak deney gerçekleştirildi<sup>(33)</sup>. Deneyin başlamasından sonra yarım saatte bir kez olmak üzere örnekler alınarak atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edildi. 2,5 saatin sonunda çözeltide bulunan gümüşün pratikçe tamamının adsorplanmış olduğu saptandı.

### 5.9 ALTININ ÖZÜTLENMESİ

Manganından kurtarılan piroluzitte gümüşle birlikte kalan altının özütlenmesi koşulları incelendi. Gümüşün maksimum absorbans gösterdiği koşullarda yapılan analizde cevherde bulunan altının pratikçe tamamının tioüre çözeltisine alındığı saptanmıştır.

TABLO.1

## ÖNEMLİ MANGAN CEVHERLERİ (a)

Cevher	Formülü	Özgül ağırlığı	% Mn
Pyrolosite	$MnO_2$	4,8	63,2
Psilomelune	b	3,7-4,7	45-60
Manganite	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	4,2-4,4	62,4
Braunite	$3 Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$	4,8	62
Hausmannite	$Mn_3O_4$	4,8	72 <sup>(c)</sup>
Rhodochrosite	$MnCO_3$ <sup>(d)</sup>		47
Rhodonite	$MnSiO_3$		42
Bementite	e		31

a . A.H.Sully, Metallurgy of the Rarer Metals-Manganese, Butter Worths (1955), p.3

b . Kolloidal  $MnO_2$  olduğu ve  $H_2O$ , sodyum, potasyum ve baryum oksitleri adsorbe etmiş olduğu sanılmaktadır.

c . Kayaçlar içinde damarlar halinde bulunur.

d . İçinde Fe, Ca ve Mg karbonatlarını içerir.

e . Hidratize silikat.

TABLO . 2

## MANGANIN ELEKTROLİZ KOŞULLARI

Katot Bölgesindeki Çözelti İçeriği	
Mn ( $MnSO_4$ olarak ) $g\ dm^{-3}$	30 - 40
$(NH_4)_2SO_4$ $g\ dm^{-3}$	125 - 150
$SO_2$ $g\ dm^{-3}$	0,01
Tutkal $g\ dm^{-3}$	0,008-0,016
Anot Bölgesi:	
Mn ( $MnSO_2$ olarak ) $g\ dm^{-3}$	10 - 20
$H_2SO_4$ $g\ dm^{-3}$	25 - 40
$(NH_4)_2SO_4$ $g\ dm^{-3}$	125 - 150
Akım yoğunluğu $A\ cm^{-2}$	0,04 - 0,06
Katodun pH sı	6 - 7,2
Anot Yapısı	Pb + % 1 Ag
Katod Yapısı	Hastelloy, tip 316 Paslanmaz çelik ya da Ti
Hücre Potansiyeli, V	5,1
Diyafram	1802 canvas(kanaviçe)
1 lb Mn başına akım sarfiyatı, kWh	3,6 - 4
Akım verimi , (%)	60 - 65

TABLO . 3

ELEKTROLİTİK MANGAN METALİNİN ANALİZİ SONUÇLARI ( % )

Fe	0,0015
Cu	0,0010
As	0,0005
Co	0,0025
Ni	0,0025
Pb	0,0025
Mo	0,0010
S ( sülfür. )	0,0170
S ( sülfat. )	0,0140
C	0,0020
H <sub>2</sub>	0,0150

TABLO . 4

## KRALKIZI BARAJI PIROLUZİT CEVHERİNİN KİMYASAL BİLEŞİMİ

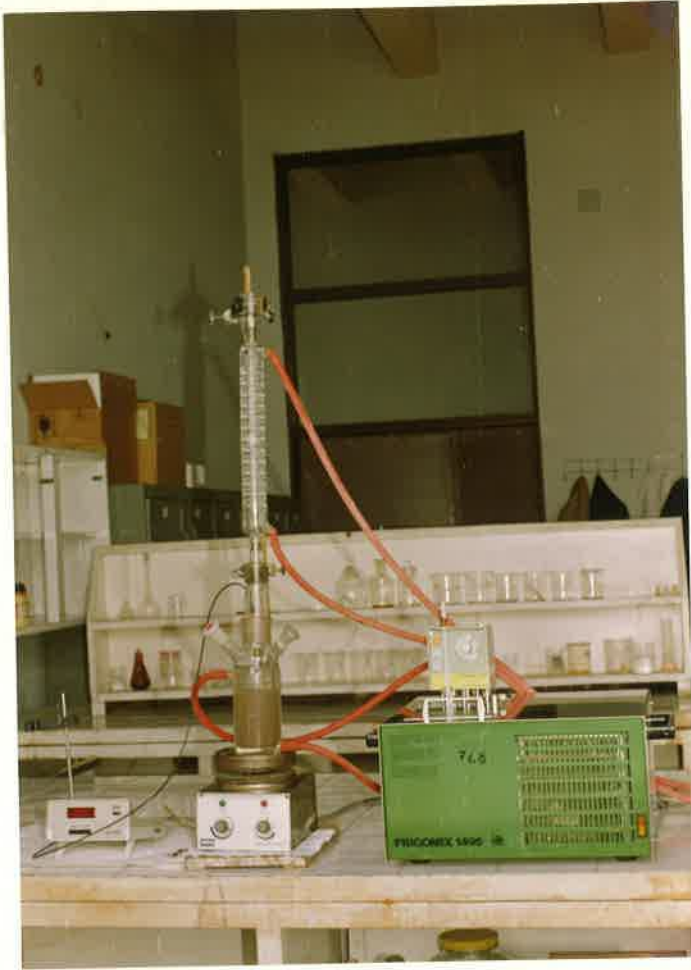
<u>BİLEŞENİN ADI</u>	<u>MİKTARI ( % )</u>
Mangan	36,98
Demir	0,37
Kalsiyum oksit	0,11
Magnezyum oksit	0,10
silisyum dioksit	8,60

TABLO . 5

## KEBAN GÜMÜŞLÜ PIROLUZİT CEVHERİNİN KİMYASAL BİLEŞİMİ

<u>BİLEŞENİN ADI</u>	<u>MİKTARI ( % )</u>
gümüş	218*
altın	1*
mangan	27,11
demir	22,6
silisyum dioksit	4,27
magnezyum oksit	0,12
kalsiyum oksit	0,10

\* : g ton<sup>-1</sup>



ŞEKİL.1 Gümüş ve Altının Tioüre İle Özütlenmesi

## SONUÇ VE TARTIŞMA

Keban gümüşlü-mangan cevheri üzerinde daha önce yapılan araştırmaların sonuçları aşağıdaki şekildedir.

1- Fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile ne manganın ne de gümüşün konsantre edilmeleri mümkün olamamaktadır.

2- Doğrudan siyanürleme yöntemi ile gümüşün ancak % 38'i özütlenebilmektedir.

3- Caron yöntemi ile gümüş, % 85- 88 verimlerle kazanılmaktadır. İndirgeyici gazların en etkin olduğu indirgeme sıcaklığı  $550^{\circ}\text{C}$  olarak saptanmıştır.İndirgenmiş ürünlerin %0,1 lik NaCN çözeltileriyle 7 saat özütlenmeleri yeterli olmaktadır.Siyanürlümede,indirgenmiş ürünün 1 tonu için 3-3,28 kg CaO ve 1,66- 2,5 kg NaCN tüketilmektedir.Bu yöntemde ,indirgenmiş ürünlerin siyanürle özütlenmelerinde altın ve gümüş çözünürken diğer elementler reaksiyona girmemektedir.Böylece temiz siyanür çözeltileri üretilmektedir.Yöntem artıklarından manganın kazanılması ne fiziksel yöntemlerle ne de sülfürik asit ile çözümlenerek mümkün olamamaktadır.

4- Mc Clusky yöntemiyle optimum koşullarda mangan % 94,48 , gümüş ise % 86 verimlerle özütlenmişlerdir.  $\text{SO}_2$  özütlenmesinde ortamın pH'sına bağımlı olarak manganla birlikte demir,kalsiyum,magnezyum ve çinko da çözümlenmektedir.Bu çözeltilerden  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  üretmek mümkündür.Siyanürlümede özütlenen her ton  $\text{SO}_2$  özütlenme artığı için 14,72 kg CaO ve 2,5-2,8 kg NaCN tüketilmektedir.Siyanürleme çözeltileri bu yöntemde Caron yöntemi çözeltilerine oranla daha fazla safsızlık içermektedir.Ancak Au ve Ag bu çözeltilerden aktif karbonla adsorbe edilip indirgenerek kazanılabilmektedir.

5- Tioüre ile gümüş, $\text{SO}_2$  özütlemesi ile manganı uzaklaştırılan artıklardan % 78,16 oranında özütlenebilmektedir.Ancak bir ton artık için 25 kg tioüre tüketilmektedir.

Bu çalışmada uygulanan yöntemde ise :

1- Gümüşlü-mangan cevherinin içerdiği manganın % 94 ü kazanılabilmektedir. Ayrıca yöntemde kullanılan reaksiyonun 180-240°C sıcaklık aralığında gerçekleşmesi ve reaksiyon süresinin 1,5 saat olması yöntemin ekonomik olmasını sağlamaktadır. Bunun yanında reaksiyonun ısı salan olması nedeniyle ortamın sıcaklığı kendiliğinden 160°C olmakta ve belirtilen sıcaklık aralığına kolayca ulaşılabilir.

2- Mangani uzaklaştırılan artıktan gümüşün tioüre ile özütlenmesinde sağlanan verim % 98 dir. Cevherde bulunan altının pratikçe tümü gümüşle birlikte özütlenmektedir.

3- Tioüre özütlenmesinde piroluzitin tonu başına harcanan tioüre 9,5 kg dır.

4- Manganın kazanılması aşamasında indirgen olarak yörenizde bol bulunan ve ucuz bir madde olan talaşın kullanılması yöntemi ekonomik yapan bir diğer etkidir.

Bunlara göre söz konusu yöntemle pahalı ve kompleks araçlara gerek kalmadan oldukça saf  $MnSO_4 \cdot H_2O$  elde edilmektedir. Ayrıca cevherin içerdiği gümüş ve altın yine uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntemle kazanılabilmektedir.



## K A Y N A K L A R

- 1 - R.D.W KEMMITT , The University,Leicester " Manganese " Comprehensive inorganic chemistry, 771-777 (1973)
- 2 - R.E.KIRK and D.F.OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 2 nd ed.,12, 887-905, (1967)
- 3 - H.DOĞAN, "Türkiye manganез yataklarının özellikleri,ülke olanakları MTA Genel Müdürlüğü'nün manganез aramalarındaki yeri, bir örnek olarak Denizli-Tavas-Ulukent manganез yatağı ",MTA genel müdürlüğü 50. yıl simpozyumu bildirileri, 174-179 (1985)
- 4 - Ü.SANIGÖK;M.BAYRAMOĞLU,"Bench-Scale manganese sulfate production from low-grade pyrolusite ores ",chimica acta turcica 16,(1988)
- 5 - TSE Bülteni," Mangan cevherlerinin kimyasal analiz metotları toplam mangan tayini", TS 426, kasım (1966)
- 6 - TSE Bülteni," mangan cevherlerinin kimyasal analiz metotları toplam demir tayini" , TS 587, şubat, (1968)
- 7 - TSE Bülteni," mangan cevherlerinin kimyasal analiz metotları kalsiyum oksit ve magnezyum oksit tayini",TS 568,aralık,(1967)
- 8 - TSE Bülteni," mangan cevherlerinin kimyasal analiz metotları silisyum dioksit miktarının tayini",TS 598,mart,(1968)
- 9 - Ü.SANIGÖK; M.BAYRAMOĞLU,"manganese sulfate production from low-grade pyrolusite ores",chimica acta turcica 15,(1987)
- 10- T.GÜNDÜZ "permanganatla yapılan titrasyonlar"Kantitatif analiz laboratuvar kitabı, Ankara 102-119 ,(1974)
- 11- J.V.N.DORR; F.L.BOSQUİ , "Cyanidation and concentration of gold and silver ores ", Mc graw-hill book company inc. ,N.York, 442-445, (1950)

- 12- A.BORDEAUX, " L'or et l'argent",Encyclopedies industrielles, Paris librairie J.B.Ballere et fils, (1926)
- 13- G.H.CLEVENGER ; M.H.CARON."The treatment of manganese-silver ores, Bu mines bulletin 226,(1925)
- 14- F.HABASHI., "The theory of cyanidation",society of mining eng.transac.,september,236-239, (1966)
- 15- T.XUE; K.OSSEO-ASARE., "heterogeneous equilibria in the Au-CN-H<sub>2</sub>O and Ag-CN-H<sub>2</sub>O systems", metal.transaction B, 16 B. september, 445-463, (1985)
- 16- L.D.NARMAN; R.C.KIRBY., " Review of major proposed processes for recovering manganese from united states resources",1.pyro-metallurgical process,Bu mines IC 8138,(1962)
- 17- J.J.HENN; R.A.CLIFTON; F.A.PETERS., "Evaluation of the sulfatization-reduction process for recovering manganese and iron oxide pellets",Bu mines RI 7652 (1972)
- 18- H.D.JACOBS., " Magnetic roasting and leaching for upgrading Minnesota manganese iron ores" ,Bu mines RI 7411 (1970)
- 19- J.J.HENN; R.C.KIRBY; L.D.NORMAN., "Review of major proposed processes for recovering manganese from united states resources" , 3. sulfur oxide processes, Bu mines IC 8368,(1968)
- 20- B.J.SCHEINER; D.L.POOL; J.J.SJOBERG; R.E.LINDSTROM., "Extraction of silver from refractory ores",Bu mines RI 7736,(1973)
- 21- H.P.LEVAN., " Extraction of manganese from Georgia umber ores by a sulfiric asit-ferrous sulfat process",Bu mines RI 7695 (1972)
- 22- S.ÜNAL., "Kastamonu Çatalzeytin mangan cevherinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+FeSO<sub>4</sub> çözeltisi ile özütlenebilirliği",H.Ü.mad.müh.bil.dalı master tezi, Ankara , (1984)
- 23- T.GROENEWALD., "The dissolution of gold in acidic solution of thiourea",hydrometallurgy 1,227-290,(1976)

- 24- T.GROENEWALD., " Potential application of thiourea in the processing of gold", J.of the South African Ins.min. and met, vol 77 ,june,217-223 , ( 1977 )
- 25- C.K.CHEN ; T.N.LUNG ;C.C.WAN ., " A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation",hydrometallurgy,5,207-242, (1980)
- 26- M.CANBAZOĞLU ; Ş.HİÇDÖNMEZ .," Etibank Keban manganezli-gümüş cevherinin teknolojik değerlendirilmesi", 1 uluslararası cevher hazırlama sempozyumu, 481-494, İzmir, ( 1986)
- 27- G.GABRA ., " A kinetic study of the leaching of gold from pyrite cocentrate using acidified thiourea",precious metals,Ed.v.Kudryk; D.A.Corrigan ;W.W.Liang , the met.soc.of AIME,145-172, (1984)
- 28- L.MOUSSOULOS ; N.POTAMIANOS ; A.KONTPOULOS., "Recovery of gold and silver from arseniferous-pyrite cinders by acidictiourea leaching",precious metals,Ed.V.Kudryk; D.A.Corrigan ;W.W.Liang, the met.soc.of AIME,323-335, (1984)
- 29- B.PESİC ; J.E.Wey., " Simultaneous recovery of silver and manganese from silver-manganese ores by acidified thiourea",University of Idaho,Moskow,I.D.,115 AIME Annual meeting,march 2-6 ,New Orleans ( 1986 )
- 30- G.ELGİN ., " MTA mad.anal.ve tek.dairesi",mineroloji raporları no 125235,125180,125181,125182,Ankara,5 haziran ( 1986)
- 31- I.NAGY ; P.MARKUSİC ; H.W.Mc CULLOCH ., " Chemical treatment of refractory gold ores" , lit.survey,National Inst.for metallurgy ( S.Africa ) research rap.no 38,june , (1966)
- 32- Y.DEMİROCAK ; M.ERTEM ; C.KUMRU ; S.ÜNAL., " Keban simli kurşun cevherinin zenginleştirme çalışmaları",MTA teknoloji dairesi, Ankara,ocak, (1986)

- 33- J.C.HUYHUA ; İ.H.GÜNDİLER ., " recovery of gold and silver from acidic thiourea solutions",Department of metarials and metallurgical engineering New Mexico institute of mining and technology Socorro,New Mexico, 87801
- 34- B.ERDEM ; F.BAYKUT ., " Organik reaktifler",Analitık kimya , 54-56 , İstanbul , (1978 )