

T.C.
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

DÜŞÜK TENÖRLÜ PİROLÜZİT CEVHERLERİNDEN
YENİ BİR $MnSO_4 \cdot H_2O$ ÜRETİM METODU

(Doktora Tezi)

Mahmut Bayramoğlu

Yöneten: Doç.Dr.Ünal Sanıgök

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İstanbul - 1983

Ö N S Ö Z

Doktora çalışmalarım boyunca yakın destek ve yardımlarını gördüğüm, yetismemde büyük emeği geçen değerli hocam Sayın Doç.Dr.Ünal Sanıgök'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında teşvik ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr.Muallâ Tuğtepe'ye, Sayın Prof.Dr.Fikret Baykut'a ve Anabilim Dalındaki arkadaşlarıma teşekkürü bir görev bilirim.

Ö Z E T

Bu çalışmada, Ülkemizdeki düşük tenörlü Pirolüzit cevherlerinin değerlendirilmeleri amacıyla, bu cevherlerden, önemli bir endüstriyel madde olan $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretimi ile ilgili yeni bir proses geliştirilip tasarlanmıştır.

Endüstride, $MnSO_4 \cdot H_2O$ genellikle Rodokrozit cevheri veya yüksek tenörlü Pirolüzit cevherinden üretilmektedir. Örneğin, en önemli Mangan Sülfat üretim metodu olan Direkt proste, yüksek tenörlü pirolüzit cevheri, sülfat asidi ve kömür tozu ile karıştırılmakta, ekzoterm olan reaksiyon sırasında ortamdaki suyun büyük bir kısmı buharlaşmakta ve karışım daha katılaşmadan bir olgunlaştırma bölümüne alınarak, reaksiyonun tamamlanması için birkaç gün bekletilmektedir. Daha sonra, asidin fazlası gaz NH_3 ile nötralleştirilmekte ve ham ürün kırılıp öğütülmekte, yüksek sıcaklıkta kızdırılıp $Fe_2(SO_4)_3$ Fe_2O_3 'e dönüştürüldükten sonra su ile alınıp süzülmekte ve püskürtmeli kurutucuda spray kalitede $MnSO_4$ elde edilmektedir.

Diğer taraftan ise, düşük tenörlü Pirolüzit cevherlerinden $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretimi ile ilgili birçok patent alınmıştır. Bu patentlerde önerilen metodların bazı dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, bazı patentlerde reaksiyon süreleri uzundur, bazı patentlerde reaksiyonun yürütülmesi için gerekli reaksiyon sıcaklığı yüksektir, bazılarında verim tatmin edici değildir ve bazılarında da elde edilen mangan sülfat çözeltisi

çok seyreltiktir.

Bu çalışmada, düşük tenörlü pirolüzit cevherlerinden yüksek bir verimle, kısa bir reaksiyon süresinde, derişik bir Mangan sülfat çözeltisinin ve bundan da $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin üretilmesi düşünölmüştür. Bu amaçla, direkt prosesden farklı olarak, ortamdaki suyun buharlaşp reaktörü terketmesi için bir geri soğutucu kullanılmıştır; böylece reaksiyon boyunca etkin bir karıştırma yapılabilmiş, ayrıca reaktör de dıştan ısıtılarak, verimin artması sağlanmışdır. İndirgen olarak odun kömürü kullanıldığında, 1 saatte, $125^{\circ}C$ 'de, % 76 lık bir verim, odun talaşı ile ise, 1 saatte, $100^{\circ}C$ 'de, % 98,6 lık bir verim elde edilmiştir. Ayrıca, literatürde konu edilenden çok farklı bir şekilde kullanılmış olan odun talaşı ile yapılan indirgemedede ise reaksiyonun adyabatik olarak da yürütülebileceğı saptanmıştır. Bundan başka, odun talaşının kısımlar halinde yüklenmesi durumunda verimin daha da yüksek olduğu bulunmuştur. Yapılan denemelerle, optimum indirgen ve asid miktarı, asid konsantrasyonu, cevher tane büyüklüğü ve reaksiyon süresi saptanmıştır. Kısımlar halinde yüklenen, 0.225 g kuru indirgen/g. MnO_2 miktarındaki -40 meş'lik odun talaşı, stokiometrik miktarın % 20 fazlası olan % 70'lik H_2SO_4 ve -40+100 meş'lik cevher kullanıldığında, 50 dakikalık bir adyabatik reaksiyon süresinde % 98,8'lik bir verim elde edilmiştir. İndirgeme ve liçing adımında oluşan süspansiyon, birçok nötralleştirme vasıtası arasından, avantajları dikkate alınarak seçtiğimiz $CaCO_3$ 'ün sulu süspansiyonu ile, kekte en az mangan tutulacak şekilde saptadığımız, pH 4.8'e kadar nötralleştirilmiştir. Nötralleştirmeden sonra gelen süzme işlemindeki optimum şartlar saptanmış ve $55-60^{\circ}C$ 'de, 4 mm kek kalınlığı olacak şekilde ve 50 mg/cm^2 miktarında süzme yardımcısı ön örtü olarak kullanıldığında, yüksek bir süzme debisi elde edilmiştir.

5 litrelik bir kurşun reaktörde, 1 kg cevher yükü ile

yürütülmüş olan Bench-scale denemelerde ise, süzme işleminde oluşan yıkama süzüntüsü İndirgeme-Liçing adımına devrettirilerek, % 95 toplam proses verimi ile, % 26'lık gibi oldukça derişik bir $MnSO_4$ çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltinin buharlaştırılarak yapılan kristallendirilmesinde, % 99 safılıkta $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristalleri üretilmiştir.

Bench-scale denemelerden de elde edilen ek bilgilere dayanılarak "prosesin toplam madde denkliği" ve "indirgeme adımı ile ilgili ısı denkliği" çıkarılmış ve ayrıca bu yeni proses ile ilgili bir proses akış diyagramı önerilmiştir.

S O M M A I R E

Dans cette thèse, en vue de valoriser les minerais de Pyrolusite à basse teneur de notre pays, nous avons développé un nouveau procédé de production de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui est un important produit industriel.

A l'industrie, on produit $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à partir du minerai de Rhodocrosite ou du minerai de Pyrolusite à haute teneur. Par exemple, dans le "Direct procédé" qui est la plus importante méthode de fabrication de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le minerai de Pyrolusite à haute teneur est mélangé avec de l'acide sulfurique et de la poudre de charbon, à la suite de la réaction exotherme, une grande partie de l'eau s'évapore, le mélange réactionnel est déchargé dans une chambre de "curing", avant qu'il se solidifie, à fin de permettre aux réactions de se compléter. Ensuite, l'excès de l'acide est neutralisé par le gas NH_3 et la masse est concassée, broyée, calcinée pour convertir $\text{Fe}_2(\text{SO}_2)_3$ à Fe_2O_3 , lixivieé à l'eau, filtrée et envoyée au "spray-dryer" pour obtenir du $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D'autre part, plusieurs brevets ont été pris, concernant la production de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à partir des minerais de Pyrolusite à basse teneur. Les procédés proposés dans ces brevets ont certains, inconvénients: Par exemple, dans certains brevets, les durées réactionnelles sont longues, dans certains, les températures nécessaires pour réaliser les

réactions sont excessives, dans certains, les rendements ne sont pas satisfaisants et finalement dans certains autres les solutions de $MnSO_4$ produites sont très diluées.

Dans cette thèse nous avons essayé de produire, à partir des minerais de Pyrolusite à basse teneur, avec un grand rendement et dans une courte durée de réaction, une solution concentrée de $MnSO_4$ et de cette solution du $MnSO_4 \cdot H_2O$: À ces fins, différemment du direct Procédé, nous nous sommes servis d'un condenseur pour empêcher l'eau évaporée à quitter le réacteur; ainsi, nous avons pu agiter la charge tout au cours de la réaction, en plus, nous avons chauffé le réacteur et à la suite de ces précautions, nous avons obtenu un rendement de % 76, avec du charbon de bois comme réducteur à $125^\circ C$ et en 1 heure, ensuite, un rendement de % 98,6 avec de la sciure de bois à $100^\circ C$ et en 1 heure. D'autre part, en utilisant la sciure de bois tout différemment de la méthode mentionnée dans un brevet, nous avons montré que la réaction peut être conduite adiabatiquement et en chargeant la sciure de bois en partie le rendement peut être augmenté davantage. À la suite des expériences, nous avons établi les valeurs optimums des quantités de la sciure de bois et de l'acide sulfurique, la concentration de l'acide, la durée de réaction: Avec la quantité de 0.225 g (sec)/g. MnO_2 de la sciure de bois chargée en partie, l'acide sulfurique (% 70) pris 20 % plus que la quantité stochiometrique, à la fin de 50 minutes d'une réaction conduite adiabatiquement, nous avons obtenu un rendement de 98.8 %. Les suspensions obtenues lors du stade de réduction-lixiviation, ont été neutralisées avec de la suspension de $CaCO_3$, choisi parmi plusieurs matières en prenant à l'attention ses avantages, jusqu'à $pH = 4.8$. A la fin de la neutralisation, la filtration est opérée à $55-60^\circ C$, avec une épaisseur de cake de 4 mm et en employant un adjuvant pour filtrage (50 mg/cm^2); ainsi le débit de filtration a été satisfaisant.

Dans les expériences "Bench-scale" réalisées dans un réacteur en plomb d'un volume de 5 litres et avec des quantités de 1 kg de minerais, en recyclant les eaux-mères du stade de filtration au stade de lixiviation, nous avons obtenu une solution de MnSO_4 à 26 %, le rendement total du procédé a été 95 %. La cristallisation réalisée en évaporant cette solution, nous a fourni du $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 99 % de pureté.

En se servant des résultats obtenus dans toutes ces expériences, nous avons établi les bilans de matière et thermique de ce nouveau procédé.



İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>SAYFA</u>
GİRİŞ	1
I. GENEL BİLGİLER	3
1.1. MANGAN MİNERALLERİ, CEVHERLERİ VE TÜRKİYE MANGAN CEVHERİ REZERVLERİ	3
1.1.1. Mangan Mineralleri	3
1.1.2. Mangan Cevherleri	6
1.1.3. Mangan Cevher Yatak Tipleri	7
1.1.4. Dünya Mangan Cevheri Rezervleri	9
1.1.5. Türkiye Mangan Cevheri Rezervleri	9
1.2. DÜŞÜK TENÖRLÜ MANGAN CEVHERLERİNİN DEĞERLENDİRİLMİŞ YÖNTEMLERİ VE MANGAN SÜLFAT ÜRETİM YÖNTEMLERİ	12
1.3. DÜŞÜK TENÖRLÜ PİROLÜZİT CEVHERLERİNDEN $MnSO_4 \cdot H_2O$ ÜRETİMİ İLE İLGİLİ PROSESİN SEÇİMİ VE TASARLANMASI	29
2. DENEYSEL BÖLÜM	45
2.1. DENEMELERDE KULLANILAN CİHAZLAR, ANALİZ METODLARI VE MADDELER	45
2.1.1. Cihazlar	45
2.1.2. Analiz Metodları	46
2.1.3. Kullanılan Maddelerin Tanımlanması	47
2.1.3.1. Cevher	47
2.1.3.2. İndirgenler ve Diğer Maddeler	50
2.2. DENEMELER	51

	<u>SAYFA</u>
2.2.1. İndirgeme ve Liçing	51
2.2.1.1. İzoterm Denemeler	51
2.2.1.2. Yarı Adyabatik Denemeler	52
2.2.1.3. Tam Adyabatik Denemeler	53
2.2.2. Nötralleştirme	53
2.2.3. Süzme	54
3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMELER	56
3.1. İNDİRGEME VE LIÇING	56
3.1.1. Odun Kömürü İle Yapılan İndirgeme	56
3.1.2. Odun Talaşı İle Yapılan İndirgeme	60
3.1.2.1. Ön Denemeler	60
3.1.2.2. Denemeler	63
3.1.2.2.1. İzoterm Denemeler	67
3.1.2.2.2. Adyabatik Denemeler	72
3.1.3. İndirgeme Reaksiyonlarının Yürüyüş Şekilleri Konusunda Bilgiler	75
3.2. NÖTRALLEŞTİRME	79
3.3. SÜZME	82
3.3.1. İndirgeme ve Liçing Adımında Oluşan Süspansiyonların Süzülmesi	82
3.3.2. Liçing Adımından Elde Edilen Süzüntünün Nötralleştirme İşleminden Sonra Sürülmesi	83
3.3.3. İndirgeme ve Liçing Adımında Oluşan Süspansiyonun Doğrudan Nötralleştirilip Süzülmesi	84

	<u>SAYFA</u>
3.3.4. Keklerin Yıkanması İçin Gerekli Su Miktarının Saptanması	87
4. PROSES İLE İLGİLİ TASARIM	89
4.1. 1 kg CEVHER YÜKÜ İLE YÜRÜTÜLEN "BENCH-SCALE" DENEMELER	89
4.2. MADDE DENKLİĞİ	97
4.3. ISI DENKLİĞİ	106
4.4. PROSES AKIŞ DİYAGRAMI	114
4.5. SONUÇ	116
LİTERATÜR	120

GİRİŞ

Türkiye'nin toplam Mangan cevheri rezervi, 1980 yılı rakamlarına göre, 22 Milyon Ton'dur ve bu rezervin büyük bir kısmını düşük tenörlü cevherler oluşturmaktadır. Düşük tenörlü cevherlerin bir kısmı, hiçbir şekilde fiziksel veya kimyasal işlemlerle zenginleştirmeye tabi tutulmadan, sınırlı miktarlarda olarak Demir ve Çelik Endüstrisinde kullanılmaktadır. Bazı rezervler ise, düşük tenörlü olmaları nedeniyle, halen işletilememektedirler. Bu düşük tenörlü cevherlerin zenginleştirilmeleri veya Mangan bileşiklerinin elde edilmelerinde kullanılmaları ülke ekonomisi açısından yararlı olacaktır.

Mangan Sülfat, Dünya'da Ferromangan'dan sonra en çok üretilen Mangan bileşiğidir: Endüstri ve tarımda son ürün olarak kullanılmasının yanında, boya, ilaç, tekstil, metalurji gibi değişik endüstri kollarında faydalanılan birçok önemli Mangan bileşiğinin üretimi için de bir başlangıç maddesidir.

Mangan Sülfat gübre olarak, spray halinde kullanılır veya standard gübrelere karıştırılır; Hayvan yemi üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır. Mangan Sülfat, viskoz reyon üretiminde ön olgunlaştırma işleminde katalizör olarak görev yapar, ayrıca, çinko plakalarının hızla aşındırılmasında, odun ve tahtanın emprenyasyonunda, tekstil endüstrisinde kuşaklara renkli baskı yapımında kullanılır. Mangan sülfat çö-

zeltilerinin elektrolizi ile metalik Mn ve Mangan Dioksit üretilir. Mangan Sülfat'dan elde edilen önemli endüstriyel Mangan bileşikleri şunlardır: Pigmentler, $MnCO_3$ (katalizör, çinko ferrit üretiminde), Maneb (Tarım Savaş İlacı), Mangan Oleat ve naftenat (boyalarda kurutucu), Mangan Borat (Matbaa mürekkeplerinde kurutucu), Mangan asetilasetonat (Katalizör), MnS , $MnSiO_3$, Mangan hipofosfit (ilaç), Mangan Metilsiklo-nentadienil-Trikarbonil (araba benzininde vuruntu önleyici) ve diğerleri.

Dünya'da Mangan Sülfat üretimi için, daha ekonomik olması nedeniyle, yüksek tenörlü cevherler tercih edilmektedir. Ülkemizde, yüksek tenörlü cevher rezervi sınırlı olup bu cevherler pil endüstrisinde kullanılmaktadır. Diğer taraftan, Hindistan, A.B.D. gibi düşük tenörlü Mangan cevherlerine sahip ülkelerde, bu cevherlerin değerlendirilmesi ile ilgili birçok araştırma yapılmış olup, geliştirilmiş olan proseslerin ana amacı, Ferromangan üretimi için gerekli Mangan konsantrasyonunun elde edilmesi olmuştur. Diğer yandan, düşük tenörlü pirolüsit cevherlerinden Mangan Sülfat üretimi ile ilgili birçok yöntem önerilmiştir. Fakat bu metodların bazı dezavantajları bulunmaktadır.

Bu tezde, oldukça geniş rezervlere sahip olan Trakya bölgesinin düşük tenörlü pirolüsit cevherinden, yüksek bir verim ile ve yüksek saflıkta $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin elde edilmesi amacıyla, pratik ve ekonomik olabilecek yeni bir prosesin geliştirilip tasarlanmasına çalışılmıştır.

I. GENEL BİLGİLER

1.1. MANGAN MİNERALLERİ, CEVHERLERİ VE TÜRKİYE MANGAN REZERVLERİ

1.1.1. Mangan Mineralleri

Doğa'da 100 den fazla Mangan mineralinin mevcut olduğu saptanmıştır. Tablo 1 de önemli Mangan minerallerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Bazı önemli Mangan minerallerinin özelliklerinden aşağıda kısaca bahsedilmiştir(1,2,3,4,5).

PIROLÜZİT: Genellikle diğer Mangan minerallerinin oksidasyonu ile oluşan sekonder bir mineraldir. Doğa'da oldukça saf olarak rastlanabilen bu mineral, açık griden siyaha kadar değişik renklerde mevcut olup, siyah bir çizgi bırakır. Sertliği 2-6 (Mohs skalası), özgül ağırlığı 4.8 civarındadır. Tetragonal (Rutil tipi) sistemde kristallenir. Kristal sabitleri: a: 4.42, b: 2.87 dir. Pirolüzit minerali ile aynı kristal yapıya sahip olan sentetik Mangan Dioksit, 1835 yılında P.Dubois tarafından elde edilmiş ve bu sentetik türe β -MnO₂ denilmiştir. β -MnO₂, diğer MnO₂ allotropları (α , γ , ρ , ϵ) içinde stokiometrik oksid olan tek türdür.

PSİLOMELAN: Genellikle Pirolüzit'le beraber bulunan bu mineral, mavimsi siyah renkte olup çizgisi siyah-kahverengi-

TABLO 1- Önemli Mangan Mineralleri

MINERALİN ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	RENK	MANGAN YÜZDESİ %	SERTLİK (MOHS SKALASI)	ÖZGÜL AĞIRLIK
PIROLÜZİT	MnO ₂	Çelik-Gri-Siyah	63.2	6-7	5
RAMSDELLİT	MnO ₂	Gri-Siyah	63.2	3	4.7
MANGANİT	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	Siyah-Çelik Gri	62.5	4	4.3
KRİPTOMELAN	KMn ₈ O ₁₆	Siyah-Gri	59.8	5-6	4.3
PSİLOMELAN	(Ba.H ₂ O) ₂ .Mn ₅ O ₁₀	Siyah-Koyu Gri	51.7	5-6	4.4-4.7
HAUSMANİT	Mn ₃ O ₄	Kahve-Siyah	72	4.8	4.7-5
BRAUNİT	Mn ₂ Mn ₆ SiO ₁₂	Kahverengi-Siyah	66.6	6-6.5	4.7-4.9
HOLLANDİT	BaMn ₈ O ₁₆	Siyah-Çelik Gri	52	6	4.5-5
RODOKROZİT	MnCO ₃	Kırmızı-Pembe-Kahverengi	48	3.5-4.5	3.3-3.6
RODONİT	MnSiO ₃	Pembe	42	5.5-6.5	3.4-3.6
BİKSİT	(Mn,Fe) ₂ O ₃	Siyah	30-40	6	5
JAKOPSİT	MnFe ₂ O ₄	Siyah	24	6	4.8
ALABANDİT	MnS	Demir Siyahı	63	3.5-4	3.95

dir. Sertliği en çok 5.5, özgül ağırlığı 4.2 dir. Monoklinik sistemde kristallenir. Kristal sabitleri a: 9.56, b: 13.85, c: 2.88 dir. Bileşimi $(\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \text{Mn}_5\text{O}_{10}$ genel formülü ile gösterilmektedir.

KRİPTOMELAN: Psilomelan'a benzer. Genel formülü $\text{A}_{z-y} \text{B}_{8-z} \text{X}_{16}$ ile gösterilmektedir. Bu formülde A; Ba^{2+} , K^+ , Na^+ gibi iyonları, B; Mn^{2+} iyonunu, X ise O^{2-} iyonunu temsil eder. Kristal sabitleri a: 9.82, b: 9.82, c: 2.86 dir. Hollandit, Koronodit gibi Mangan mineralleri de Kriptomelan ile aynı kristal yapıya sahip olup, sentetik karşılıkları, P.Dubois tarafından elde edilen $\alpha\text{-MnO}_2$ allotropudur.

MANGANİT: MnOOH veya $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilen orta sertlikte, çelik-griden siyaha kadar değişik renklerde olabilen bir mineraldir. HNO_3 , H_2SO_4 gibi asidlerle muamele edildiğinde Mn^{2+} tuzu ve hidrate MnO_2 kalıntısı oluşturur. Ortorombik sistemde kristallenir.

HAUSMENİT: Mn_3O_4 formülü ile gösterilen, orta sertlikte çelik griden siyaha kadar değişik renklerde olabilen bir mineral olup, asidlerle muamele edildiğinde, Manganit mineraline benzer şekilde, Mn^{2+} tuzu ve hidrate MnO_2 oluşturur: Bu reaksiyonun nedeni mineraldeki +3 değerlikli Mangan'ın +2 ve +4 değerlikli Mangan'a disproporsiyonlaşmasıdır.

RAMSDELLİT: Doğal ortorombik MnO_2 dir. Kristal sabitleri a: 4.52, b: 9.27, c: 2.87 dir. Bu mineral 350°C üstünde bir sıcaklığa ısıtıldığında Pirolüzit mineraline dönüşür. Kuru pillerde depolarizan olarak kullanılan $\gamma\text{-MnO}_2$ allotropunun kristal yapısı, Ramsdellit ve Pirolüzit'in kristal yapısı ile yakından ilgilidir.

RODOKROZİT: Doğal MnCO_3 olan bu mineral açık pembe renkte olup, genellikle doğal MnSiO_3 (Rodonit) ile birlikte bulunur.

BUSERİT: $(Mn^{4+}, Mn^{3+}, Me^{2+}, O_y)^{z+} \cdot (OH)^{z-} \cdot nH_2O$ genel formülü ile gösterilmekte olup Birnesit ile birlikte, Todorokit olarak adlandırılan deniz dibi Mangan nodüllerini oluştururlar.

1.1.2. Mangan Cevherleri

Mangan cevherleri değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır. Mangan cevherlerinde genellikle bulunan Demir miktarı dikkate alınarak yapılan bir sınıflandırma şu şekildedir(5):

- a) Mangan cevherleri: % 35 ve daha fazla Mangan içerir.
- b) Demir'li Mangan cevherleri: % 10-15 Mangan içerir.
- c) Mangan'lı Demir cevherleri: % 5-10 Mangan içerir.

Mangan cevherleri, kullanım alanlarına göre ise, 4 gruba ayrılmaktadır:

a) Metallürjik Mangan Cevheri: Ferromangan üretiminde kullanılan bu cevherler en az % 46 Mangan içermeli, Demir miktarı % 6 yı, $SiO_2 + Al_2O_3$ toplam miktarı ise % 10-12'yi aşmamalıdır.

b) Pil endüstrisinde kullanılan Mangan Cevheri: Fe, SiO_2 , Al_2O_3 ve Kurşun gibi ağır metaller içermemelidir. Cevherin, depolarizan olarak aktivitesi, tenörüne ve kristal yapısına bağlı olup, bu cevherler aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar:

- 1- Askeri (A kalite): En az % 85 MnO_2 içerirler.
- 2- Doğal (A kalite): En az % 75 MnO_2 içerirler.
- 3- Ticari (B kalite): En az % 68 MnO_2 içerirler.

c) Kimyasal Mangan Cevheri: MnO_2 kimya endüstrisinde

değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Organik kimya'da yükseltgen olarak kullanılan A tipi MnO_2 cevheri en az % 80 MnO_2 içermelidir. $KMnO_4$ gibi Mangan bileşiklerinin üretiminde ise en az % 83 MnO_2 içeren B tipi cevherler kullanılmaktadır. Cam endüstrisinde renk giderici olarak kullanılan cevherler ise Demir içermemeli ve en az % 84 MnO_2 tenörlü olmalıdırlar.

1.1.3. Mangan Cevher Yatak Tipleri

Mangan yatakları, jeolojik oluşumlarına göre 4 gruba ayrılırlar(5). Cevher yataklarının rezervleri jeolojik oluşumları ile yakından ilgilidir:

a) Hidrotermal yataklar: Bu yataklar genellikle filon damar şeklinde olup, en önemli mineralleri Pirolüzit, Psilomelan, Manganit ve Hausmenit'dir. Bu tip yatakların rezervleri sınırlıdır. Fakat tenörleri yüksek olup Kimya endüstrisinde kullanılırlar.

b) Sedimanter yataklar: Bu tip yataklar, belirli kaynaklarda bulunan Mangan bileşiklerinin asidli veya nötral sulara çözülmesi, Mangan bileşikleri halinde tortullaşma bölgesine kadar taşınması ve burada uygun pH koşullarında çökmesi sonucu oluşurlar. Bu tip yataklarda bulunan cevherler yumru, şekilsiz ve toprağımsı yapıdadırlar. Çok büyük rezervler oluşturabilen bu yataklarda demir miktarı yüksek olup, en çok rastlanan mineraller Pirolüzit, Psilomelan ve Vad'dır (Vad, değişik Mangan oksidlerini karışım halinde içeren, yüksek nemli, toprağımsı yapıda amorf bir materyeldir). Bu tip yataklarda cevher tenörü genellikle düşüktür.

c) Kalıntı yataklar: Bileşiminde az miktarda Mangan bulunan kayalardaki elementlerin bir kısmının mekaniksel ve kimyasal yollarla göç etmesi sonucu Mangan miktarının artmasıyla oluşurlar. Bu tip yataklardan, kimya ve metalurji en-

TABLO 2- Türkiye'deki Önemli Mangan Cevheri Yatakları

İL	YATAĞIN BULUNDUĞU YER İLÇE-KÖY	Cevherin Tenörü % Mn.	Görünür Rezerv BİN TON	Mükün +		Toplam Rezerv Milyon Ton
				Muhtemel Rezerv Milyon Ton	20	
KIRKLARELİ	ÇAKILLI	20-35		20	20	20
KIRKLARELİ	VİZE-AKVİRAN	29	1.000	8	9	9
TEKİRDAĞ	BİNKILIÇ-SEFAALAN	33-44		7	7	7
İSTANBUL	ÇATALCA	28-33	1.000		1	1
KASTAMONU	ÇATALZEYTİN-DUMANLAR	39.7(38.9Fe)		10	10	10
ANKARA	HAYMANA-ÇAYILIKÖY	22	60	0.45	5.1	5.1
ERZİNCAN	İLİÇ-MANASTIR	42-50	360		0.36	0.36
SAKARYA	GEYVE-ALACAĞ	50		0.4	0.4	0.4
ARTVİN	BORÇKA-TÜTÜNLER	30	160		0.16	0.16
ERZİNCAN	ÇAYIRLI-KARABULAK	50		0.1	0.1	0.1
ÇANAĞKALE	LAPSEKİ-İLYASLI	32		0.1	0.1	0.1
AMASYA	EZİNEPINAR-YAĞCI APTAL	38	100		0.1	0.1
ZONGULDAK	EREĞLİ-KELÇE	43	135		0.135	0.135

düstrilerinde kullanılan yüksek kaliteli cevherler üretilebilir.

d) Metamorfik Yataklar: Diğer yollardan oluşan yatakların sıcaklık ve basınç altında değişme ve zenginleşmeğe uğraması sonucu meydana gelen bu tip yataklar kaliteli cevher verirler.

1.1.4. Dünya Mangan Cevheri Rezervleri

1975 yılı sonuna göre, dünya görünür Mangan cevher rezervi, deniz yatağındaki rezervler hariç, 1.8 milyar ton civarındadır. Muhtemel ve mümkün rezerv ise 1.5 milyar ton kadardır. Önemli bir Mangan kaynağı olan, okyanus tabanına yayılmış nodüllerin 1 milyar ton kadar olduğu tahmin edilmektedir. Dünya Mangan rezervinin % 45 kadarı Güney Afrika'da; % 37 kadarı ise Sovyetler Birliği'nde bulunmaktadır. Avustralya, Gabon, Brezilya ve Hindistan, geri kalan rezervin büyük kısmına sahiptir(5,6).

1.1.5. Türkiye Mangan Cevheri Rezervleri

Türkiye'nin dünya mangan cevheri rezervlerindeki payı küçük olmakla beraber, daha kapsamlı araştırmalar yapıldığı takdirde rezervlerin önemli boyutlara ulaşabileceği ümidini vermektedir. Türkiye'nin toplam Mangan rezervi hakkında değişik kaynaklar değişik bilgiler vermektedir; 5 nci beş yıllık kalkınma planında (1979-1983), görünür ve muhtemel rezerv toplamı 19 milyon ton olarak verilmiştir. M.T.A.Enstitüsü Türkiye Mangan Envanterinde(5), 1980 yılı sonuna göre, 179,000 ton görünür, 4,620,000 ton muhtemel ve 485,000 ton mümkün olmak üzere toplam 5,284,000 ton Mangan rezervinin bulunduğu belirtilmektedir. Sınai Kalkınma Bankasının bir araştırma yayınında(6) ise toplam Mangan rezervi 22 milyon ton olarak verilmiştir. Türkiye'nin önemli Mangan cevheri rezerv-

leri Tablo 2 de gösterilmektedir.

Türkiye Mangan cevheri rezervleri başlıca 4 bölgede toplanmıştır:

1- Karadeniz Bölgesi: Bu bölgedeki yataklar genellikle sedimanter tipde olup en önemli yatak Kastamonu ilindeki Kaymazlar Dumanlar yatağıdır.

2- Orta Anadolu Bölgesi: Bu bölge yatakları genellikle yüksek silisli olup rezervleri küçüktür. En çok rastlanan mineral Rodokrozittir.

3- Batı Akdeniz Bölgesi: Küçük rezervlere sahip olan bu bölgenin cevherleri düşük kalitededir.

4- Trakya bölgesi: Bu bölge yatakları sedimanter tipindedir. En çok rastlanan mineraller Pirolüzit, Kriptomelan, Vad, Manganit'tir. Trakya bölgesinin önemli Mangan yatakları şunlardır:

İstanbul-Istranca yatağı: Bu yatak Çatalca ilçesine bağlı Istranca köyünün güneyindedir. Yatağın ortalama kalınlığı 0.75-1.2 m civarındadır. Üstte yüksek kaliteli Pirolüzit bulunmaktadır. Mümkün rezerv 10 milyon tona yaklaşmaktadır.

İstanbul-Binkılıç yatağı: Çatalca ilçesine bağlı Binkılıç köyünün güneyindedir. Cevher % 28 Mangan tenörlüdür. Toplam rezerv 1 milyon tona yaklaşmaktadır.

Kırklareli-Vize-Akviran yatağı: Vize ilçesine bağlı Akviran-Kadıköy mevkiindedir. Cevher tenörü % 29 Mangan civarında olup % 15 kadar Fe_2O_3 ve % 13 kadar SiO_2 içermektedir. Görünür ve muhtemel rezerv toplamı 8 milyon ton kadardır.

Kırklareli-Çakıllı yatağı: Kırklarelinin doğusu ile güneydoğusu arasında bulunan bu yatağın mümkün rezervi 20 milyon tona yaklaşmaktadır. Cevher tenörü % 20-35 Mangan arasında değişmektedir.

Tekirdağ-Binkılıç-Sefaalan yatağı: Bu bölgedeki Binkılıç yatağında 3.5-4 milyon ton, Sefaalan ocağında ise 2.5-3 milyon ton muhtemel rezerv hesap edilmiştir. Cevher tenörü % 33-44 Mangan civarındadır.

Trakya bölgesi yataklarının ortalama tenörü % 20-35 Mn civarındadır. Tavuklama (elle ayıklama) işlemi ile tenör % 40 Mn'a kadar çıkarılabilmektedir. Fakat bu yöntem, cevherin ekonomik olarak değerlendirilememesine yol açmaktadır. Bu nedenle, bütün düşük tenörlü cevherlerde olduğu gibi öncelikle fiziksel zenginleştirme (sarsıntılı masada, jiglerde yıkayarak ayırma, flotasyon, manyetik ayırma vb.) yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. Trakya Binkılıç bölgesi düşük tenörlü Mangan cevherlerinin fiziksel metodlarla zenginleştirilmesi üzerine yapılan bir çalışmada(7), % 36.4 Mn (% 51.12 MnO₂) tenörlü cevherden, flotasyon ile % 70.3 verimle % 51.4 Mn (% 74.2 MnO₂) tenörlü bir konsantre elde edilmiştir. Manyetik ayırma ile yapılan zenginleştirmede verim % 82 olup elde edilen konsantrenin tenörü % 50.82 Mn (% 69.5 MnO₂) dir. Jigl ve sarsıntılı masadayıkama ile yapılan zenginleştirmede ise % 49.31 Mn (% 67.5 MnO₂) tenörlü bir konsantre % 60.09 luk bir verimle elde edilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, fiziksel metodlarla yapılan zenginleştirmede, tenör artışı % 35-40 kadar olup verimler tatmin edici değildir. Bu nedenlerle, kimyasal zenginleştirme metodlarının denenmesi yerinde olacaktır. Bu çalışmanın ikinci bölümünde, düşük tenörlü pirolüsit cevherlerinin kimyasal yollarla zenginleştirilmesi konusunda ayrıntılı bilgi verilmiştir.

Ülkemizde üretilen Mangan cevherinin % 80 kadarı Trak-

ya Mangan yataklarından sağlanmaktadır(8). Bu bölge yataklarının, Türkiye'nin diğer yataklarına göre şu avantajları vardır:

- 1- Daha büyük rezervler,
- 2- Uygun coğrafi durum ve taşıma şartları,
- 3- Daha kolay işletme şartları (açık işletmeye elverişli)

Bu hususlar dikkate alındığında, bu bölge yataklarının kimya endüstrisinin değişik kollarında birçok kullanım alanları olan Mangan bileşiklerinin elde edilmesi için gerekli cevheri sağlayabileceği ortaya çıkmaktadır.

1.2. DÜŞÜK TENÖRLÜ MANGAN CEVHERLERİNİN DEĞERLENDİRİLMİŞ YÖNTEMLERİ VE MANGAN SÜLFAT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

MnO_2 cevherlerini değişik amaçlarla kullanan metallurji Kimya, pil endüstrilerinde gerek teknik, gerek ekonomik açıdan, yüksek saflıktaki cevherler tercih edilmektedir. Düşük tenörlü cevherler ise öncelikle fiziksel metodlarla zenginleştirilmekte, bu metodların başarısız olduğu durumlarda ise hidro-piro metallurjik metodlar uygulanmaktadır. Düşük kaliteli Mangan cevheri rezervlerine sahip olan A.B.D., Hindistan gibi ülkelerde, bu konu ile ilgili olarak birçok araştırma yapılmıştır. Geliştirilmiş olan yöntemler, ürettikleri Mangan bileşikleri açısından 2'ye ayrılabilir.

1- Metallurji'de kullanılmak üzere Mangan konsantresi (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 gibi oksidler içerir) elde eden prosesler.

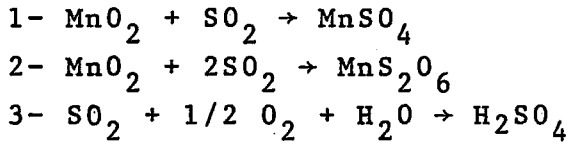
2- $MnSO_4$, saf MnO_2 gibi Mangan türevlerinin elde edilmesine yönelik prosesler.

Bu proseslerin ortak bir yanı, cevherde +4 değerlikte bulunan Manganın +2 değerlikteki Mangana indirgenmesi ve bir Mn^{2+} bileşiği halinde liç edilerek (çözeltiye alınarak) saf-sızlıklardan uzaklaştırılmasıdır. Bazı proseslerde indirgeme ve liçing (çözeltiye alma) adımları birarada gerçekleştirilmektedir. Kullanılan indirgenler sulu ortamda NO_2 , SO_2 gazları, $FeSO_4$ ve benzerleridir. Diğer proseslerde ise, katı, sıvı veya gaz indirgenler kullanılarak indirgeme yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmekte, oluşan MnO değişik liçing yöntemleriyle bir Mangan tuzu veya Mangan kompleksi halinde çözeltiye alınmaktadır.

Kullanılan indirgenin türüne ve liçing metoduna göre sınıflandırılmış olan bu proseslerden aşağıda ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

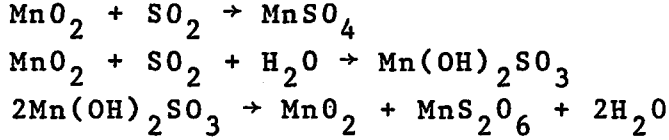
SO_2 ile İndirgeme Prosesleri

SO_2 gerek sulu ortamda çözülmüş halde ve gerekse gaz ortamda, MnO_2 'i $MnSO_4$ 'a indirgeyebilmektedir. MnO_2 süspansiyonundan SO_2 -hava içeren bir gaz geçirildiğinde, aşağıdaki reaksiyonlar oluşmaktadır.



1 ve 2 no.lu indirgeme reaksiyonları ile Mangan Sülfat ve yan ürün olarak Mangan Ditionat oluşmakta, ayrıca, SO_2 'nin bir kısmı hava oksijeni tarafından, Mn^{2+} iyonlarının katalitik etkisiyle, Sülfat Asidine yükseltgenmektedir(9). İndirgeme reaksiyonlarının mekanizmaları ve kinetiği değişik araştırmacılar tarafından incelenmiştir(9,10,11). Bir araştırmaya göre(10), reaksiyon suda çözülmüş SO_2 nin ve HSO_3^- iyonunun MnO_2 tanecikleri üzerindeki aktif noktalarda adsorpsiyonu so-

nucunda oluşmaktadır. Reaksiyon hızını belirleyen adım, suda çözülmüş olan SO_2 'nin MnO_2 tanecikleri yüzeyine taşınmasıdır. Diğer bir araştırmaya göre(11), $MnSO_4$ ve MnS_2O_6 oluşumu için aşağıdaki reaksiyon mekanizmaları yazılabilmektedir:



Diğer taraftan, Basset ve Parker'a göre(9), $MnSO_4$, SO_2 'nin çift elektron adımı (two-elektron step) ile oksidasyonu sonucu (SO_2 'nin oksidasyon sırasında 2 elektron vermesi) MnS_2O_6 ise, SO_2 'nin tek elektron adımı ile oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Ditionat oluşumu, SO_2 gazının besleme hızı, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, yüzey aktif maddelerin varlığı gibi birçok faktörlere bağlıdır(12). Karıştırma hızının artırılması, pH'nın düşürülmesi ve yüzey aktif maddelerin ilavesi ile ditionat oluşumu azalmaktadır.

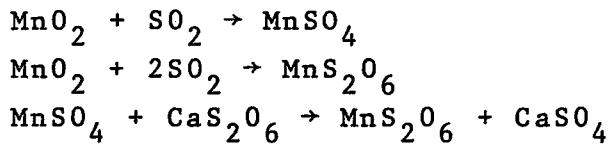
Bu proste, değişik cevherler değişik verimlerle liç edilmektedir: Örneğin Psilomelan, Pirolüsit, Vad minerallerini içeren cevherler kolaylıkla liç edilirken, Hausmenit, Braunit, Manganit içeren cevherler durumunda ise liçing verimi düşük olmaktadır(13). Ayrıca Pirolüsit ve Psilomelan içeren cevherler de, Mangan dioksid'in safsızlıklarla çok sıkı bir şekilde karışmış olması halinde, düşük bir verimle liç edilmektedir. Liçing'e iyi cevap veren cevherler durumunda -20 meş tane büyüklüğü ve 35-50°C de % 90 nın üstünde bir liçing verimi elde edilmektedir.

Bu prosesle ilgili ilk patent 1920 yılında alınmıştır(14). Ticari çapta ise 1943-1945 yılları arasında A.B.D.de uygulanmış, karşılaşılan teknik zorluklar nedeniyle tesis daha sonra kapatılmıştır. Bu teknik zorluklar şu şekilde sıra-

lanabilir(15): Ditionat oluşumu sonucu liçing veriminin düşmesi, liçing sırasında oluşan CaSO_4 'ın liçing kulelerini tıkaması, MnSO_4 'ın kristalizasyonu sırasında ditionat'ın sıcakta bozunması sonucu oluşan SO_2 nin kristalizörde korozyona sebep olması. Bu tesiste % 84 lük bir liçing veriminin elde edilebildiği kaydedilmektedir. Liçing seri halde yerleştirilmiş 3 kulede yapılmakta, elde edilen Mangan sülfat kristalleri, bir miktar kömür ile karıştırılarak yüksek sıcaklıkta kızdırılıp Mangan konsantresi ve SO_2 gazı elde edilmektedir. SO_2 gazı liçing kulelerine devrettirilmektedir.

Özellikle Ditionat'ın neden olduğu teknik aksaklıkları gidermek amacıyla geliştirilmiş olan diğer bir prosesinde(16), liçing kulelerinden alınan karışım bir otaklavda, 230°C ve ve 42 atm O_2 basıncı altında ısıtılarak çözeltide bulunan Ditionat ve Sülfite, sülfata yükseltgenmektedir.

Amerika Madencilik Bürosu tarafından geliştirilmiş olan Ditionat prosesinde(17), Mangan cevheri bir CaS_2O_6 çözeltisinde SO_2 gazı ile liç edilmektedir. Liçing sırasında, aşağıdaki reaksiyonlar oluşmaktadır:



Bu proste, MnS_2O_6 oluşumu bir sakınca teşkil etmemektedir. Tersine Ditionat'ın oluşumunu arttırmak amacıyla önlemler alınmaktadır. Reaksiyon sonunda oluşan Mangan Ditionat çözeltisi kireç sütü ile muamele edilerek $\text{Mn}(\text{OH})_2$ çöktürülmekte, CaS_2O_6 çözeltisi ise devrettirilmektedir. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ çözeltisi nodülleştirilip, 1200°C de kızdırılıp Mangan konsantresi elde edilmektedir. Bu proste, liçing vasıtası olan SO_2 devrettirilememekte (CaSO_4 halinde atılmaktadır) ve devamlı olarak SO_2 gazına ihtiyaç duyulmaktadır (Ekstrakte edilen

1 ton Mangan başına 750-1100 kg kükürt gerekmektedir)(17).

Sülfit prosesinde(19) saf SO_2 gazı, $Ca(HSO_3)_2$ çözeltisi + cevher süspansiyonundan geçirilmektedir. Oluşan sülfat iyonları $CaSO_4$ halinde çökmekte, çökeltinin süzülmesinden sonra, oluşan çözelti 25-30 torr vakumda ısıtılmakta, bu sırada $Mn(HSO_3)_2$, $MnSO_3 \cdot H_2O$ ve SO_2 'ye bozunurken $Ca(HSO_3)_2$ çözeltide kalmaktadır. Oluşan SO_2 devrettirilirken, bozunma ürünü olan ve suda çözünmeyen $MnSO_3 \cdot H_2O$ süzülerek ayrılmakta ve $600^\circ C$ de, 25-30 torr vakum altında ısıtılarak Mn_2O_3 ve SO_2 'e bozundurulmaktadır. Bu metodda da, ekstrakte edilen 1 ton Mangan başına 200-300 kg gibi önemli bir Kükürt tüketimi olmaktadır.

MnO_2 'in, $300^\circ C$ - $400^\circ C$ deki sıcaklıklarda, SO_2 içeren gazlar ile direkt temasında da $MnSO_4$ oluşabilmektedir. Bu metodun önemli bir avantajı, reaksiyon sırasında Mangan ditionat'ın oluşmamasıdır. Bu yöntem ile ilgili olarak yapılan bir araştırmada(20), Vad tipi düşük tenörlü bir cevher kullanılmış olup; % 15 SO_2 içeren bir gaz ile, $300^\circ C$ fırın sıcaklığında, 30 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda, % 66'lık bir dönüşüm elde edilmiştir. Dönüşüm, reaksiyon sıcaklığına, SO_2 konsantrasyonuna ve MnO_2 taneciklerinin MnO_2 konsantrasyonuna bağlı olup reaksiyon hızı $r = k M^0(1-x) p_{SO_2}$ denklemi ile gösterilmektedir(21). Reaksiyon hız sabiti k, sıcaklığa ve MnO_2 örneğinin kristal yapısına bağlıdır. Bu denklemde M^0 , başlangıç MnO_2 miktarını, x ise dönüşümü göstermektedir. Belirli bir fırın sıcaklığı ve SO_2 kısmi basıncında, reaksiyon ancak bir limit dönüşüm değerine kadar ilerlemektedir. Bu şekilde reaksiyon hızının ihmal edilebilir bir değere düşmesinin nedeni, MnO_2 taneciklerindeki MnO_2 konsantrasyonunun düşmesi ve tanecikler etrafında, SO_2 'in difüzyonunu engelleyen bir $MnSO_4$ tabakasının oluşmasıdır. Bu durumda, dönüşümün artmasını sağlamak için, SO_2 'in kısmi basıncında artırılması, fırın sıcaklığının yükseltilmesi veya MnO_2 tanecikleri etra-

fındaki $MnSO_4$ tabakasının uzaklaştırılması (reaksiyona girmiş cevherin su ile muamele edilip $MnSO_4$ uzaklaştırılmasından sonra kalıntının tekrar reaksiyona sokulması şeklinde) gerekmektedir. Diğer taraftan, Demir-3-Sülfat'ın oluşum miktarı, deney süresine ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olmaktadır, $300^{\circ}C$ 'nin altında Demir ekstraksiyonu ihmal edilebilir bir miktarda iken, $500^{\circ}C$ de, cevherde bulunan demir'in % 84'ü Demir-3-Sülfat'e dönüşmektedir.

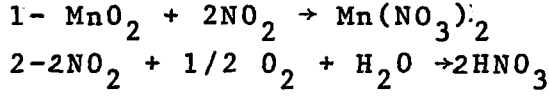
Bu proses ise pilot çapta da denenmiştir(22): Cevher, çok bölmeli döner bir fırında, SO_2 gazı ile temas ettirilmektedir. Oluşan $MnSO_4$ su ile alındıktan sonra, çözelti "Submerged-Combustion" metodu ile buharlaştırılıp Mangan Sülfat kristalleri elde edilmekte, bu kristaller daha sonra ısıl bozunmağa uğratılarak, Mn_2O_3 ve SO_2 elde edilmektedir. SO_2 gazı devrettirilmektedir.

MnO_2 ile SO_2 arasındaki reaksiyondan, baca gazlarındaki SO_2 'in giderilmesinde de faydalanılmaktadır: Japonya'da, Pilot çapta denenmekte olan bu yöntemde (Mitsubishi prosesi), aktif Mangan dioksit çok ince toz halinde baca gazının içine injekte edilmektedir. Hızlı bir reaksiyon sonucu oluşan $MnSO_4$ bir elektriksel çöktürücüde gazlardan uzaklaştırılmakta, sonra bir amonyak çözeltisi ile muamele edilerek $Mn(OH)_2$ halinde çöktürülmekte ve hava ile yükseltgenerek aktif Mangan Dioksit'e dönüştürülmektedir. Prosesde yan ürün olarak Amonyum Sülfat elde edilmektedir(23).

NO_2 ile Liçing Prosesleri

Bu proses ile ilgili ilk araştırma 1942 yılında Amerika Madencilik Bürosu tarafından yapılmıştır(24): Bu araştırmaya göre, -65 meş tane büyüklüğünde düşük tenörlü cevherin sulu süspansiyonundan NO_2 gazı geçirildiğinde, 5 saatlik bir reaksiyon sonunda cevherdeki Mangan'ın % 95 i liç edilebil-

mektedir. Bu arada, cevherdeki safsızlıkların çok az bir kısmı çözünmektedir. Liçing sırasında oluşan reaksiyonlar şu şekildedir.



Liçing sırasında, NO_2 gaz akımı kontrol edilerek ve hava sızması önlenerek Nitrat asidi oluşumu en alt düzeyde tutulabilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda elde edilebilen Mangan Nitrat çözeltisi, süzüldükten sonra, alternatif akım ile elektriksel olarak bozunmaya uğratılmakta ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NO}_2$ reaksiyonu sonucu Mangan Dioksit ve tekrar liçing kulesine devrettirilen NO_2 oluşmaktadır. Görüldüğü gibi, liçing vasıtası olan NO_2 , kapalı bir devre teşkil etmektedir. Bu proste, SO_2 ile liçing proseslerinden farklı olarak, Mn_2O_3 veya Mn_3O_4 yerine, MnO_2 elde edilmektedir.

Mangan Nitrat'ın bozundurulmasıyla oluşan MnO_2 'in kristal yapısı üzerine birçok araştırma yapılmış olup, Mangan Nitrat'ın bozundurulma şekline, ortamda bulunan yabancı iyonların türüne, bozundurma atmosferine göre değişik kristal yapılarında MnO_2 'in elde edildiği bildirilmiştir: Saf Mangan Nitrat 120°C de bozundurulduğunda $\beta\text{-MnO}_2$ oluşmaktadır. Al, Ni, Cr iyonlarının varlığında ise $\gamma\text{-MnO}_2$ meydana gelmektedir(25). Su buharı altında, 130°C de yapılan bozundurulmada ise $\epsilon\text{-MnO}_2$ 'in oluştuğu belirtilmektedir(26,27). γ ve $\epsilon\text{-MnO}_2$ aktif türler olup bu proses ile, kimya ve pil sanayine dönük ürünlerin elde edilmesine çalışılmıştır.

Diamond Shamrock şirketi tarafından geliştirilmiş olan bir proste ise, cevher HNO_2 ve HNO_3 içeren bir çözelti ile karıştırılarak, $40\text{-}50^\circ\text{C}$ de, Mangan Nitrat'ın oluşması sağlanmaktadır. Daha sonra, bir kısım cevherin indirgenmesi ile elde edilmiş olan MnO kullanılarak çözeltinin pH'sı 4,5-5'e ge-

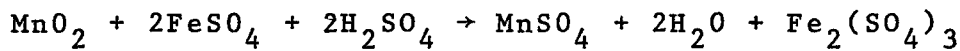
tirilmekte ve Fe, Al gibi safsızlıklar, hidroksidleri halinde çöktürülmektedir. Safsızlıklar süzöldükten sonra, Mangan Nitrat çözeltisi, % 55 konsantrasyona kadar derişiklendirilmektedir. Bu derişik çözelti, türbin karıştırıcılı bir reaktörde 135°-146°C de ısıtılarak Mangan Nitrat'ın bozundurulması sağlanmaktadır. Reaktörden çıkan NO₂ ve su buharı yoğunlaştırılarak HNO₂ ve HNO₃ çözeltisi halinde liçing adımına devrettirilmektedir. Bu proses ile elde edilen ürün β-MnO₂ fazında olup % 99.5 saflıktadır.

Bu prosesler ile yakın ilişkisi olan diğeri bir proses ise "Nossen Prosesi"dir(29,30). Bu proseste, liçing NO₂ ile yapılmamakta, cevher önce bir indirgen gaz ile 400°-650°C de MnO'e indirgendikten sonra Nitrat asidi ile liç edilmektedir. Oluşan Mangan Nitrat çözeltisiderişiklendirildikten sonra, 200°C de Mangan Dioksit ve Azot Dioksit'e bozundurulmaktadır. NO₂ gazı ise hava ile Nitrat asidine yükseltgenip liçing adımına devrettirilmektedir. Ürün MnO₂ % 88 saflıktadır(30).

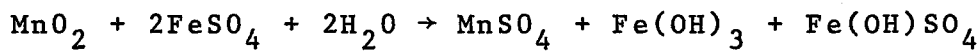
Asidik Pikling Çözeltisi ile Liçing Prosesi

Bu proses ile ilgili olarak birçok patent alınmıştır(31, 32). Bu prosesin en olumlu yanı, çelik endüstrisinin önemli bir artışı olan pikling çözeltisinin değerlendirilmesidir. Asidik pikling çözeltisi % 0.5-10 kadar sülfat asidi ve % 10-12 kadar Demir-2-Sülfat içermektedir. İndirgeme reaksiyonu şu şekildedir:

Asidli ortamda,



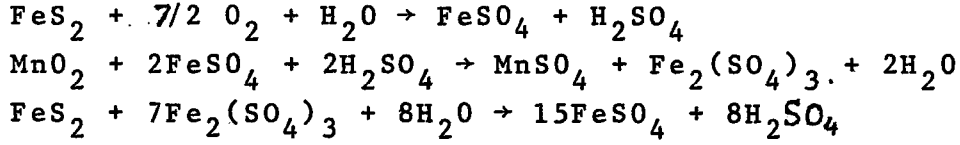
Asidsiz ortamda,



İndirgeme reaksiyonu sadece FeSO_4 ile gerçekleştirildiğinde dönüşüm % 84 mertebesinde olmaktadır(33). Daha iyi bir dönüşüm için ortamda bir miktar asidin bulunması gerekmektedir: Asid, reaksiyon sırasında Demir-3-Hidroksid'in çökmesini önlemekte, verimi arttırmakta ve süzme işlemini hızlandırmaktadır. Deneme sonuçlarına göre % 5 H_2SO_4 ve % 15 FeSO_4 konsantrasyonu iyi bir ekstraksiyon veriminin ve hızlı bir süzmenin sağlanması için uygun olmaktadır. Bu proses ile MnSO_4 elde edilebileceği gibi, Ferromangan üretimi için gerekli Mangan konsantresi de üretilmektedir. Mangan konsantresi üretimi için Mangan Sülfat, CaCl_2 kullanarak MnCl_2 'e dönüştürülmekte, demir ve alüminyum gibi safsızlıklar CaCO_3 ile nötralleştirilip hidroksidleri halinde çöktürüldükten sonra elde edilen çözelti kireç sütü ile muamele edilerek Mn(OH)_2 çöktürülmektedir. Bu işlemlerin nedeni, Mn(OH)_2 'nin kızdırılması ile elde edilecek olan Mangan konsantresinin Kültür içermemesini sağlamaktır.

Bu prosesin önemli bir dezavantajı, cevher kaynağının pikling çözeltisinin olduğu demir-çelik tesisinin yakınında olmaması halinde, önemli miktarlardaki pikling çözeltisinin cevher kaynağına taşınması (veya tersi)dır(33). Diğer yandan, çelik endüstrisinde pikling işlemi için, daha kolay geri kazanılabilmesi nedeniyle, giderek klorür asidi tercih edilmektedir.

Düşük tenörlü Pirolüsit cevherlerinin değerlendirilmesi için geliştirilmiş diğer bir metodda(34), bir Paşuka tankında bulunan cevher-pirit-Sülfat asidi süspansiyonundan hava geçirilmekte ve 90°C de, 4 saat içinde, % 90'luk bir liçing verimi elde edilmektedir. Ayrıca, liç çözeltisinin devrettirilmesi ile MnSO_4 konsantrasyonu 100 g/l'ye kadar yükseltilebilmekte ve çözeltinin çok az Fe içermesi sağlanmaktadır. Liçing sırasında oluşan reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:



Bu reaksiyonlardan görüldüğü gibi, esas indirgen FeSO_4 olup, Pirit'in görevi, reaksiyonun başlaması için gerekli FeSO_4 'ı oluşturmak ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ü tekrar FeSO_4 'a indirgemektir. Aynı araştırmada, reaksiyon süresini kısaltmak amacıyla önerilen alternatif bir metodda, Pirit- H_2SO_4 süspansiyonu, önce bir otoklavda, 110°C de ve 300 psig O_2 atmosferi altında ısıtılmakta, daha sonra ısıtmaya havasız ortamda devam edilerek asidik FeSO_4 çözeltisi elde edilmektedir. Bu çözelti ile daha sonra, asidik pikling çözeltisi ile liçing prosesine benzer şekilde, cevher liç edilmektedir(34).

Klorür Prosesleri

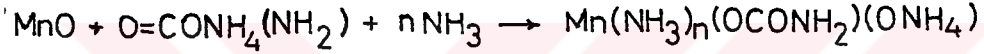
1955 yılında alınan bir patente göre, düşük tenörlü Pirolüzit cevheri, önce Hidrojen gazı ile 1500°F - 1600°F de mümkün olduğu kadar indirgenmekte, daha sonra, HCl ve H_2 gaz karışımı ile 1600°F - 1800°F da indirgeme tamamlanarak cevherdeki Demir ve Mangan'ın klorürleri halinde uçmaları sağlanmaktadır. Daha sonra, yoğunlaştırılarak alınan bu klorürler, Hidrojen gazı ile 1100°F - 1300°F de metalik demir ve Mangan-2-oksit'e indirgenmektedir. İndirgeme sırasında oluşan HCl devrettirilmektedir(35). Buna benzer başka proseslerde klorürleştirici olarak sadece HCl gazı veya gaz HCl ve istim karışımı veya sadece CaCl_2 kullanılmaktadır.

Amonyum Karbamat Prosesi

Bağlı azot prosesi olarak da adlandırılan bu prosesin esasını, indirgenmiş cevherdeki MnO 'ün bir Mangan kompleksi şeklinde çözeltiye alınması ve daha sonra bu kompleksin bozundurulup Mangan'ın MnCO_3 şeklinde elde edilmesi teşkil

eder. Bu proses ile ilgili ilk patent 1952 yılında alınmıştır(36).

Bu proseste, önce, 2 cm'den daha ufak boyda kırılan cevher, 450°C civarında bir gaz indirgen ile temas ettirilerek MnO₂, MnO'e indirgenir. İndirgeme fırınında, CO₂/CO mol oranı 1,5'den daha büyük tutularak, cevherdeki Demir'in Fe₃O₄ basamağında kalması sağlanır: Bu husus önemlidir, zira, Demir FeO'e kadar indirgendiği takdirde, Mangan ile birlikte çözeltiliye geçer. İndirgemenin sonra, cevher -30 meş'e öğütülür. Sonra, bir karıştırıcılı tankda, litresinde 18 mol NH₃ ve 3 mol CO₂ içeren bir Amonyum Karbamat çözeltisi ile liçing yapılır. Liçing reaksiyonu şu şekildedir:



Liçing sırasında en kritik nokta, oluşan kompleksin bozunmaması için, sıcaklığın çok iyi bir şekilde kontrol edilmesidir. Liçing veriminin yüksek olabilmesi için, Mangan'ın tamamen MnO halinde olması gerekmektedir. İndirgenmiş cevherin, gerek öğütme ve gerek liçing sırasında, hava ile teması sonucu oksidlenmesiyle oluşabilen yüksek değerlikli Mangan oksidler, liçing çözeltisine bir miktar (NH₄)₂S katılarak tekrar MnO'e indirgenir. Liçing sonunda, litrede 55 g Mangan içeren bir çözelti elde edilir. Çözünmeyen safsızlıklar süzülüp ayrıldıktan sonra, çözelti çıplak istitle muamele edilip, 55°-65°C de kompleksin bozundurulması ve MnCO₃'ün çökmesi sağlanır. 1 litre liçing çözeltisinden elde edilen MnCO₃ miktarı yaklaşık 115 g dır. Ürün MnCO₃, Rodokrozit kristal yapısında olup % 1 den daha az safsızlık içermektedir. MnCO₃'ün kalsinasyon şartları ayarlanarak, Ferromangan üretimi için gerekli Mangan konsantresi elde edilebileceği gibi, pillerde depolarizan olarak kullanılmağa uygun MnO₂ de üretilebilmektedir(37).

Amonyum Sülfat Çözeltisi ile Liçing Prosesi

Bu proses ile ilgili patent 1933 yılında alınmıştır(38). Bu proste, cevher Amonyum Karbamat prosesinde olduğu gibi, indirgen gaz ile MnO'ya indirgenmektedir. İndirgeme sırasında, şartlar ayarlanarak cevherdeki Demir'in Fe_3O_4 halinde kalması sağlanmaktadır. Fırından alınan indirgenmiş cevher, Amonyum Sülfat çözeltisine dökülerek soğutulmakta ve böylece hava ile teması önlenerek MnO'in yükseltgenmesinin önüne geçilmektedir. Karışım daha sonra bir bilyalı değirmende, yaş olarak, $95^{\circ}C$ de öğütülmektedir. Bu sırada cevher -65 meş'e öğütülmekte ve liçing'in bir kısmı burada gerçekleşmektedir. Bilyalı değirmenden alınan karışım bir kıvamlaştırıcıda kıvamlaştırıldıktan sonra üst çözelti (% 5 $MnSO_4$ içeren) $MnCO_3$ çöktürme kısmına yollanmaktadır. Kıvamlaştırıcıdan alınan alt çamur ise, $MnCO_3$ çöktürme kısmından gelen % 20'lik Amonyum Sülfat çözeltisiyle, karıştırıcılı bir tankta tekrar liç edilmektedir. Daha sonra karışım kıvamlaştırılmakta ve elde edilen çözelti bilyalı değirmene devrettirilmektedir. $MnSO_4$ çözeltisinden $MnCO_3$ 'ün çöktürülmesi için çözelti indirgeme fırınından gelen CO_2 ve liçing kısmından gelen NH_3 ile muamele edilmektedir. Elde edilen $MnCO_3$ kızdırılarak Mn konsantresi elde edilmektedir(39).

$MnSO_4 \cdot H_2O$ Üretim Metodları

Şimdiye kadar bahsedilmiş olan proseslerde, düşük tenörlü cevherlerden hidro-piro metalürjik yöntemlerle Ferromangan üretimi için gerekli olan Mangan konsantresinin üretilmesi amaçlanmış olup, bu proseslerin, ekonomik olabilmeleri için, büyük kapasiteli tesislerde uygulanmaları gereklidir.

Diğer taraftan, son ürün olarak $MnSO_4 \cdot H_2O$ elde etmeyi amaçlayan birçok yöntem geliştirilmiştir.

Mangan Sülfat üretimi için en pratik yol, doğal $MnCO_3$ olan Rodokerozit cevherinin Sülfat asidi ile muamele edilmesidir. Bu cevheresahip olmayan ülkelerde ise, başlangıç cevheri olarak Pirolüzit veya diğer cevherler kullanılmaktadır.

Mangan Sülfat üretimi ile ilgili en önemli proses "Direkt prosesdir(3). Bu prosesde, % 85 tenörlü, ince öğütülmüş cevher, toz kok ve su ile bir Stedman kabında karıştırılır. Daha sonra $66^\circ C$ de H_2SO_4 ilave edilir ve hızla karıştırılır. Ekzoterm olan indirgeme reaksiyonu sonucu sıcaklık yükselir, fazla suyun büyük bir kısmı buharlaşır. Karışım daha donmadan bir bekleme odasına alınarak, reaksiyonun tamamlanması için birkaç gün olgunlaştırmaya bırakılır. Daha sonra kütle kırılır, öğütülür, serbest asid gaz NH_3 ile nötralize edilir. Ürün bu şekliyle gübre katkı maddesi olarak kullanılır veya daha saf $MnSO_4$ yapımı için, ürün kavru olarak, $Fe_2(SO_3)_3 \cdot Fe_2O_3$ 'e dönüştürülür, sonra suda çözündürülür, süzülür ve çözelti spray kurutucuya verilerek "Spray kalite" $MnSO_4$ elde edilir(3).

Önemli bir $MnSO_4$ kaynağı oluşturan diğer bir proses, Anilinden Kinon üretimidir. Bu proseste, yüksek tenörlü pirolüzit yükseltgen olarak kullanılır. Proseste yan ürün olarak ele geçen $MnSO_4$ çözeltisi ayrıca $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ ve $CaSO_4$ içerir. Bu çözelti derişiklendirilerek bir kristal çamuru haline getirilir sonra santrifüjlenir, kurutulur veya doğrudan spray kurutucuda suyun tamamı buharlaştırılır. Elde edilen ürün % 77-80 $MnSO_4$, % 11-15 $(NH_4)_2SO_4$ içerir. Özellikle, yüksek buharlaştırma masraflarından dolayı, bu yan ürün $MnSO_4$ 'ın geri kazanılması ekonomik olmamaktadır(3). Bu nedenle, hidrokion üretimi için daha modern prosesler geliştirilmiş olup(40) yakın bir gelecekte eski prosesin yerini alacakları söylenebilir.

$MnSO_4$ üretimi için diğer bir önemli yol, Pirolüzit

cevherinin yüksek sıcaklıkta MnO 'e indirgenmesi ve sonra H_2SO_4 ile liç edilmesidir.

Cevherin indirgenmesinde kullanılan katı maddeler, kok, kömür, linyit(41) olup, indirgeme işlemi dikey fırınlar- da veya özellikle indirgemenin daha kolay ve etkin olması ne- deniyle, döner boru fırınlarda yapılmaktadır. Katı maddeler- le indirgemenin dezavantajları şunlardır:

1- Reaksiyon sıcaklığının çok yüksek ($1000^{\circ}C$) ve reak- siyon süresinin, dikey fırınlarda uzun olması (Dikey fırın- larda 7-8 saat, döner boru fırınlarda 1 saat(42)).

2- İndirgeme sırasında cevherdeki Fe'in, FeO 'ya kadar indirgenmesi sonucu, çözeltiye $FeSO_4$ halinde geçmesi ve $FeSO_4$ ın çözeltiden uzaklaştırılmasında karşılaşılan zorluklar.

3- İndirgemenin ekonomik olabilmesi için, yüksek te- nörlü cevherlerin kullanılmasının zorunluluğu.

Pirolüsit'in indirgenmesinde kullanılan sıvı indirgen- ler, mazot(43), ağır yağlar(44) v.b. olup, indirgeme $600-$ $800^{\circ}C$ sıcaklıklarda ve döner fırınlarda yapılmaktadır.

Kullanılan gaz indirgenler ise, C_3H_8 (45), şehir ga- zı(46), yüksek fırın gazı(47), doğal gaz(CH_4)(48) v.b. olup, indirgeme sabit yatakta, akışkan yatakta(49) veya özel tasar- lanmış konik fırınlarda(48) yapılmaktadır. İndirgeme sıcaklı- ğı $700^{\circ}C$ civarında olup, cevherdeki Fe'in Fe_3O_4 halinde kal- ması mümkün olmaktadır. Doğal gaz ile indirgemedede(48), CH_4- Hava karışımı, sıcak MnO tabakasından geçerken katalitik ola- rak CO ve H_2 'e parçalanmaktadır. İndirgeme sırasında, cevher- deki MnO_2 'nin % 30 kadarı ısısız olarak Mn_2O_3 'e bozunmaktadır. Böylece, indirgen gaz tüketimi daha az olmaktadır. Gaz indir- genler ile elde edilen MnO çok reaktif olup, hava oksijeniyle

temasta kolayca oksitlenebilmektedir, bu nedenle, inert atmosfer altında soğutulması ve saklanması gerekmektedir.

Görüldüğü gibi, değişik indirgenler içinde gaz olanlar, daha düşük bir indirgeme sıcaklığı ile çalışılabildiğinden ve cevherdeki Fe'in Fe_3O_4 halinde kalması mümkün olduğundan, diğer indirgenlere nazaran daha uygundur. Pirolüzit'in indirgenmesiyle elde edilen MnO'in, H_2SO_4 ile liçingi, liçing veriminin yüksek olmasını sağlamak amacıyla, sıcakta, asidin fazlasıyla ve birkaç adımda yapılmaktadır. Liçing sırasında asid tüketimi, proses şartlarına olduğu kadar, cevherde bulunan ve asid tüketen safsızlıkların miktarına da bağlıdır.

Bu proseslerin dışında, MnO_2 cevherlerinden $MnSO_4$ üretimini amaçlayan birçok patent alınmıştır. Patentlerin bir kısmında, önerilen metodun düşük tenörlü cevherlere uygulanabileceği bildirilirken, bir kısmında ise bu konuda bir açıklama yapılmamıştır.

Bir Hint patentinde(50) indirgen olarak Pirit kullanılmaktadır. 3:1 mol oranında Pirolüzit ve Pirit karışımı, $500^{\circ}C$ de havasız ortamda 1 saat ısıtılmakta ve daha sonra ısıtmaya havada, $250-325^{\circ}C$ de 8 saat devam edilmektedir. Reaksiyonda oluşan $MnSO_4$ su ile alınarak süzülmemektedir. Bu konuda yapılan diğer bir araştırmada(51), cevher 1:1 ağırlık oranında Pirit ile karıştırılıp $500^{\circ}C$ de 7 saat ısıtılmakta ve % 82.2 lik bir verim elde edilmektedir. Başka bir araştırmada ise(52), Pirolüzit-Pirit karışımının $800^{\circ}C$ de 30 dakika ısıtılmasıyla % 89 luk bir verim elde edilmektedir.

1955 yılında alınan başka bir Hint patentinde(53) indirgen olarak şeker, melas, odun talaşı, aldehid gibi organik maddeler kullanılmaktadır. Özellikle, elektrolitik MnO_2 ve metalik mangan üretiminde, elektroliz hücresinden çıkan, yaklaşık % 2 lik H_2SO_4 çözeltisinin değerlendirilmesini amaçlayan

bu patentte, asid çözeltisi -100 meş cevher ve indirgen ile birlikte karıştırılarak, 5-9 saat 100°C de ısıtılmakta, daha sonra çözelti süzülmekte ve çözeltiye bir miktar daha cevher karıştırılarak ısıtmaya 9 saat kadar daha devam edilmektedir. Bu sürenin sonunda çözelti tekrar süzülmemektedir. Elde edilen çözeltinin Fe ve H₂SO₄ içermediği bildirilmektedir. Bu patentte, önerilen alternatif bir metotta, reaksiyon süresini kısaltmak amacıyla, işlem, aşırı ısıtılmış istim ile ısıtılan bir otoklavda, 10 atm basınç altında, yürütülmektedir. Bu metotta, reaksiyon süresi hakkında bir bilgi verilmemiştir. Patentte, dönüşüm hakkında bir bilgi yoktur. Önerilen metodlarla ancak % 3 gibi çok seyreltik bir MnSO₄ çözeltisi elde edilebilecektir.

1955 yılında alınan bir A.B.D. patentinde(54), düşük tenörlü pirolüsit cevheri -200 meş'e öğütülmekte ve toz (NH₄)₂SO₄ ile karıştırılmaktadır. Sonra, karışım bir retortta, 700°C de, yaklaşık 2 saat, gaz çıkışı bitene kadar ısıtılmaktadır. Karışım, daha sonra su ile alınarak % 15 lik bir MnSO₄ çözeltisi elde edilmekte ve uygun metodlarla saflaştırılmaktadır.

Başka bir Hint patentinde(55), -100 meş'e öğütülmüş % 60 MnO₂ tenörlü cevher, Fe talaşı ve % 2'lik H₂SO₄ çözeltisi ile karıştırılıp, 5-6 saat 100°C de ısıtılmaktadır. Reaksiyon sonunda karışım sürülmemekte ve Fe(OH)₃ ile diğer safsızlıklar çökeltide kalmaktadır. Bu yöntemde esas indirgen;

$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$ reaksiyonu sonucu alınan FeSO₄ dır. Bu metod ile elde edilecek MnSO₄ çözeltisinin konsantrasyonu % 5 civarındadır.

Bir A.B.D. patentinde(56), kullanılan indirgeme vasıtası kükürt'dür. Her bir Mn atomu başına 1 mol kükürt ve 1.75-2.5 mol H₂SO₄ kullanılmaktadır. Gerekli miktarda kükürt,

ve asid, 15-30°C de karıştırıldıktan sonra, -100 meş düşük tenörlü pirolüzit cevheri katılmakta ve karışım, bir döner fırında, 200-300°C ye ısıtılmaktadır. 2-8 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda, karışım su ile alınıp süzülmemektedir. Kükürt ile indirgeme başka bir araştırmada da incelenmiştir(57): CO, H₂, SO₂, kömür, kok, şehir gazı ve Kükürt'ün, 100-1000°C sıcaklıklar arasında indirgen olarak incelendiği bu araştırmaya göre, en iyi dönüşüm, 700°C de Kükürt ile elde edilmektedir (% 95 dönüşüm).

Başka bir A.B.D. patendinde(58) kullanılan indirgen toz Ferromangan'dır. Cevher ve toz ferromangan, H₂SO₄ ile karıştırılarak ısıtılmaktadır. Ferromangan çözündükten sonra, çözeltiye kireç sütü, MnO gibi nötralleştiriciler katılarak pH 6-6,5'a getirilmekte ve Fe(OH)₃ çöktürülerek sürülmemektedir.

Bir Japon patentinde(59), MnO₂ cevheri, 45°C de FeS ile karıştırılıp, 3 saat, N₂ atmosferi altında ısıtılmaktadır. Karışım daha sonra 2 saat 500°C de kavrulmakta ve bu süre sonunda su ile alınıp sürülmemektedir.

1979 yılında alınan bir Alman patentinde(60), KMnO₄ üretiminde yan ürün olan, % 31 MnO₂ içeren kalıntı, % 36'lık (NH₄)₂SO₄ çözeltisi ve % 70 lik H₂SO₄ çözeltisi ile uygun miktarlarda karıştırılıp, içten ısıtmalı bir döner boru fırının alevine püskürtülmekte ve 2 saat 480°C de tutulmaktadır. MnO₂:(NH₄)₂SO₄ ağırlık oranı 1:1,5 olarak alındığında, MnO₂' in % 90'ı MnSO₄'a dönüşmektedir. Ürün, reaksiyon sonunda soğutulmakta ve öğütülmekte olup, % 51 MnSO₄ (susuz) içermektedir.

1.3. DÜŞÜK TENÖRLÜ PİROLÜZİT CEVHERLERİNDEN $MnSO_4 \cdot H_2O$ ÜRETİMİ İLE İLGİLİ PROSESİN SEÇİMİ VE TASARLANMASI

Ülkemizde doğal $MnCO_3$ cevheri bulunmamaktadır. Ayrıca, Tablo 2 den görüleceği gibi, yüksek tenörlü Pirolüzit cevheri rezervi sınırlı olup, işletilen ocaklardan çıkarılan kaliteli cevherler, öncelikle, pil sanayiinde kullanılmaktadır. Trakya bölgesinin Mangan cevherleri ise, düşük tenörlü olmalarına karşın, rezervlerin büyük olması ve yatakların kolay işlenebilmeleri ve uygun coğrafi konumda olmaları nedeniyle, $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretimi için oldukça uygun gözükmektedirler.

Genel olarak, düşük tenörlü, pirolüzit cevherlerinden kristalize $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretimini amaçlayan bir proses aşağıdaki adımları içerecektir:

1- İndirgeme adımı: cevherdeki MnO_2 'nin bir Mn^{2+} bileşiğine indirgenmesi.

2- Liçing (çözeltiye alma): Mn^{2+} bileşiğinin, $MnSO_4$ halinde çözeltiye alınması.

3- Safsızlıkların uzaklaştırılması: (Nötralleştirme, çöktürme, süzme gibi işlemlerle).

4- Kristallendirme: çözeltiden $MnSO_4 \cdot H_2O$ nın kristallendirilmesi.

5- Kristallerin süzülüp kurutulması.

Bu adımları içerecek olan uygun bir prosesin seçiminde ve tasarlanmasında, aşağıda konu edilen kriterler gözönüne alınmıştır:

1- İndirgeme ve liçing adımlarının aynı reaktörde ger-

çekleştirilmesi, prosesin basitliği ve kolaylığı açısından avantaj sağlayacaktır. Böylece, cevherdeki MnO_2 direkt olarak $MnSO_4$ 'a indirgenmiş olacaktır.

2- İndirgen ucuz ve kolay temin edilir olmalıdır.

3- İndirgeme-Liçing adımları hızlı olmalı; mümkün mer- tebe iri cevherle (gtme masrafları yönünden önemli), kısa bir sürede (retim hızı açısından önemli) yüksek bir verim elde edilebilmelidir.

4- İndirgeme-liçing adımının mümkün mer- tebe düşük sıcaklıkta yapılması ısıtma masraflarının az olmasını sağlayacaktır.

5- İndirgeme-liçing sırasında mümkün mer- tebe az saf- sızlığının zeltiye geçmesi, safsızlıkların uzaklaştırılması ve daha saf bir $MnSO_4 \cdot H_2O$ retimi yönünden kolaylık sağlayacaktır.

6- İndirgeme-Liçing adımında derişik bir $MnSO_4$ zeltisinin elde edilmesi, kristalizasyon için gerekli ısıdan ekonomi sağlayacaktır.

Bu kriterlerin ışığı altında, aşağıda, kristal $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretimin değişik adımları ele alınarak, literatürde konu edilen değişik üretim metodları irdelenecek ve uygun bir prosesin tasarlanılmasına çalışılacaktır.

1- İndirgeme-Liçing

Değişik metodların avantaj ve dezavantajları şu şekilde açıklanabilir:

Sulu ortamda yapılan SO_2 ile liçing metodlarında, (14-

16) düşük bir sıcaklıkta (30-50°C), -20 meş cevher ile oldukça iyi bir liçing verimi (% 90) sağlanabilmektedir. Liçing sırasında pH'nın fazla düşük olmaması nedeniyle (pH=1-2) sızlıkların az bir kısmı çözeltiye geçmektedir. Bu avantajlara karşılık, liçing sırasında oluşan ditronat liçing verimini düşürmekte, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'ın kristalizasyonu sırasında bozunarak SO_2 kaybına neden olmaktadır. Oluşan SO_2 kristalizörde korozyon problemleri yaratmaktadır. Bu sakıncaları giderebilmek için, Ditionat'ın kristalizasyon basamağından önce bozundurulması gerekmekte, bu amaçla, liçing kulelerinden alınan çözeltinin bir otoklavda, 230°C de, 40 atm. O_2 basıncı altında ısıtılması gerekli olmaktadır.

Gaz SO_2 ile direkt indirgemede ise (20-22), sadece $MnSO_4$ oluşmakta olup, 300°C civarında, 30 dakikada, % 70'e varan bir dönüşüm elde edilmektedir. Dönüşümün yüksek olması için cevherin öncelikle poröz bir yapıda olması gerekmektedir. Ayrıca, % 70'den daha yüksek bir verim elde edilebilmesi için, reaksiyon sıcaklığının kademeli olarak 500°C ye yükseltilmesi zorunlu olmaktadır, fakat bu durumda, cevherdeki demirin büyük bir kısmı da çözünür hale gelmektedir. Verimin artırmanın diğer bir yolu ise, reaksiyona girmiş cevherin su ile liç edilip $MnSO_4$ 'ın alınması ve kalıntının tekrar reaksiyona sokulmasıdır.

SO_2 ile indirgeme-liçing metodlarının en önemli bir dezavantajı, MnO_2 üretimi söz konusu olduğuna göre, devamlı bir SO_2 kaynağına ihtiyaç göstermeleridir. Gerekli SO_2 , pirit gibi sülfürlü cevherlerin kavrulmasından elde edilebilir. Bu durumda $MnSO_4$ 'ın pirit kavurma tesisinin yanında üretilmesi gerekmektedir. Kükürttten SO_2 üretimi durumunda ise, $MnSO_4$ üretim tesisinde ayrıca bir kükürt yakma fırını gerekli olacaktır. Ayrıca ülkemizde kükürt rezervleri de oldukça sınırlıdır. Diğer önemli bir dezavantaj ise, gerek liçing veriminin yüksek olabilmesi ve gerekse SO_2 'nin tümünün reaksiyona girebilmesi için, liçing işleminin seri halde çalışan birkaç

kulede yapılmasının zorunluluğudur.

Asidik pikling çözeltisi ile $MnSO_4$ üretimi durumunda (31-33); reaksiyon hızlı olup -60 meş cevher ile $80^{\circ}C$ de, 30 dakikada, % 98'e varan dönüşümler elde edilebilmektedir. Bu avantajlara karşın, bu prosesin önemli dezavantajları şunlardır: a) büyük miktarlarda pikling çözeltisinin tesise taşınmasının zorunluluğu (örneğin, hesabımıza göre, % 15 $FeSO_4$ içeren bir pikling çözeltisi ile çalışıldığında, üretilen 1 ton $MnSO_4.H_2O$ için yaklaşık 12 ton pikling çözeltisi gerekecektir. b) Elde edilen $MnSO_4$ çözeltisinin oldukça seyreltik olması (yapılan hesaplama göre % 8 $MnSO_4$ civarında).

Cevherin önce yüksek sıcaklıkta MnO 'e indirgenip daha sonra H_2SO_4 ile liçingi durumunda:

Katı ve sıvı indirgenlerin birçok dezavantajları mevcuttur: $1000^{\circ}C$ gibi yüksek sıcaklıklar gerekmede, indirgeme sırasında cevherdeki Fe , FeO 'ya dönüştüğünden, liçing sırasında çözeltiye $FeSO_4$ olarak geçmektedir. $FeSO_4$ 'ın uzaklaştırılması $Fe_2(SO_4)_3$ 'a nazaran daha zordur. Bu nedenlerle bu tip bir üretimde, gaz indirgenler daha uygun görünmektedir. Zira, gaz indirgenler ile yürütülen indirgeme $700^{\circ}C$ civarındaki sıcaklıklarda mümkün olabilmekte ve cevherdeki Fe , H_2SO_4 de çözünmeyen Fe_3O_4 halinde tutulabilmektedir. İndirgen gazın, $MnSO_4$ üretim tesisi içinde üretilmesi (örneğin generator gazı) oldukça masraflı olacaktır. Bu nedenle bu gazın $MnSO_4$ üretim tesisine yakın bir yerden ve hazır olarak bulunması daha ekonomik olacaktır. Trakya'da bulunmuş olan Doğal gaz bu konuda ümit vermektedir. Bu bölgede zengin doğal gaz rezervleri bulunmaktadır. Doğal gaz kullanarak, düşük tenörlü Trakya pirolüsit cevherlerinin indirgenmesi konusundaki araştırma tarafımızdan planlanmış olup deneme safhasındadır.

Pirolüsit cevherinin pirit ile indirgenmesinde, reak-

siyon süresi çok uzundur: Karışımın 1 saat 500°C de, 8 saat 325°C de veya 7 saat 500°C de tutulması gerekmektedir ve ancak % 82.89 luk bir dönüşüm elde edilmektedir(50,51). Pirolürit cevherinin sulu ortamda Pirit ile liçingi ise daha uygun olup, 4 saatte 90°C de, % 90 lık bir verim sağlanabilmektedir(34). Fakat bu metotta büyük Paşuka tanklarına gerek vardır ve bu tankların 4 saat boyunca 90°C de tutulabilmesi için önemli miktarda ısı enerjisine gereksinme olacaktır. Bu metodun ekonomik olabilmesi için, ayrıca, Pirolurit ve Pirit cevher kaynaklarının birbirlerine yakın olmaları gerekmektedir.

Fe tozunun indirgen olarak kullanıldığı metotta(55) reaksiyon süresi oldukça uzundur (100°C de 5-6 saat). Cevherin -100 meş'e öğütülmesi gerekmektedir ve elde edilen çözelti çok seyreltiktir (% 5-6 MnSO_4).

Ferromangan'ın indirgen olarak kullanıldığı metod(58) durumunda; ülkemizde halen ferromangan üretilmemektedir ve ayrıca ferromangan yüksek tenörlü cevherler kullanılarak üretilmekte veya düşük tenörlü cevherlerden, önce mangan konsantresi elde edilmekte ve daha sonra bu konsantreden ferromangan üretilmektedir. Dolayısıyla, ferromangan'ın ekonomik bir indirgen olamayacağı söylenebilir.

Pirolürit, cevherinin S ile indirgenmesinde(56), gerek reaksiyon süresi uzun (8 saat), gerekse reaksiyon sıcaklığı yüksek ($200-300^{\circ}\text{C}$) olup, bu sıcaklıklarda derişik H_2SO_4 ile çalışmanın birçok korozyon problemleri yaratacağı ortadadır.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile indirgemede(54), cevherin -200 meş'e öğütülmesi gerekmektedir. İndirgeme için 700°C gibi yüksek sıcaklıklar zorunludur. Başka bir metotta(60), 480°C de, 2 saat sonunda % 90 lık bir dönüşüm elde edilebilmektedir. Fakat indirgeme için özel bir fırın gereklidir ve elde edilen ürün ancak % 51 MnSO_4 içermektedir.

İndirgen olarak melas, odun talaşının kullanıldığı bir metotta(53) -100 meş cevher ile çalışılmakta ve 100°C de toplam 18 saatlik bir reaksiyon süresi gerekmektedir. Bu metotta iki ayrı reaksiyon ve süzme adımı mevcuttur. Ayrıca elde edilen $MnSO_4$ çözeltisi çok seyreltiktir (% 2 $MnSO_4$).

Direkt proses ile $MnSO_4$ üretimine gelince;

Bu prosesde % 85 MnO_2 yüksek tenörlü pirolüzit cevheri kullanılmaktadır. Ayrıca, indirgeme reaksiyonlarının tamamlanması için birkaç günlük bir olgunlaştırma süresi gerekmektedir. Böyle bir olgunlaştırma adımına gerek duyulmasının nedeni, reaksiyon sırasında, ortamda bulunan suyun büyük bir kısmının buharlaşması sonucu karışımın hızlı katılaşması ve dolayısıyla ancak belirli bir süre karıştırma yapılabilmesi ve bu nedenle de, bu safhada dönüşümün istenilen oranda gerçekleşmemesidir.

Görüldüğü gibi, şimdiye kadar sözü geçen bu proseslerin bazı önemli dezavantajları vardır ve bu prosesler göz önüne aldığımız kriterlere uymamaktadır. Bu durumda, bu proseslerden birinin bu kriterlere uygun bir hale getirilmesi düşüncesi ortaya çıkmıştır. Basit olması nedeniyle öncelikle Direkt proses üzerinde durulmuştur: Bu proseste, reaksiyon sırasında, ortamda bulunan suyun buharlaşıp sistemi terketmesine izin verilmediği takdirde, karıştırmanın daha uzun bir süre yapılabileceği ve buna ek olarak, dıştan bir ısıtma sağlanması ile verimin artırılabilmesi düşünülmüştür. Bu düşünceler ışığı altında değiştirilerek geliştirilmiş bir direkt proses tasarlanmıştır: Cevher-indirgen- H_2SO_4 ve su karışımı, etkin bir karıştırma yapabilmek için, uygun katı/sıvı oranında dıştan ısıtılan ve buharlaşan suyun geri yoğunlaşması için bir geri soğutucu ile donatılmış bir reaktörde karıştırılacaktır.

Proseste, 100°C civarındaki sıcaklıklarda, 1 saat gibi kısa bir reaksiyon süresinde yüksek bir verimin elde edilmesi tasarlanmıştır. Ayrıca, gerek indirgeme ve gerek liçing adımlarında kullanılacak su miktarları ayarlanarak en az % 20 $MnSO_4$ konsantrasyonunda bir çözeltinin oluşturulması amaçlanmıştır. İndirgen olarak, kok yerine, külünün çok az olması nedeniyle odun kömürünün ve daha sonra, ucuz ve kolay temin edilebilir olması nedeniyle odun talasınının kullanılması düşünülmüştür.

2- Safsızlıkların Uzaklaştırılması

Yukarıda öngörülmüş olan indirgeme-liçing adımı sırasında, cevherde bulunan safsızlıkların bir kısmı çözünmeden kalacak, bir kısmı safsızlıkları ise çözeltiye geçecektir. Çözünmeyen safsızlıklar bir süzme işlemi ile uzaklaştırılabilir. Çözünen safsızlıklar durumunda ise, bunların öncelikle suda çözünmeyen bileşiklere dönüştürülmesi gerekecektir. Bu safsızlıklar Fe, Al, Mg, Na, K ve Pb gibi iyonlar olabilir.

İndirgeme-Liçing basamağında, Fe, çözeltiye, Fe^{3+} olarak geçecektir. $MnSO_4$ ile birlikte bulunan $Fe_2(SO_4)_3$ 'ün uzaklaştırılması için bazı yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler ikiye ayrılabilir:

1- $Fe_2(SO_4)_3$ 'ün ve $MnSO_4$ 'ün yüksek sıcaklıkta bozunma farklılıklarından yararlanması: Örneğin bir Hint patentinde (32), " $MnSO_4$ çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra, 650-700°C de 1 saat boyunca kavrulur. Daha sonra kalıntı toz edilir ve kaynar su ile 15-20 dakika liçing yapılır ve süzülür. Fe_2O_3 kekte kalır". Direkt proseste de, spray kalite $MnSO_4$ üretimi için aynı yöntem uygulanmaktadır(3).

2- Uygun pH'da Fe'in (ve aynı zamanda Al'un) hidrok-
sid'i halinde çöktürülerek uzaklaştırılması: $Mn(OH)_2$,
 $Fe(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$ 'e nazaran daha yüksek pH larda çökmekte-
dir. $Mn(OH)_2$ 'in çözünürlük çarpımı $|Mn^{2+}| |OH^-|^2 = 1.3 \times 10^{-14}$
olarak verilmiştir(4). $Mn(OH)_2$ nin saf suda çökme pH'sı 8.8
iken, 2M $MnSO_4$ çözeltisinde çökme pH sı ≈ 8.5 dir (2 M $MnSO_4$
çözeltisinde iyonik kuvvet 8 M olup, ortalama aktivite katsa-
yısı, $f \pm, 0,182$ dir(61)). Fe ve Al hidroksidler ise pH 5'de
kantitatif olarak çökebilmektedir.

Bu amaçla ilgili olarak birçok nötralleştirici madde
önerilmiştir: NH_3 çözeltisi, kireç sütü, $MnCO_3$, MnO (indir-
genmiş cevher halinde), $CaCO_3$. Bu nötralleştirme vasıtaları,
ajantajları ve dezavantajları yönünden incelendiğinde şu so-
nuçlar çıkmaktadır:

NH_3 çözeltisi: NH_3 çözeltisi ile nötralleştirmenin
olumsuz yanları; pahalı oluşu (örneğin kireç sütü, $CaCO_3$ ile
karşılaştırıldığında) ve nötralleştirilen çözeltide $(NH_4)_2SO_4$
gibi bir safsızlık oluşturması.

Kireç Sütü: Avantajları şu şekilde sıralanabilir:

Ucuz oluşu, nötralleştirme sırasında suda çözünen bir
madde oluşturmaması. Bu avantajlara karşın, kireç sütünün
önemli bir dezavantajı vardır(33):

Kireç sütünün pH'sı 10'nun üstündedir. Nötralleştirme
sirasında, çok iyi bir karıştırma yapılmasına rağmen, kireç
gibi suda çözünmeyen bir maddenin H_2SO_4 ile olan reaksiyonu-
nun hızlı olmaması nedeniyle, çözelti içinde yüksek pH'lı lo-
kal bölgeler bulunabilmektedir ve çözeltinin pH'sı, $Mn(OH)_2$ '
in çökme pH sından (8.5) düşük olsa bile, yüksek pH lı bu lo-
kal bölgelerde $Mn(OH)_2$ çökmekte ve özellikle çözeltinin pH'sı
yükseldikçe $Mn(OH)_2$ 'in tekrar çözünmesi yavaş olmaktadır.

$Mn(OH)_2$, toprak alkali oksidlerin varlığında, çok hızlı bir şekilde, hava oksijeni tarafından, suda çözünmeyen $MnOOH$ 'a yükseltgenmektedir(4). Ayrıca, Fe, Ni, Cu, Co, Zn gibi katyonlar bu yükseltgenmeyi katalizlemektedirler(62). Bu nedenlerle, Kireç ile nötralleştirmede kekte önemli miktarlarda Mangan kalmaktadır.

$MnCO_3$: $MnCO_3$ ile nötralleştirmenin avantajları: Seyreltik bir $MnSO_4$ çözeltisi ile çalışıldığında, nötralleştirme sonunda daha derişik bir $MnSO_4$ çözeltisinin elde edilmesi, nötralleştirme sırasında herhangi bir safsızlık ve çökelti oluşturmamasıdır.

Dezavantajları ise, gerekli $MnCO_3$ 'ün $MnSO_4$ 'dan elde edilmesinin zorunlu olmasıdır. $MnSO_4$ çözeltilerinden $MnCO_3$ yapımı için, ya çözelti amonyaklandırılır ve sonra CO_2 gazı geçirilir, ya da çözelti $NaHCO_3$, Na_2CO_3 ile muamele edilir. Görüldüğü gibi, nötraleştirici olarak $MnCO_3$ 'ün kullanılması halinde, ayrıca ek kimyasal maddelere de gerek duyulacaktır.

MnO : MnO 'ün doğada cevher halinde bulunmaması nedeniyle, cevherin veya $MnSO_4$ 'ün indirgenmesiyle elde edilmesi gerekmektedir. Cevherin MnO 'e indirgenip H_2SO_4 ile liç edilmesine dayanan $MnSO_4$ üretim metodunda, çözeltinin nötralleştirilmesinde MnO 'den faydalanılmaktadır. MnO ile nötralleştirmenin ancak bu proseste ekonomik olacağı ortadadır. $MnSO_4$ dan MnO elde edebilmek için(15), $MnSO_4$ kömür ile karıştırılmakta ve bir döner fırında indirgenmektedir. Görüldüğü gibi, tasarlanmış olduğumuz $MnSO_4$ üretim metodunda, nötralleştirici olarak MnO 'ün kullanılması pratik ve ekonomik olmayacaktır.

CaCO_3 : Avantajları ucuz oluşu, kolay temin edilir olması, nötralleştirici çözeltide bir safsızlık oluşturmamasıdır. CaCO_3 'ün sulu süspansiyonunun pH'sı yaklaşık 8.9 olup, çözeltide bulunan Mn^{2+} nin Mn(OH)_2 halinde çökme tehlikesi, kireç sütü ile olan nötralleştirmeğe nazaran daha azdır. Nötralleştirme sonunda çözelti pH'sınının 4.2 civarında olması halinde, kekta tutulan Mangan miktarı % 5'den daha az olmaktadır(15).

Bu bilgiler ışığı altında, çözeltide bulunan Fe,Al safsızlıklarının, nötralleştirici olarak CaCO_2 kullanarak çözeltinin pH'sınının 4.5-5 civarına getirilmesi ve böylece, hidroksidler halinde uzaklaştırılmalarının daha pratik ve ekonomik olacağı sonucuna varılmıştır. CaCO_3 ile nötralleştirme konusundaki daha ayrıntılı bilgiler nötralleştirme sonuçları ve değerlendirilmeleri bölümünde verilmiştir.

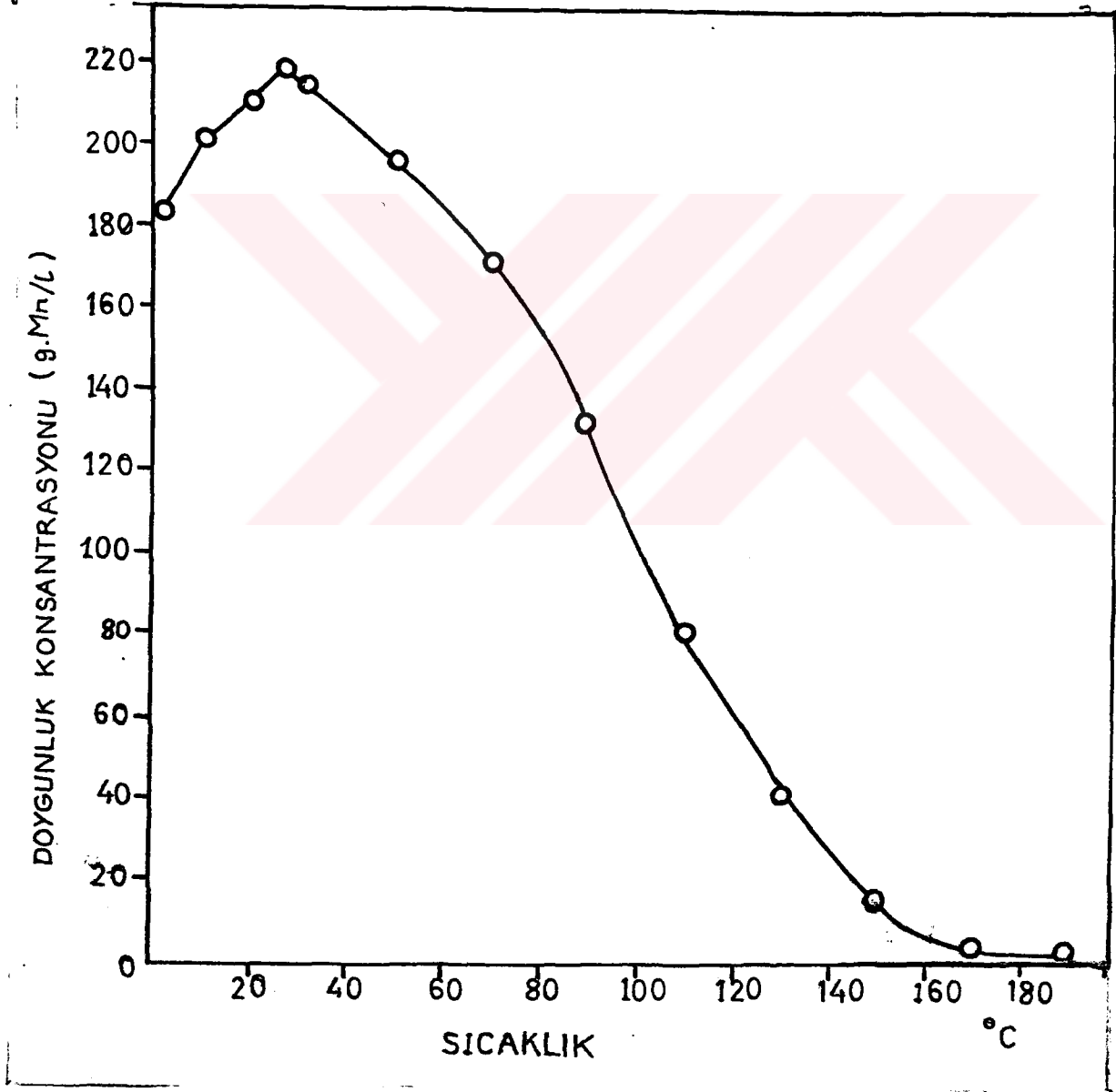
Fe ve Al'dan başka çözeltide bulunabilecek diğer safsızlıkların uzaklaştırılmalarına gelince; Pb, Cu gibi ağır metal iyonları sülfürleri halinde uzaklaştırılmaktadır(63): Bu amaçla, H_2S , MnS , Na_2S gibi S^{2-} iyonu oluşturabilecek maddeler çözeltiye katılmaktadır. Cevherden gelebilecek PO_4^{3-} iyonları ise, CaCO_3 ile nötralleştirme sırasında, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ halinde çözeltide kalacaktır. Na, K, Mg gibi iyonların uzaklaştırılması için pratik bir yol mevcut olmayıp, bunlar, uygun bir $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallendirme yöntemi ile ana çözeltide kalmaları sağlanabilir.

Gerek İndirgeme-Liçing adımıandan sonra oluşan çözeltiden çözünmeyen safsızlıkların süzülmesi ile ve gerekse nötralleştirme sonunda oluşan hidroksidlerin süzülmesi ile ilgili optimum şartlar denemeler sonunda elde edilecek veriler ışığı altında saptanacaktır.

3- $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'in Kristallendirilmesi

$MnSO_4 \cdot H_2O$ üretiminin önemli bir adımını teşkil eden kristalizasyon işlemi için en uygun yöntemin seçiminde dikkate alınacak ilk husus $MnSO_4$ 'un çözünürlük-sıcaklık bağıntısıdır.

$MnSO_4$ 'in sudaki çözünürlüğü Şekil 1'de verilmiştir:



ŞEKİL 1- $MnSO_4-H_2O$ sistemi, çözünürlük diyagramı.(67)

$MnSO_4$ 'ın 7, 5, 4 ve 1 mol su içeren 4 hidratı mevcuttur. Bu hidratların stabilite aralıkları aşağıdaki şekilde verilmiştir(4):

<u>Hidrat</u>	<u>Stabilite Aralığı</u>
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	$-10.5^{\circ}C, +9^{\circ}C$
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	$+9^{\circ}C, +26^{\circ}C$
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	$+26^{\circ}C$
$MnSO_4 \cdot 1H_2O$	$+26^{\circ}C, +152^{\circ}C$

Buna göre, $MnSO_4$ çözeltilerinden $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun kristallendirilmesi için kristalizasyon sıcaklığının $26^{\circ}C$ 'nin üstünde olması gerekmektedir. Şekil 1'den görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça $MnSO_4 \cdot 1H_2O$ 'ın çözünürlüğü azalmaktadır. Dolayısıyla, $MnSO_4$ çözeltilerinin soğutulması ile $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun kristallendirilmesi mümkün olmayıp, kristallendirme 2 yöntemle gerçekleştirilebilir:

1- Çözeltideki fazla suyun buharlaştırılması ile doymunluk konsantrasyonunun aşılması ve sıcakta $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun çöktürülmesi.

2- Herhangi bir buharlaştırma yapmadan, çözeltinin sıcaklığını arttırarak doymunluk konsantrasyonunun aşılması.

Bu iki yöntemden en uygun olanını seçerken dikkate alınan hususlar şunlar olmuştur:

- Yüksek saflıkta $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nin elde edilmesi.
- Kristallerin fiziksel özelliklerinin uygun olması (uygun tane büyüklüğü dağılımı, kristallerin keçeleşmeyip kolayca akabilmesi.
- Isı tüketiminin az olması.

d) Yöntemin teknik açıdan pratik olması.

1- Fazla suyun buharlaştırılmasına dayanan kristalizasyon metodları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Endüstride uygulanan "çok tesirli buharlaştırıcılarda suyun buharlaştırılmasıyla yapılan kristallendirmenin dezavantajları şunlardır(15): $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin ve çözeltide genellikle bulunan bir safsızlık olan $CaSO_4$ kristallerinin ısı transfer yüzeylerinde sert bir kabuk oluşturması ve bu nedenle ısı transferinin zorlaşması, buharlaştırma için gerekli ısı enerjisinin fazla olması.

Endüstride uygulanan diğer bir metotta(3,64) püskürtmeli (spray) kurutucuda su tamamen buharlaştırılarak $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristalleri elde edilmektedir. Bu metodla uygun fiziksel özelliklerde kristaller elde edilmekle birlikte, çözeltideki safsızlıkların tamamı kristallerle kalacağından, çözeltideki safsızlıkların miktarına bağlı olarak, daha düşük saflıkta kristaller üretilmektedir. Bu metodun en büyük avantajı, sıcak gazların çözelti ile direkt temas etmesi nedeniyle ısıdan daha etkin bir şekilde faydalanılabilmesidir.

Diğer bir metod, "Submerged Combustion" ile yapılan kristallendirmedir. Endüstride çok değişik amaçlarla (örneğin seyreltik sülfat asidinin derişiklendirilmesi) kullanılan bu metotta, sıcak yanma gazları çözelti içinden geçirilerek suyun buharlaşması sağlanır. Bu metotta da, sıcak gazlar çözelti ile direkt temas ettiğinden ısıdan etkin bir şekilde faydalanılabilmekte ve suyun buharlaşma hızı yüksek olmaktadır. Safsızlıkların bir kısmı ana çözeltide kalacağından, kristal saflığı püskürtmeli kurutucu ile elde edilene nazaran daha yüksektir. Bu metodun olumsuz yönleri şu şekilde sıralanabilir(65):

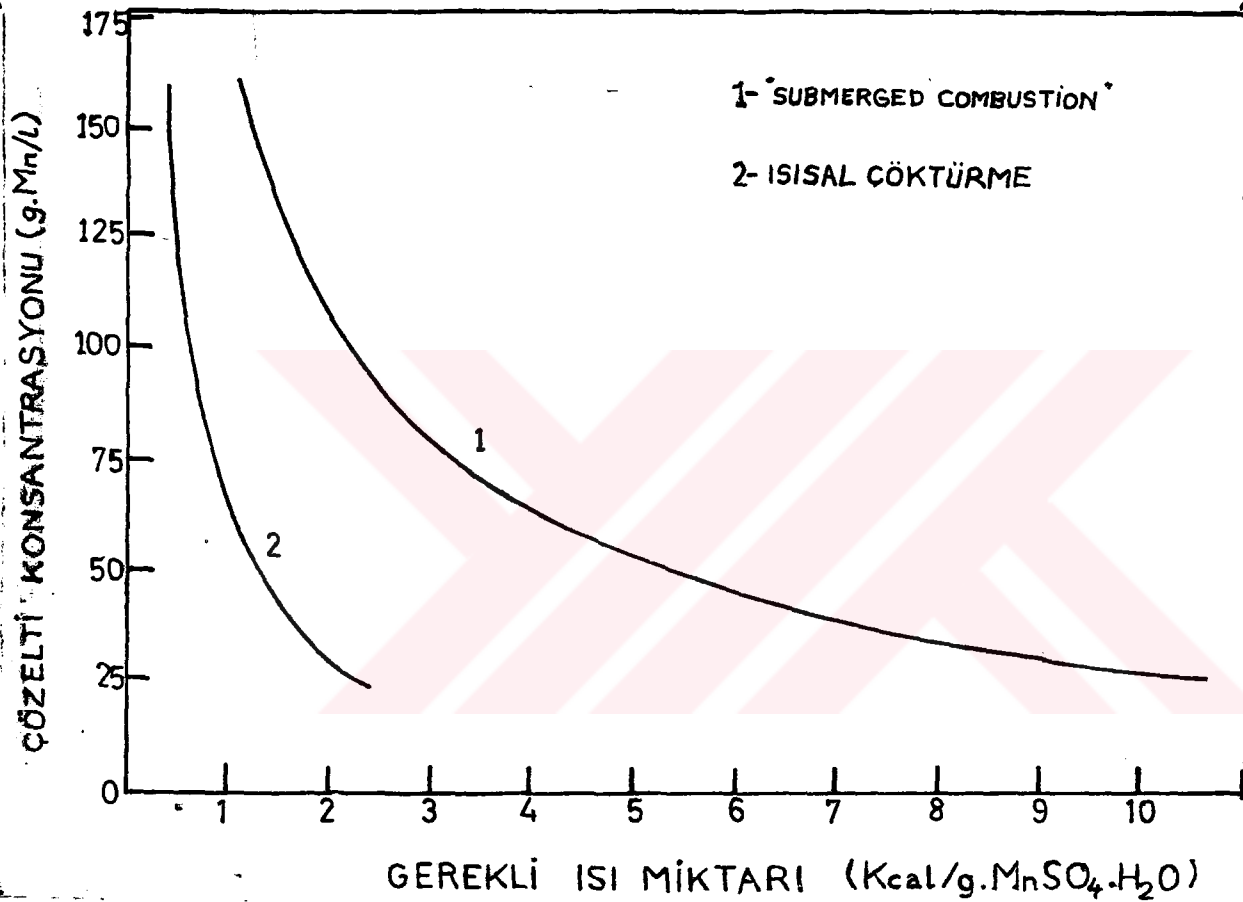
1- Özellikle seyreltik çözeltilerle çalışıldığında çok

miktarda suyun buharlaştırılması, 2- Kristalizasyon sıcaklığının yaklaşık 87°C olmasından dolayı önemli miktarda $MnSO_4$ 'ın ana çözeltide kalması (yaklaşık % 38'lik $MnSO_4$ çözeltisi), dolayısıyla bu ana çözeltinin kristalizöre geri beslenerek tekrar işlenmesi zorunluluğu, 3- Kristal-ana çözelti magmasının viskozitesinin yüksek olması nedeniyle, magmanın kristalizörden süzgeçe (filtre) pompalanmasında ve kristallerin süzülmesinde ortaya çıkan zorluklar, 4- Süzme sırasında, $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin tekrar çözünmemesi için, süzme işleminin sıcakta yapılması ve buna ek olarak süzgeçte kek kalınlığının düşük olması gerekliliği (1 cm).

2- Sıcaklığın artırılması ile doygunluk konsantrasyonunun aşılmasına dayanan "ısısal çöktürme" (Thermal precipitation) metodu üzerinde yapılan araştırmalar (66,67) bu metodun $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun kristallendirilmesinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini ortaya koymuştur. "Submerged Combustion" metodu ile ısısal çöktürme metodunu çeşitli yönlerden karşılaştırmak ve gerekli teknik verileri sağlamak amacıyla yapılmış bir araştırmanın(67) sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

"Kesikli olarak, küçük bir otoklavda yürütülen ön dene sonuçlarına göre, 100°C'deki kristallendirmede elde edilen ana çözeltinin konsantrasyonu 175 g Mn/l iken, 200°C'deki kristallendirmede alınan ana çözelti konsantrasyonu sadece 1.3 g Mn/l dir. Dolayısıyla, 200°C'de, yüksek bir kristallendirme verimi elde edilebilmektedir. Kristallendirme için gerekli ısı miktarını hesaplayabilmek için yürütülmüş olan "Bench-Scale" kristallendirmede, gerekli ısı 11.4 atülük istim ile sağlanmıştır. Basıncılı hava vasıtasıyla yüklenen $MnSO_4$ çözeltisi ve istim kristalizörünün tepesinden verilmektedir. Çözelti kristalizöre girince, $MnSO_4 \cdot H_2O$ derhal kristallenmekte, ana çözelti kristalizör dibinde bulunan bir süzgeçten geçerken $MnSO_4 \cdot H_2O$ birikince, kristalizörden dışarıya boşaltılmaktadır. Kristalizör içi sıcaklığı 190°C ve ba-

sınc 12.4 atadır. Belirli miktar $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'ın kristallendirilmesi için gerekli ısı miktarı, "Submerged Combustion" metodu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 2'de gösterilmiştir.



ŞEKİL 2- $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'ın, "Submerged Combustion" ve ısısal çöktürme metodları ile kristallendirilmesinde gerekli ısı miktarı.(67).

Şekilden görüldüğü gibi, kristalizöre beslenen çözeltinin konsantrasyonu arttıkça, kristallendirme için gerekli ısı azalmaktadır. Ayrıca, örneğin % 25 $MnSO_4$ konsantrasyonundaki bir çözelti durumunda, "ısısal çöktürme" için gerekli ısı, "submerged combustion" için gerekli ısıdan 3 kere daha azdır.

Böylece, yukarıda özeti verilmiş olan araştırmada incelenen ısısal çöktürme yönteminin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

1- Daha az bir ısı enerjisi gereksinimi.

2- Uygun fiziksel özelliklerde $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin elde edilmesi, (kristaller geçelenmeyip kolayca akabilmektedirler)

3- Yüksek saflıkta kristallerin elde edilmesi.

4- % 95 gibi yüksek bir kristallendirme veriminin sağlanabilmesi (Submerged Combustion metodunda % 85-90 civarında). Ayrıca ana çözelti konsantrasyonunun düşük olup (% 1 $MnSO_4$) kristalizöre tekrar beslenmesine gerek kalmaması.

5- Kristallerin ana çözülden ayrılması için gerekli filtrenin kristalizör içinde olması nedeniyle ayrıca bir süzme işlemine gerek kalmaması.

Bu olumlu yönler dikkate alındığında $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nın kristallendirilmesi için en uygun yöntemin "ısısal çöktürme" olduğu söylenebilir.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. DENEMELERDE KULLANILAN CİHAZLAR, ANALİZ METODLARI VE MADDELER

2.1.1. Cihazlar

100 veya 200 g cevher miktarı ile yürütülmüş olan, izoterm ve adyabatik denemelerde, 700 cc hacminde silindirik bir cam reaktör kullanılmıştır. Bu reaktörün 4 boyunlu başlığı metalik bir kelepçe ile reaktöre sıkıca tutturulmaktadır. Reaksiyon düzeneginde, sıcaklık ölçümü için bir civalı termometre, reaksiyon sırasında buharlaşan suyun geri yoğunlaşmasını sağlayan bir geri soğutucu, buhar kaçağını önlemek üzere salmastralı bir karıştırıcı mevcuttur. Çapa tipinde olan karıştırıcı 150 watt gücünde bir motor ile döndürülmektedir. Deneme sırasında, karıştırma hızı, bir takometre ile ölçülüp ayarlanabilmektedir.

İzoterm denemelerde ısıtma, odun kömürü ile olan çalışmalarda bir gliserin banyosu ile, odun talaşı ile yapılan çalışmalarda ise bir su banyosu ile yapılmıştır. Adyabatik denemelerde, reaktör etrafına cam yünü ve amyant'tan yapılmış bir kılıf geçirilerek reaktör yalıtılmıştır. Ayrıca, reaktörün kapağı da amyant ile yalıtılmıştır.

1 kg cevher yükü ile yürütülmüş olan "Bench-scale" de-

nemelerde kullanılan reaktör, "proses ile ilgili tasarım" bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Nötralleştirme denemeleri, ısıtma hızı ayarlanabilen bir ısıtıcı ile ısıtılan, 1 veya 2 litrelik beherlerde yapılmıştır. Behere, karşılıklı olarak engel levhaları yerleştirilmiş ve karıştırma için çapa tipinde bir karıştırıcı kullanılmıştır.

Süzme denemeleri, bir su trompu ile sağlanan vakum altında, değişik boylarda süzme hunileri kullanılarak yapılmıştır.

Nötralleştirme sırasında pH ölçümleri, "Electronic Instrument Limited" firmasının pH metresi ile yapılmıştır.

Cevherdeki ve çözeltilerdeki Na, K ve Ca tayinleri için alev fotometresi cihazından faydalanılmıştır. $MnSO_4$ çözeltilerinin viskozite ölçümleri için, Vogel-Ossag viskozimetresi kullanılmıştır. Cevher örneklerinin kırılmasında bir çekiçli değirmen ve çeneli kırıcıdan faydalanılmıştır.

2.1.2. Analiz Metodları

- Cevherde yapılan analizler ile ilgili metodlar:

- MnO_2 miktarı (TS.607): Cevher, sülfat asidli ortamda, $FeSO_4$ çözeltilisinin fazlası ile, sıcakta ve CO_2 atmosferi altında çözündürüldükten sonra, çözeltide yükseltgenmeden kalan Fe^{2+} , ayarlı $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile, Sodyum Difenilamin-sulfonat indikatörü kullanılarak titre edilir.

- Toplam Mangan analizi (TS.426): Cevher, HNO_3 'li ortamda H_2O_2 ile çözündürüldükten sonra, Mn^{2+} , $NaBiO_3$ ile Permanganat'a kadar yükseltgenir. Oluşan Permanganat, ayarlı

FeSO_4 çözeltisinin fazlası ile indirgenir. FeSO_4 'ın fazlası, KMnO_4 çözeltisi ile geri titre edilir.

- Toplam Fe analizi (TS.587), Toplam SiO_2 analizi (TS.598) CaO , MgO analizleri (TS.568), Al_2O_3 analizi (TS.425), Türk standartları metodlarına göre yapılmıştır. Na_2O ve K_2O analizleri için alev fotometresinden faydalanılmıştır.

- Çözeltilerde yapılan analizler

Çözeltilerde Mn analizi (68), sülfat asidli ortamda Mn^{2+} iyonlarının KBrO_3 ile MnO_2 'e yükseltgenmesi ve oluşan MnO_2 'in iyodometrik tayini şeklinde yapılmıştır. Fe^{3+} , sulfo-salisilik asid indikatörü ile, Al; Ksilenoranj indikatörü ile, Kompleksometrik olarak tayin edilmiştir. Mg miktarı gravimetrik yöntemle bulunmuştur.

- İndirgen Maddelerle ilgili analizler

Odun kömüründeki, kül, sabit karbon ve uçucu madde analizleri DIN 51720 metoduna göre yapılmıştır(69).

Odun talaşı ile ilgili, nem, kül, su ve alkol-benzende çözünürlüğü, lignin analizleri, literatürde varılan analiz metodlarına göre yapılmıştır(70).

2.1.3. Kullanılan Maddelerin Tanımlanması

2.1.3.1. Cevher

Denemelerde, Trakya-Çatalca bölgesinin düşük tenörlü pirolüzit cevheri kullanılmıştır. Maden sahasından, bizzat, sahayı karakterize edecek şekilde, yaklaşık 25 kg'lık iki örnek alınmıştır. Cevher siyah renkte olup orta sertliktedir, Mangan bakımından daha zengin kırımlar ise koyu gri renktedir.

Alınan örnekler, bir çekiçli değirmende kırılmış, sonra laboratuvarda homojen bir şekilde kurutulmuştur. Daha sonra, cevher, tamamen 40 meş elekten geçecek şekilde, çeneli kırıcıda öğütülmüş ve tekrar havada kurutulmuştur.

Örnek I: Bu örnekten önce, yaklaşık 500 g olmak üzere, -40+60, -60+100, -100+140 meş fraksiyonlarında örnekler alınıp analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

<u>Fraksiyon (meş)</u>	<u>Nem %</u>	<u>MnO₂ %</u>	<u>MnO %</u>	<u>Toplam Mn %</u>
-40+60	6.94	51.34	3.28	34.99
-60+100	7.30	49.79	2.97	33.77
-100+140	6.57	47.60	2.78	32.24

Görüldüğü gibi, Mangan, değişik fraksiyonlara oldukça homojen bir şekilde dağılmıştır. Bu örnekler, tane büyüklüğünün reaksiyon verimine olan etkisini görebilmek amacıyla, denemelerde kullanılmıştır.

Diğer denemelerde kullanılan -40+100 meş fraksiyonlu cevher örneğinin elek analizi sonuçları şu şekildedir:

<u>Fraksiyon (meş)</u>	<u>Miktar %</u>
-40+50	26
-50+60	20
-60+80	23
-80+100	<u>31+</u>
	100

Bu örnekle ilgili analiz sonuçları ise şu şekildedir:

	<u>%</u>
Nem	7.01
MnO ₂	51.40
MnO	2.61

Fe ₂ O ₃	4.97
Al ₂ O ₃	2.26
CaO	4.32
MgO	1.98
SiO ₂	10.07
K ₂ O	0.30
Na ₂ O	0.36
Toplam Mn	34.50

Örnek II: "Bench-Scale" denemelerde kullanılan bu örneğin elek analizi sonuçları şu şekildedir:

<u>Fraksiyon (meş)</u>	<u>Miktar %</u>
-40+60	52.50
-60+80	11.25
-80+100	2.25
-100+120	8.50
-120	25.50
	<u>100.00</u>

Kimyasal analiz sonuçları ise aşağıda verilmiştir:

	<u>%</u>
nem	7.93
MnO ₂	57.55
MnO	2.15
Fe ₂ O ₃	4.46
Al ₂ O ₃	2.05
CaO	4.05
MgO	1.51
SiO ₂	7.10
K ₂ O	0.31
Na ₂ O	0.30

2.1.3.2. İndirgenler ve Diğer Maddeler

- Odun Kömürü

Yaklaşık (Proximate) analizi şu şekildedir:

	<u>%</u>
Sabit karbon	75.50
Uçucu madde	21.70
Kül	2.80

- Odun Talaşı

Denemelerde -40 meş tane büyüklüğünde, havada kuru odun talaşı kullanılmıştır. Örneğin tane büyüklüğü dağılımı şu şekildedir.

<u>Fraksiyon (meş)</u>	<u>%</u>
-40+60	59
-60+80	19
-80+100	6
-100+120	7
-120	<u>9</u>
	100

Odun talaşı ile ilgili olarak yapılmış olan analiz sonuçları şu şekildedir:

	<u>%</u>
Nem	10.02
Kül	0.82
Sıcak suda çözünürlük	0.86
Alkol-benzende çözünürlük	3.50
Lignin	20.06

- Çöktürülmüş (Presipite) CaCO_3

Denemelerde, nötralleştirici olarak kullanılan çöktürülmüş CaCO_3 'ın kimyasal analizi sonuçları şu şekildedir:

	<u>%</u>
CaCO_3	98.30
MgCO_3	1.40
Nem	0.30

- H_2SO_4 : 100 veya 200 g cevher miktarları ile yürütülen denemelerde analitik saflıkta H_2SO_4 , Bench-Scale denemelerde ise Teknik saflıkta H_2SO_4 (Koruma Tarım İlaçları A.Ş.) kullanılmıştır.

2.2. DENEMELER

2.2.1. İndirgeme ve Liçing

Denemeler izoterm, yarı adyabatik ve tam adyabatik olmak üzere 3 şekilde yürütülmüştür.

2.2.1.1. İzoterm Denemeler

100 g cevher miktarları ile yürütülmüş olan bu denemeler iki şekilde gerçekleştirilmiştir:

1- Cevher ve indirgen madde önceden iyi bir şekilde karıştırılmış ve reaktöre konmuştur. Daha sonra, gerekli miktar su ve asid reaktöre yüklenmiş, derhal yükleme deliği kapatılmış ve karıştırma başlatılmıştır. Deneme boyunca, karıştırma hızı bir takometre ile 300 rpm'de sabit tutulmuştur. Odun talaşı ile yürütülen denemelerde, karıştırma hızı yavaş yavaş arttırılarak 5 dakika içinde 300 rpm'e çıkarılmış ve

böylece reaksiyon hızı denetlenerek sıcaklığın 100°C 'yi aşmaması sağlanmıştır. Isıtma, odun kömürü ile yürütülen denemelerde bir gliserin banyosu ile, odun talaşı ile yürütülen denemelerde ise bir su banyosu ile sağlanmıştır. Odun talaşı ile yürütülen denemelerde, reaksiyon sonucu oluşan ve geri soğutucu ucundan reaktörü terkeden gazların hacmi bir yağ gazometre ile ölçülmüş ve reaksiyon stokiometresine göre hesaplanmış teorik gaz hacmi ile karşılaştırılmıştır.

2- Cevher reaktöre yüklenmiş, gerekli miktarda su ve asid konarak karıştırma başlatılmış, su banyosu ile ısıtılan reaktör iç sıcaklığı 90°C ye gelince, indirgen madde, kısımlar halinde, 15 dakika içinde, sıcaklık 100°C yi aşmayacak şekilde katılmıştır.

Odun kömürü ile yapılan denemeler sadece birinci şekle göre yürütülmüştür. Ön denemelerde, odun kömürünün indirgeme etkinliği ve incelenecek olan proses değişkenleri saptanmıştır. Ayrıca, cevherdeki safsızlıkların bir ön liçing ile uzaklaştırılmaları ile ilgili bazı denemeler yapılmıştır.

Odun talaşının indirgeme etkinliğini görebilmek amacıyla saf MnO_2 ve cevher ile yapılmış olan ön denemeler 1. uygulamaya göre yürütülmüştür. Cevher ile gerçekleştirilmiş olan ana denemelerde ise, önce her iki uygulama denenmiş ve daha sonra denemeler, indirgenin kısımlar halinde yüklendiği 2. uygulamaya göre yürütülmüştür.

2.2.1.2. Yarı Adyabatik Denemeler

100 g cevher ve gerekli miktarda su reaktöre yüklenmiş, su banyosu ile ısıtma yapılarak, reaktörün iç sıcaklığının 70°C ye yükselmesi sağlanmış ve derhal su banyosu kaldırılarak amyant kılıf ile reaktör yalıtılmış, derhal gerekli miktarda asid ilave edilmiş ve karıştırma başlatılmıştır. Da-

ha sonra odun talaşı, kısımlar halinde, 15 dakika içinde katılmıştır.

2.2.1.3. Tam Adyabatik Denemeler

İzoterm denemelerde kullanılan reaktör, amyant kılıf ile mümkün olduğu kadar iyi bir şekilde yalıtılmıştır. Reaktöre, önce 200 g cevher ve sonra sıra ile su ve asid yüklenmiş, karıştırma başlatılarak 300 rpm'de sabit tutulmuştur. Reaktör içi sıcaklığının, asidin su ile seyrelmesi sonucu açığa çıkan ısı nedeniyle 80°C ye kadar yükselip sabit kalmasından sonra, indirgen madde kısımlar halinde 15 dakika içinde katılmıştır.

Gerek yarı adyabatik gerekse tam adyabatik denemelerde indirgen madde olarak sadece odun talaşı kullanılmıştır. Bütün indirgeme denemelerinin sonunda, gerekli miktarda su reaktöre yüklenerek karıştırmaya 15 dakika daha devam edilmiş ve böylece reaksiyonda oluşan $MnSO_4$ 'ın tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

İndirgeme ve liçing ile ilgili denemelerin tasarlanışları ile ilgili ayrıntılar, "sonuçlar ve değerlendirmeleri" bölümünün İndirgeme-liçing kısmında verilmiştir.

2.2.2. Nötralleştirme

Nötralleştirme işlemi iki şekilde yürütülmüştür: Birinci şekilde, indirgeme ve liçing işleminden sonra oluşan süspansiyon süzölmüş, elde edilen Berrak süzüntü nötralleştirilmiştir. İkinci şekilde, İndirgeme-Liçing işleminden alınan süspansiyon süzölmeden doğrudan nötralleştirilmiştir. Her iki şekilde de aşağıda konu edilen metod uygulanmıştır.

Bu denemelerde, nötralleştirici olarak, "düşük tenörlü

cevherlerden $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretimi ile ilgili prosesin seçimi ve tasarlanması" kısmında ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi, çöktürülmüş $CaCO_3$ tercih edilmiştir. Nötralleştirme işlemi, Fe ve Al hidroksitlerinin kolay süzülebilir floklar halinde çökmesini sağlamak amacıyla, sıcakta, $60^\circ C$ de yapılmıştır. Nötralleştirilecek olan karışım (süzüntü veya süspansiyon) ağız açık bir behere konmuş ve su banyosu ile $60^\circ C$ ye ısıtılmıştır. Karıştırma işlemi için çapa tipi bir karıştırıcı kullanılmıştır. Denemeler sırasında buharlaşan su, az miktarda su katılmasıyla telafi edilmiştir. Nötralleştirici ($CaCO_3$), ön denemelerde, katı halde katılmış, fakat taneciklerin toplanması sonucu zor çözündükleri görülerek, daha sonraki denemelerde, $CaCO_3$ 'ün sulu süspansiyon halinde, bir dozaj pompası ile verilmesi daha uygun bulunmuştur. $CaCO_3$ süspansiyonu hazırlanırken, gerekli su miktarı, sisteme mümkün mertebe az su girecek fakat süspansiyonun dozaj pompası ile kolay verilmesini sağlayacak bir şekilde hesaplanmış ve 100 g $CaCO_3$ için 200 g suyun uygun olduğu kabul edilmiştir. Nötralleştirme sırasında karşılaşılan köpürme sorunu, 400 rpm'lik bir karıştırma hızı kullanarak ve nötralleştirmenin yapıldığı beherde karşılıklı engel levhaları yerleştirerek giderilmiştir. Nötralleştirme sırasında ve sonunda pH, bir pH metre ile ölçülerek kontrol edilmiştir.

2.2.3. Süzme

Süzme denemeleri, bir su trompu ile sağlanan yaklaşık 600 mmHg'lık bir vakum altında, 154 cm^2 , 285 cm^2 , 510 cm^2 süzme yüzeylerine sahip değişik boylarda porselen huniler kullanılarak yapılmıştır. Süzme yüzeyi olarak normal süzgeç kağıdından ve sentetik elyaftan yapılmış süzme bezinden faydalanılmıştır. Süzme işlemleri, oda sıcaklığında ve $55-60^\circ C$ arasında olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta yapılmıştır. Süzmeyi kolaylaştırmak üzere, Kieselguhr (ön örtü ve Body-feed olarak) kullanılmıştır.

Süzme hızının saptanması için, derecelendirilmiş olan süzüntü toplama kabında toplanan süzüntü hacmi belirli aralıklarla ölçülmüştür. Ortalama süzme hızı, süzme sonunda toplanan süzüntü hacmi, sözmü yüzeyine ve süzme süresine bölünerek hesaplanmıştır. Nemli kek, önce nemli halde ve sonra etüvde 60°C de, sabit tartıma getirilip tartılarak, kuru kek miktarı ve nem yüzdesi hesaplanmıştır.

Keklerin yıkanabilme özelliklerinin saptanması için, kek belirli hacimde su porsiyonları ile yıkanmış, süzüntülerde Mn analizleri yapılmıştır. Böylece keklerin yıkanması için gerekli optimum su miktarı saptanmıştır. Ayrıntılı bilgiler, "Sonuçlar ve değerlendirilmeleri" bölümünün süzme ile ilgili kısmında verilecektir.

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMELERİ

3.1. İNDİRGEME VE LİÇİNG

3.1.1. Odun Kömürü ile Yapılan İndirgeme(71)

Odun kömürünün MnO_2 'i indirgeme etkinliğini görebilmek ve incelenecek proses değişkenlerini saptayabilmek amacıyla yapılmış olan ön denemelerde, reaksiyon sıcaklığının, asid konsantrasyonunun, asid miktarının ve cevher tane büyüklüğünün dönüşümü olumlu bir şekilde etkileyen faktörler oldukları bulunmuştur. Ayrıca, dikkati çekmiş başka bir konu da, reaksiyon yükündeki katı/sıvı ağırlık oranı olmuştur. Reaksiyon ilerledikçe, katı/sıvı oranı artmakta ve başlangıç katı/sıvı oranı uygun seçilmediği takdirde, karıştırma işlemi giderek zorlaşmaktadır. İndirgeme sırasında, cevherde bulunan safsızlıkların bir kısmı, özellikle Fe_2O_3 , sülfat asidi ile reaksiyona girerek suda çözünen bileşikler vermektedir. Ön denemeler sonuçlarına göre, 100 meş civarında cevher tane büyüklüğü ve minimum % 70 sülfat asidi konsantrasyonu ile çalışıldığında, 1 saat'lik bir reaksiyon süresinde olumlu sayılabilecek dönüşümler elde edilebilmektedir ve karıştırma işleminin reaksiyon boyunca etkin bir şekilde sürdürülebilmesi için başlangıç katı/sıvı oranınının 0.8 civarında olması gerekmektedir. Ön denemelerden elde edilen bu bilgiler dikkate alınarak, odun kömürü ile indirgemedede, optimum proses şartlarınının saptanması için, sıcaklık, asid miktarı, asid konsantrasyonu ve cevher tane büyüklüğünün değişken olarak incelendiği bir seri deneme

yapılmıştır. Bu denemelerde, reaksiyon yüküne girecek odun kömürü miktarı, kömürdeki sabit karbon üzerinden ve $2\text{MnO}_2 + \text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ denkleminde göre hesaplanmış stokiometrik değerin % 10 fazlası olarak alınmıştır. Cevherde bulunan safsızlıkların sülfat asidi ile bir ön liçing yapılarak uzaklaştırılması üzerinde de durulmuştur.

Odun kömürü ile indirgeme deneme sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

TABLO 3- Odun Kömürü İle İndirgeme Deneme Sonuçları

DENEME NO	CEVHER TANE BÜYÜKLÜĞÜ (meş)	ASİD KONST. (%)	ASİD FAZLALIĞI (%)	SICAKLIK °C	SÜRE (dak.)	VERİM %
1	-40+100	70	20	125	210	65.0
2	-40+100	80	20	130	60	76.7
3	-100+170	80	20	125	60	76.2
4	-100+170	80	20	130	60	79.9
5	-40+100	80	0	125	30	56.8
6	-40+100	80	10	125	60	72.7
7*	-40+100	80	20	125	60	76.5

* Ön Liçing'den sonra.

H_2SO_4 ve HCl ile yapılmış olan ön liçing deneme sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.

TABLO 4- H₂SO₄ ve HCl ile Ön Liçing Deneme Sonuçları

DENEME NO	ASİD	ASİD KON. %	SÜRE (dak.)	SICAKLIK °C	ASİD FAZ- LALIĞI %	Fe EKSTRAK- SİYONU %
1	HCl	10	20	25	10	2.5
2	HCl	10	40	25	10	2.6
3	H ₂ SO ₄	20	20	25	10	2.5
4	H ₂ SO ₄	30	20	25	10	3.3
5	H ₂ SO ₄	20	20	50	10	10.2
6	H ₂ SO ₄	20	20	80	10	45.7
7	H ₂ SO ₄	30	20	80	30	52.3

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMELERİ

Tablo 3'de görülebileceği gibi; 1 no.lu deneme sonucuna göre, % 70 H₂SO₄ konsantrasyonu ile çalışıldığında, 210 dakikalık bir reaksiyon sonunda % 65'lik bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon süresini kısaltmak amacıyla asid konsantrasyonu % 80'e çıkarılmış ve 2 no.lu denemeden görüldüğü gibi, -40+100 meş tane büyüklüğü ve % 20 asid fazlası ile çalışıldığında, % 80'lik bir asid konsantrasyonu için, 60 dakikalık bir reaksiyon süresinde % 76.7'lik bir verim elde edilmiştir. -100+170 meş tane büyüklüğündeki cevher ile çalışılmış olan 3 ve 4 no.lu deneme sonuçlarına göre, % 80 asid konsantrasyonu, % 20 asid fazlası ve 60 dakikalık bir reaksiyon süresi şartlarında, 125°C deki reaksiyon sıcaklığı için verim % 76.2, 130°C deki bir reaksiyon sıcaklığı için verim % 79.9 dur. Sıcaklığın 5°C artması ile verimde % 3,7 lik bir artış olmaktadır. Tane büyüklüğünün verim üzerindeki etkisini görebilmek için 2 ve 4 no.lu denemeler karşılaştırıldığında, aynı proses şartlarında, -40+100 meş cevher durumunda verim % 76.7, -100+170 meş cevher durumunda ise verim % 79.9 dur; verimde sadece % 3.2'lik bir artış olmaktadır. Bu nedenle -40+100 meş

cevher tane büyüklüğünün yeterli olduğu kabul edilerek, daha sonraki denemeler -40+100 meş tane büyüklüğündeki cevher örnekleri ile yürütülmüştür.

Asid miktarının verim üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla yapılmış olan 5, 6 ve 7 no.lu denemelerde; stokiometrik miktarda asid ile yapılan 5 no.lu denemede ancak 30 dakika karıştırma yapılabilmiş ve % 56.8'lik bir dönüşüm elde edilmiştir. % 10 asid fazlası ile yürütülen 6 no.lu denemede % 72.7, % 20 asid fazlası ile yürütülen 7 no.lu denemede ise % 76.5'luk bir verim elde edilmiştir. 7 nolu denemede, H_2SO_4 ile ön liçing yapılmış olan cevher örneği kullanılmıştır. H_2SO_4 ile ön liçing işleminin, Fe gibi safsızlıkların bir kısmının uzaklaştırılmasına ek olarak, verime de olumlu katkıda bulunduğu, 2 ve 7 nolu denemeler karşılaştırıldığında, görülmektedir. Diğer proses şartlarının aynı olduğu bu denemelerde, asid ile ön liçing yapılmamış cevherle $130^{\circ}C$ de % 76,7 lik bir verim elde edilirken, asid ile ön liçing yapılmış cevher ile ise, $5^{\circ}C$ daha düşük bir sıcaklıkta, $125^{\circ}C$ de sadece % 0.2'lik bir fark ile, % 76.5 lik bir verim elde edilmiştir.

Asid ile ön liçing denemelerinde HCl ve H_2SO_4 olmak üzere 2 ayrı asid kullanılmıştır. Tablo 4'den görüldüğü gibi; Klorür asidi, yüksek sıcaklıkta MnO_2 ile reaksiyona girdiğinden ancak oda sıcaklığında ve düşük konsantrasyonlarda denenmiştir. 1 ve 2 no.lu deneme sonuçlarına göre, HCl ve yapılan ön liçing'de Fe ekstraksiyonu çok düşüktür. H_2SO_4 'ın, Klorür asidi gibi, MnO_2 ile reaksiyona girme sakıncası olmadığından, bu asid ile yapılan ön liçing'de daha yüksek sıcaklıklar ve asid konsantrasyonları denenmiştir. 3, 5 ve 6 no.lu deneme sonuçlarına göre, % 20 lik bir H_2SO_4 konsantrasyonu ve % 10 asid fazlası ile çalışıldığında, 20 dakika içinde, oda sıcaklığında % 2.5 olan Fe ekstraksiyonu, $50^{\circ}C$ de % 10.2 ve $80^{\circ}C$ de % 45.7 olmaktadır. % 30 asid konsantrasyonu ve % 30 asid

fazlası ile çalışıldığında ise 80°C de (Deneme 7), Fe'in % 52.3'ü liçing edilebilmektedir.

3.1.2. Odun Talaşı ile Yapılan İndirgeme

3.1.2.1. Ön Denemeler

Odun talaşının indirgen olarak etkinliğinin denendiği bu ön denemelerde, asid konsantrasyonu, asid miktarı, süre ve tane büyüklüğü için, odun kömürü ile yapılmış olan indirgeme denemelerindeki değerler kullanılmıştır. Böylece, odun kömürü ve odun talaşının indirgeme etkinliklerinin de karşılaştırılabilmesi mümkün olmuştur. Denemelerde, daha sabit ve düzenli bir reaksiyon sıcaklığı sağlamak için, ısıtma işlemi, gliserin banyosu yerine su banyosu ile yapılmıştır.

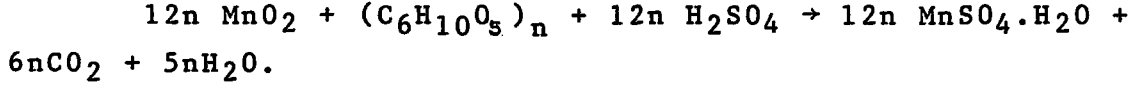
İlk denemeler, % 94.5 MnO₂ ve % 62.1 Toplam Mn içeren çok ince toz halindeki saf MnO₂ ile yürütülmüştür. Denemelerde kullanılan odun talaşı -40 meş tane büyüklüğünde ve havada kuru olarak, reaktöre MnO₂ ile karıştırılarak yüklenmiştir.

Saf MnO₂ ile yapılmış olan ön deneme sonuçları aşağıda verilmiştir:

DENEME NO	ASİD KONST. (%)	ASİD FAZLALIĞI (%)	SICAKLIK (°C)	SÜRE (SAAT)	KURU İNDİRGEN	DÖNÜŞÜM (%)
1	70	20	İzoterm 100	1	0.180g g MnO ₂	93
2	70	20	" 100	1	0.200	96.2

Denemelerde kullanılan H₂SO₄ miktarı, saf MnO₂ deki MnO₂ ve MnO'in harcayacağı stokiometrik H₂SO₄ miktarının % 20 fazlası olarak hesaplanmıştır. İndirgen miktarı ise şu şekilde saptanmıştır:

İndirgenin saf sellüloz olduğu varsayıldığında, indirgeme reaksiyonu şu şekilde yazılabilir:



Bu denkleme göre, 0.155 g saf sellüloz 1 g MnO_2 'i indirgemektedir. Odun talaşının saf sellüloz olmayıp, sellüloz yanında hemisellüloz, lignin, vaks v.b. gibi başka maddeler de içermektedir. Odun talaşının indirgeme etkinliğini daha doğru saptayabilmek için, odun talaşının sıvı fazda çözünmüş bir yükseltgene ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gibi) karşı olan indirgeme etkinliği incelenmiştir: Belirli miktar odun talaşı, H_2SO_4 'li ortamda 100°C de, geri soğutucu altında, belirli bir miktar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ile reaksiyona sokulmuş, odun talaşının tümünün reaksiyona girmesinden sonra, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'in fazlası iyodometrik olarak geri titre edilmiştir. Böylece 0.145 g kuru talaşın, 1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'i indirgediği bulunmuştur. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve MnO_2 'in yükseltgen olarak etkiye değerleri ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ için 6, MnO_2 için 2) dikkate alındığında, 0.165 g kuru talaşın 1 g saf MnO_2 'i indirgeyebileceği sonucu çıkmaktadır.

Saf MnO_2 ile yapılan 1. denemede indirgen miktarı, 0.165 g kuru talaş/g. MnO_2 değerinin yaklaşık 10 fazlası, 2. denemede ise % 20 fazlasıdır. 2. denemenin sonucundan görüleceği gibi, 100°C 'de, % 70 asid konsantrasyonunda, 1 saatlik bir reaksiyon sonunda, 0,200 g kuru talaş/g. MnO_2 miktarında odun talaşı ve % 20 asid fazlası ile çalışıldığında, % 96.2 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir.

Bu olumlu sonucun alınmasından sonra cevher ile yürütülen ön denemelere geçilmiştir. Bu denemelerde, asid konsantrasyonu % 70, asid fazlalığı % 20 olacak şekilde sabit tutulmuş, tane büyüklüğünün, indirgen miktarının ve ayrıca ısıtma şeklinin verim üzerinde olan etkileri gözlenmiştir. Denemelerde kullanılan sülfat asidi miktarı şu şekilde hesaplanmış-

tır: Öncelikle, cevherde bulunan, MnO_2 dışındaki diğer komponentlerin reaksiyon sırasında tüketecekleri asid miktarının saptanması için, cevher, MnO_2 'in indirgenmesi sırasında harcayacağı H_2SO_4 miktarına eşit bir miktarda ve % 70 konsantrasyonda olacak şekilde, $100^\circ C$ de su banyosunda 1 saat ısıtılmış, daha sonra karışım süzölmüş, süzöntü belirli bir hacime kadar tamamlanmış ve Fe, Al, Mn ve serbest H_2SO_4 miktarları analizle bulunmuştur. Sülfat asidinin, ayarlı bir alkali çözeltisi ile titrasyonu sırasında, süzöntüdeki Fe ve Al'un hidroksitler halinde çökmemesi için, EDTA çözeltisi ilave edilerek EDAT kompleksleri oluşturmaları sağlanmıştır. Al ve Fe-EDTA kompleksleri oluşumundan dolayı açığa çıkan H^+ miktarı, süzöntüdeki asid miktarını hesaplariken dikkate alınmıştır. Böylece cevherin, indirgemiş olarak, tükettiği asid miktarı, -100+140 meş cevher için 20.8 g H_2SO_4 (%100)/100 g cevher ve -40+100 meş cevher için 22.0 g H_2SO_4 (%100)/100 g cevher olarak bulunmuştur. Daha sonra, MnO_2 'in indirgenme sırasında harcadığı stokiometrik asid miktarı hesaplanarak, yukarıda bulunan değerlere ilave edilmiş, böylece cevherin harcayacağı stokiometrik asid miktarı bulunmuştur. Ön denemelerde, bu miktarın % 20 fazlası kullanılmıştır.

Ön deneme sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

TABLO 5- Cevherin Odun Talaşı ile İndirgenmesi, Ön Deneme Sonuçları

DENEY NO	TANE BÜYÜKLÜĞÜ (meş)	ASİD KONST. (%)	ASİD FAZLALIĞI (%)	İNDİRGEN MİKTARI ($\frac{g \text{ kuru indirgen}}{g MnO_2}$)	SICAKLIK ($^\circ C$)	SÜRE (SAAT)	DÖNÜŞÜM %
3	-100+140	70	20	0.225	100 $^\circ C$	1	99.0
4	-100+140	70	20	0.225	Yarı adyab. 130-50	1	97.0
5	-100+140	70	20	0.175	" 130-50	1	83.0
6	-40+100	70	20	0.225	" 130-50	1	96.2
7	-40+100	70	20	0.225	" 130-70	0.5	84.50

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMELERİ

-100+140 meş cevher ile, % 70 asid konsantrasyonu, % 20 asid fazlası ve 0.225 g kuru indirgen/g MnO₂ ile, 100°C de, 1 saatlik bir reaksiyon sonunda % 99 luk bir dönüşüm elde edilmiştir (Deneme 3). Aynı şartlarda fakat yarı adyabatik olarak yürütülen 4 no.lu denemede dönüşüm % 97 olup, sıcaklığın 10 dakika kadar 130-100°C arasında kalmasına karşın, 50 dakika kadar da 100°C altında kalması nedeniyle, verim 3 no.lu denemeye nazaran % 2 kadar düşüktür. Yarı adyabatik denemelerde, reaksiyon ısisından ve ayrıca sülfat asidinin seyrelme ısisından faydalanılabilirliğini görebilmek amacıyla yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. 5 no.lu deneme sonucuna göre, indirgen yaklaşık stokiometrik miktarda alındığında verim % 83'e düşmektedir. 4 ve 6 no.lu denemeler karşılaştırıldığında, cevher tane büyüklüğü -40+100 meş'den -100+170 meş'e değişmesiyle verim sadece % 0.8 kadar artmaktadır. 6 ve 7 no.lu deneme sonuçlarının karşılaştırılmasından görüleceği gibi, reaksiyon süresi verim üzerinde etkili olan bir parametredir.

Sonuç olarak; odun talaşı odun kömüründen daha etkin bir indirgen olup % 99 lara varan dönüşümler elde edilebilmektedir. Ayrıca, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısıdan faydalanılarak indirgemenin yarı adyabatik olarak da yürütülmesi mümkün olmaktadır.

Ön denemelerde olumlu sonuçların alınmasından sonra yapılan denemelerle reaksiyonun daha sistematik olarak incelenmesine geçilmiştir.

3.1.2.2. Denemeler

İncelenecek Proses Değişkenlerinin Saptanması

İndirgeme reaksiyonunda, verime etki edebilecek olan proses değişkenleri şunlardır:

- 1- Reaktan miktarları: Belirli miktar cevher temel alındığında asid ve indirgen miktarları,
- 2- Asid konsantrasyonu,
- 3- Sıcaklık
- 4- Reaksiyon süresi
- 5- Cevher tane büyüklüğü
- 6- İndirgen tane büyüklüğü
- 7- Karıştırma hızı
- 8- Isıtma şekli (izoterm-adyabatik)
- 9- İndirgenin katılış şekli.

Ön denemelerden elde edilen verilere dayanarak, denemelerde incelenecek olan proses değişkenleri ise şu şekilde saptanmıştır:

1- Reaktan Miktarları: H_2SO_4 miktarı, ön denemelerde sabit tutulmuştur. % 20 asid fazlası ile olumlu sonuçlar alındığından, asid miktarını fazla artırmak gereksiz olmaktadır. Ayrıca, kullanılacak H_2SO_4 miktarını sınırlayan bazı faktörler bulunmaktadır: H_2SO_4 asidinin fiyatı ve H_2SO_4 fazlasının geri kazanılmasında karşılaşılabilecek zorluklar (nötralleştirme işleminde, H_2SO_4 'ın fazlası, uygun bir nötralleştirici ile nötralleştirileceğine göre, asid miktarı arttıkça nötralleştirici tüketimi de artacaktır).

Ön deneme sonuçlarına göre, yüksek bir verim elde edebilmek için indirgenin stokiometrik miktardan daha fazla alınması gerekmektedir. Odun talaşı ucuz olduğundan (örneğin H_2SO_4 'e nazaran) mümkün merteye fazla odun talaşı kullanarak verimin yüksek olması sağlanabilir: Kullanılacak optimum miktar daha ayrıntılı denemelerle saptanacaktır.

2- Asid Konsantrasyonu: Ön denemelerde asid konsantrasyonu % 70 olarak sabit tutulmuştur. % 70 asid konsantrasyonu ile yüksek bir verim elde edilebildiğine göre, verim üze-

rindeki etkisini görebilmek açısından, daha düşük asid konsantrasyonu ile de denemeler yapmak yararlı olacaktır. Ayrıca, asid konsantrasyonunun düşürülmesi, ortamdaki sıvı miktarının artması nedeniyle, katı/sıvı oranı üzerinde de olumlu bir etkide bulunacaktır.

3- Sıcaklık: Ön denemelerin sonuçlarına göre, 100°C lık bir reaksiyon sıcaklığı yeterli olmaktadır. Bu durum, H₂SO₄'in yüksek sıcaklıklardaki aşındırıcı etkisinin önlenmesi açısından olumludur. Yarı adyabatik denemelerde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyonda açığa çıkan toplam ısı ile reaksiyon hızının (yani ısının yayılma hızının) ve ayrıca reaktörden uzaklaşan ısının bir fonksiyonu olduğundan, iyi bir yalıtım ve reaktanların uygun bir şekilde katılmasıyla reaksiyon hızı denetlenerek sıcaklığın 100°C nin çok üstüne çıkması ve 100°C nin çok altına düşmemesi sağlanabilir.

4- Reaksiyon Süresi: Ön deneme sonuçlarına göre, 1 saatlik bir reaksiyon süresi yeterli olmaktadır. Yarı adyabatik denemelerde 30 dakikalık bir reaksiyon süresinde verim düşük olmuştur. Dolayısıyla, optimum reaksiyon süresi bu iki sınır arasında saptanacaktır.

5- Cevher Tane Büyüklüğü: Pirolüziit cevherinin -60 meş altına öğütülmesi durumunda öğütme masraflarının önemli derecede arttığı bilinmektedir(33). Ön deneme sonuçlarına göre, -40+100 meş cevher ile oldukça iyi verimler elde edilebilmektedir. Endüstriyel bir üretimde, cevher tane büyüklüğünün üst sınırı ve tane büyüklüğü dağılımı önemli olduğundan, tane büyüklüğünün verim üzerindeki etkisinin daha geniş kapsamlı olarak incelenmesi, bu konuların açıklığa kavuşturabilmesi açısından faydalı olacaktır.

6- Odun Talaşı Tane Büyüklüğü: Odun talaşı toz halde temin edildiğinden öğütme işlemine gerek yoktur. Ön deneme-

lerde -40 meş tane büyüklüğünde indirgen kullanılmış ve yüksek verimler elde edilmiştir. Dolayısıyla daha ince taneli bir indirgen ile çalışmaya gerek yoktur.

7- Karıştırma Hızı: Heterogen reaksiyonlarda, fazların birbiriyle iyi temas edebilmeleri için etkin bir karıştırma gereklidir. Ön denemelerde, reaksiyon karışımının katı/sıvı oranının d-şürülmesiyle karıştırmanın daha kolay ve etkin olduğu görülmüştür. Düşük bir katı/sıvı oranını sağlamanın bir yolu ortamdaki sıvı miktarını arttırmaktır. Sıvı olarak, Sülfat asidi miktarının arttırılmasının sakıncalarından yukarıda bahsedilmiştir. Su miktarının artırılması ise asid konsantrasyonunu düşürecektir. Asid konsantrasyonunun alt sınırını, elde edilecek olan verim belirleyecektir. Katı/sıvı oranının düşürülmesinin diğer bir yolu da, indirgenin kısımlar halinde katılmasıyla katı miktarını düşük tutmaktır.

8- Isıtma şekli: Denemelerde reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması, diğer proses değişkenlerinin verimin üzerindeki etkilerini açık olarak görebilmek açısından önemlidir. Üretim açısından ise, indirgemenin adyabatik olarak yürütülebilmesi, sağlayacağı ısı tasarrufu yönünden, önem kazanmaktadır. Yarı adyabatik olarak yürütülen ön denemelerde, oldukça iyi bir verim elde edildiğinden, indirgemenin tam adyabatik olarak denenmesi yararlı olacaktır.

9- İndirgenin Katılış Şekli: Ön denemelerde indirgen cevher ile birlikte karıştırılarak yüklenmiştir. Gerek katı/sıvı oranının düşük olmasında sağlayacağı yarar, gerekse adyabatik denemelerde reaksiyon hızı dolayısıyla reaksiyon sıcaklığının kontrolunda sağlayacağı kolaylık dikkate alınarak, indirgenin kısımlar halinde yüklenmesinin de denenmesi faydalı olacaktır.

3.1.2.2.1. İzoterm Denemeler

Bu denemelerde, reaktör su banyosu ile ısıtılarak, reaksiyon sıcaklığı sabit tutulmuştur. Ayrıca, karıştırma hızının (300 rpm), indirgen tane büyüklüğünün (-40 meş) sabit tutulduğu bu denemelerde, cevher tane büyüklüğü, indirgenin katılış şekli, süre, asid konsantrasyonu, asid miktarı ve indirgen miktarı olmak üzere 6 ayrı parametrenin verim üzerine olan etkisi incelenmiştir. Deneme sonuçları toplu olarak Tablo 6'da verilmiştir.

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMELERİ

Cevher Tane Büyüklüğünün Değişken Olarak İncelendiği Denemeler

Bu denemeler, indirgenin kısımlar halinde katılması ve indirgenin cevher ile birlikte katılması şeklinde 2 ayrı metodla gerçekleştirilmiştir. -100+140, -60+100 ve -40+60 meş olmak üzere 3 ayrı tane büyüklüğü ile çalışılmış ve ayrıca asid fazlalığı % 20 ve % 25 olmak üzere 2 ayrı değerde incelenmiştir.

İndirgenin kısımlar halinde katılması ile yürütülen denemeler sonuçlarına göre;

8, 9 ve 10 no.lu denemeler karşılaştırıldığında; tane büyüklüğü azaldıkça verim artmaktadır. % 25 asid fazlalığı için, -40+60 meş tane büyüklüğü ile -100+140 meş tane büyüklüğü arasındaki verim farkı % 1,3 kadardır. % 20 asid fazlalığı durumunda, -40+60 meş ve -60+100 meş tane büyüklükleri için olan verimlerin farkı % 0,6 kadardır (Deneme 16 ve 17). Ayrıca, asid fazlalığı % 25 den % 20'ye düşürüldüğü zaman, -60+100 meş cevher için verim farkı sadece % 0,8 (Deneme 9 ve 16), -40+60 meş için sadece % 0,3 (Deneme 10 ve 17) kadardır.

TABLO 6- 100°C de, odun talaşı ile yapılan, izoterm indirgeme denemeler sonuçları,

a: İndirgenin kısımlar halinde katılması, b: İndirgenin cevher ile birlikte katılması

Deney No	$\frac{\text{g kuru indirgen.}}{\text{g MnO}_2}$	Asid fazlası (%)	Asid konst. (%)	Tane Büyüklüğü (meş)	Süre(dak)	İndirgenin katılış şekli	İçing verimi (%)
8	0.225	25	70	-100+140	60	a	99.60
9	0.225	25	70	-60+100	60	a	99.40
10	0.225	25	70	-40 + 60	60	a	98.30
11	0.225	25	70	-100+140.	60	b	99.60
12	0.225	25	70	-60+100	60	b	98.20
13	0.225	25	70	-40 + 60	60	b	93.90
14	0.225	20	70	-100+140	60	b	95.30
15	0.225	20	70	-100+140	60	a	99.00
16	0.225	20	70	-60+100	60	a	98.60
17	0.225	20	70	-40 + 60	60	a	98.00
18	0.225	5	70	-40+100	60	a	81.10
19	0.225	15	70	-40+100	60	a	90.10
20	0.160	20	70	-40+100	60	a	82.40
21	0.175	20	70	-40+100	60	a	93.90
22	0.190	20	70	-40+100	60	a	96.10
23	0.205	20	70	-40+100	60	a	98.10
24	0.225	20	70	-40+100	60	a	98.60
25	0.245	20	70	-40+100	60	a	98.65
26	0.225	20	65	-40+100	60	a	90.40
27	0.225	20	70	-40+100	30	a	93.20

Cevher ve indirgenin birlikte katılması ile yürütülen denemeler sonuçlarına göre ise;

11, 12 ve 13 no.lu denemelere göre, tane büyüklüğünün azalması ile verim artmaktadır. -40+60 meş tane büyüklüğü için olan verim, -60+100 meş tane büyüklüğü için olan verimden % 5.7 kadar azdır. Ayrıca, -100+140 meş tane büyüklüğü durumunda, asid fazlalığı % 25'den % 20'ye düştüğünde verim % 4.3 kadar azalmaktadır (Deneme 11 ve 14).

Her iki çalışma şekli ile yürütülmüş olan denemeler karşılaştırıldığında ise şu sonuçlar çıkmaktadır:

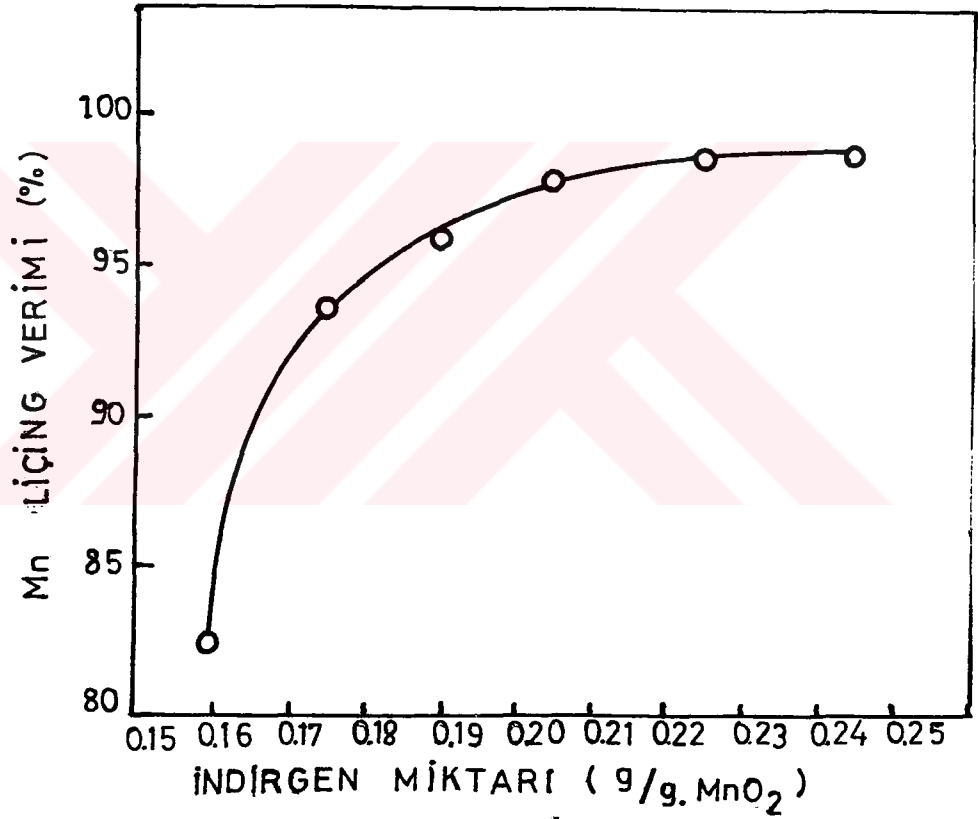
-100+140 meş tane büyüklüğü durumunda, % 25 asid fazlası ile çalışıldığında, her iki çalışma şekli için verimler aynı iken (Deneme 8 ve 11), -40+60 meş durumunda verim farkı % 4.4 kadar olup (Deneme 10 ve 13), bu fark indirgenin kısımlar halinde yüklendiği deneme (Deneme 10) lehindedir.

Özet olarak, % 25 asid fazlalığı ve % 20 asid fazlalığı ile ilgili verimlerin arasındaki farkın çok az olması nedeniyle, asid fazlalığının en çok % 20 olması yeterlidir. İndirgenin kısımlar halinde katılması, özellikle -40+60 meş tane büyüklüğü için, daha uygun olmaktadır. İndirgenin kısımlar halinde katılması halinde, değişik tane büyüklükleri için elde edilmiş verimler çok az farklı olmaktadır. Cevher tane büyüklüğünün üst sınırı olarak -40 meş alınabilir ve ayrıca cevherin -100 meş'in altına öğütülmesine gerek yoktur.

Bu sonuçlardan yararlanılarak, optimum indirgen ve asid miktarlarının ve asid konsantrasyonunun saptanması için daha sonra yapılmış olan denemelerde, cevher tane büyüklüğü -40+100 meş olarak sabit tutulmuş ve indirgen madde kısımlar halinde katılmıştır.

Optimum İndirgen Miktarının Saptanması İle İlgili Denemeler

Asid fazlalığının % 20, asid konsantrasyonunun % 70, sürenin 1 saat olarak sabit tutulduğu bu denemelerde (Deneme 20-25), indirgen miktarı (kuru olarak) 0.165 g/g MnO_2 , 0.175, 0.190, 0.205, 0.225 ve 0.245 olmak üzere 6 ayrı değerde değistirilerek incelenmiştir. Sonuçlar ayrıca Şekil 3'de gösterilmiştir.



ŞEKİL 3- İndirgen miktarının reaksiyon verimi üzerine olan etkisi.

Görüldüğü gibi, indirgen miktarının artması ile dönüşüm artmaktadır. 0.160 g kuru indirgen/g MnO_2 için verim % 82.4 iken, 0.225 g kuru indirgen/g MnO_2 için verim % 98.60 dır. İndirgen miktarının, 1 g MnO_2 başına, 0.225 g'dan 0.245

g'a artması ile (% 8 artış) verim sadece % 0.05 kadar artmaktadır. Dolayısıyla, 0.225 g kuru indirgen/2 MnO₂ indirgen miktarı optimum bir değer olmaktadır.

Daha sonraki denemelerde, indirgen miktarı olarak 0.225 g/g MnO₂ değeri kullanılmıştır.

Optimum Asid Miktarınının Saptanması ile İlgili Denemeler

Bu denemelerde (Deneme No 18, 19, 24) incelenmiş olan asid miktarı, stokiometrik miktarın % 5, % 10 ve % 20 fazlasıdır. (% 5 asid fazlası için başlangıç katı/sıvı oranı 0.9, % 20 asid fazlası için 0.78 dir). Denemelerin sonuçlarına göre, asid miktarınının dönüşüm üzerine olan etkisi oldukça fazladır; % 5 asid fazlası için verim % 81.10 iken, asid fazlası % 15'e çıkarılınca, verim % 11 kadar artmaktadır. Asid fazlası % 15'den % 20'ye artırıldığında ise verimde % 8.5 luk bir artış olmaktadır.

Sonuç olarak, % 20 asid fazlasının optimum bir değer olduğu görülmektedir. Ayrıca, % 20 asid fazlası, katı/sıvı oranı açısından da uygun bir değer olmaktadır.

Optimum Asid Konsantrasyonunun Saptanması ile İlgili Denemeler

24 ve 26 no.lu denemeler karşılaştırıldığında; asid konsantrasyonunun % 70'den % 65'e düşürülmesi ile verimde % 8.2 kadar bir azalma olmaktadır. Dolayısıyla asid konsantrasyonunun % 70'in altına düşmemesi gerektiği ortaya çıkmaktadır. % 70 asid konsantrasyonu ile oldukça tatmin edici bir dönüşüm sağlandığından, katı/sıvı oranına yapacağı olumsuz etki de gözönüne alınarak daha yüksek bir asid konsantrasyonu ile çalışılmasına gerek görülmemiştir.

Reaksiyon Süresi İle İlgili Denemeler

1 saatlik bir süre sonunda % 98.6 lık bir verim elde edildikten sonra (Deneme 24), aynı proses şartlarında, 1/2 saatlik bir reaksiyon süresi denenmiştir. Bu denemede (Deneme No.27) % 93.20 lik bir verim elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, reaksiyonun büyük bir kısmı ilk yarım saatte gerçekleşmektedir. Reaksiyon süresinin daha geniş kapsamlı bir şekilde incelenmesi, yarı adyabatik ve tam adyabatik denemelerde gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.2.2. Adyabatik Denemeler

Yarı Adyabatik ve tam adyabatik denemelerle ilgili sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.

TABLO 7- Yarı ve Tam Adyabatik İndirgeme Deneme Sonuçları

İndirgen Miktarı: 0.225 g/g MnO₂ Asid Fazlası: % 20
Asid Konsantrasyonu: % 70 Cevher Tane Büyüklüğü(Meş): -40+100

DENEME NO	SICAKLIK. (°C)	SÜRE(DAK.)	Mn LIÇING VERİMİ %
28	130-70 Yarı ady.	60	99.60
29	130-80 Yarı ady.	45	98.50
30	125-95 Tam ady.	60	99.10
31	125-95 Tam ady.	50	98.81
32	125-100 Tam ady.	40	98.30
33	125-100 Tam ady.	30	96.86

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMELERİ

Daha önce yapılmış olan izoterm denemelerde saptanmış olan optimum indirgen miktarı, asid miktarı, asid konsant-

rasyonu, cevher tane büyüklüğü değerleri ile çalışılarak gerçekleştirilmiş olan yarı adyabatik denemelere göre (Deneme No 28 ve 29), 45 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda verimin % 98.50, 60 dakikalık reaksiyon sonunda ise % 99.6 olmaktadır. Görüldüğü gibi aynı şartlarda, fakat 100°C de yürütülen izo-term denemede 1 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda verim % 98.60 dır ve yarı adyabatik deneme lehine olmak üzere verim % 1 kadar farklıdır. Bu farkın nedeni, yarı adyabatik denemelerde, reaksiyon başlarında, sıcaklığın 130°C ye kadar çıkmasıdır, yarı adyabatik denemelerde, sıcaklık 30 dakika kadar 130-100°C arasında kalmakta ve 60 dakika sonunda sıcaklık 70°C ye kadar inmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 70°C ye kadar düşmesinin nedeni, çeşitli şekillerde olan ısı kayıplarıdır.

İndirgeme reaksiyonu sırasında açığa çıkan ısının (ayrıntılı olarak, "Proses ile ilgili tasarım" bölümünün ısı denkliği kısmında hesaplanmıştır) kaybolmasına yol açan nedenler şu şekilde sıralanabilir:

- 1- Reaksiyon sırasında buharlaşan su buharının ısısının geri soğutucuda soğutma suyuna aktarımı,
- 2- Reaktör donanımının reaksiyon sıcaklığına kadar ısınması,
- 3- Reaktörden çevreye olan ısı kaybı.

Düşünülmüş olan reaktör düzenğinde (normal basınçta geri soğutucu altında çalışma) bu ısı kayıplarından denetlenebilir ve azaltılabilir olanı sadece reaktörden çevreye olan ısı kaybıdır. Bu nedenle, reaktörün çok iyi yalıtılması gerekmektedir. İndirgeme reaksiyonunun tam adyabatik olarak yürütülebilmesi için, ısı kayıplarının azaltılmasına yönelik olan bu yalıtma işlemine ek olarak, uygulanabilecek diğer bir yol da, reaktöre yüklenecek olan reaktan miktarını arttırmaktır. Böylece reaktör miktarı ile orantılı olarak reaksiyonda

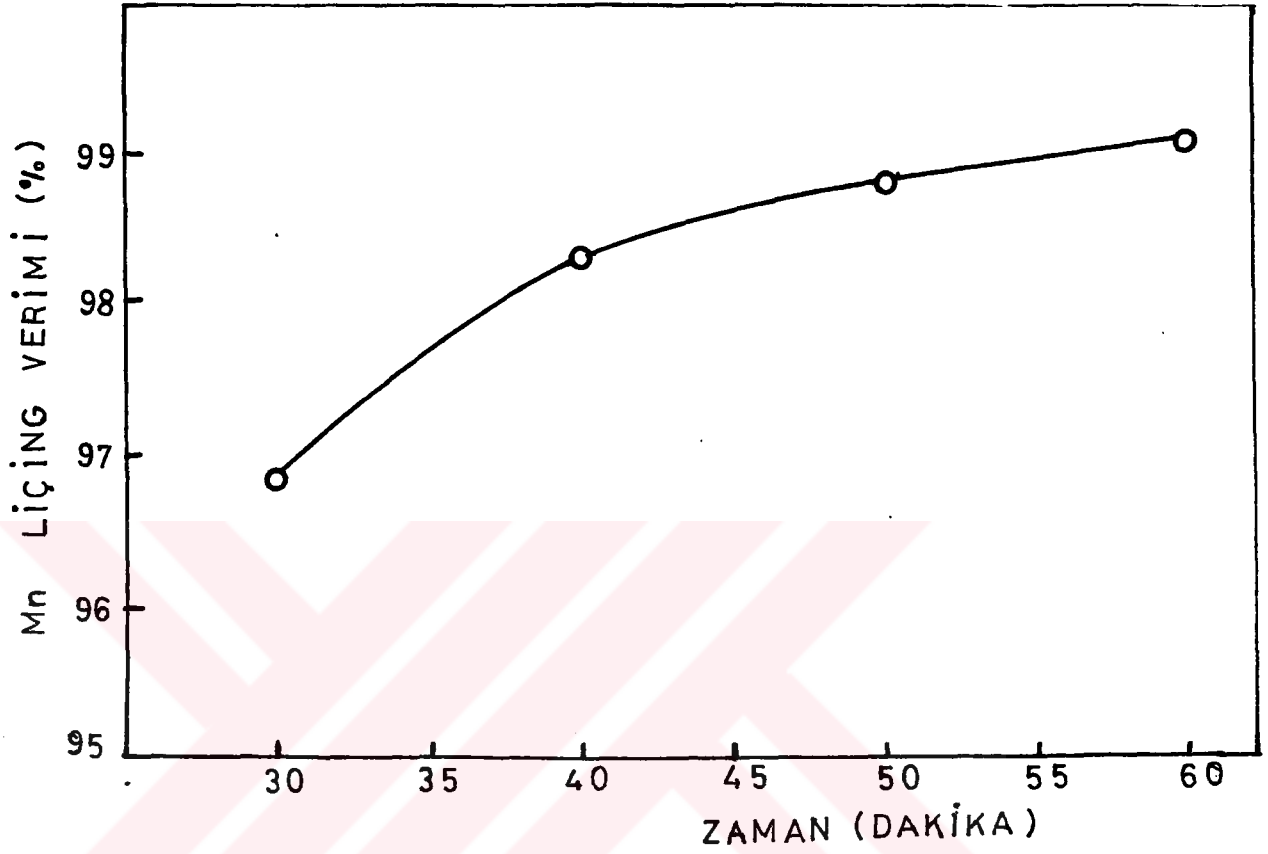
açığa çıkan ısı da artacak ve gerek reaktör donanımının ısınması için gerekli ısı gerekse çevreye transfer olan ısı daha kolaylıkla karşılanabilecektir. Sonuç olarak, reaksiyonun tam adyabatik olarak yürüebilmesi için alınacak önlemler aşağıdaki şekilde saptanmıştır.

1- İyi bir yalıtım, 2- Belirli bir büyüklükteki reaktör düzeneği için uygun miktarda reaktanın kullanılması. Bu amaçla, denemelerin yürütüldüğü reaktör çok iyi bir şekilde yalıtılmış ve reaktöre yüklenecek cevher miktarı, izoterm ve yarı adyabatik denemelerde kullanılan 100 g yerine 200 g olarak alınmıştır. Bu şekilde tam adyabatik olarak gerçekleştirilmiş olan, 30-34 nolu denemelerde, indirgen, asid miktarı, asid konsantrasyonu olarak daha önceki izoterm denemelerde saptanmış olan değerler kullanılmış, indirgen madde kısımlar halinde 15 dakika içinde katılmıştır. Bu denemelerin amacı optimum reaksiyon süresinin saptanması olup sonuçlar ayrıca Şekil 4'-de gösterilmiştir.

Bu denemelerde erişilen maksimum sıcaklık 125°C olup, reaksiyon sonunda sıcaklık 95°C dir. 30 dakikalık bir reaksiyon süresinde verim % 96.86 dır. 50 dakikalık bir reaksiyon süresinde ise verim % 98.81 olup, reaksiyon süresi 10 dakika daha uzatıldığında verim sadece % 0.3 kadar artmaktadır. (Deneme 30). Dolayısıyla, 50 dakikalık bir reaksiyon süresi optimum bir süre olarak kabul edilmiştir.

Özet olarak, yapılmış olan bu denemeler sonucunda saptanmış olan optimum proses şartları şu şekildedir:

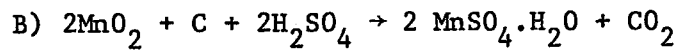
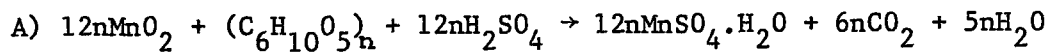
- Başlangıç asid konsantrasyonu: % 70
- Asid miktarı: Stokiometrik miktarın % 20 fazlası
- İndirgen miktarı: 0.225 g kuru talaş/g. MnO_2
- Reaksiyon süresi: 50 dakika.



ŞEKİL 4- Tam Adyabatik denemelerde, reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi.

3.1.3. İndirgeme Reaksiyonlarının Yürüyüş Şekilleri Konusunda Düşünceler

MnO_2 'in odun talaşı ve odun kömürü ile olan indirgeme reaksiyonları için aşağıdaki stokiometrik denklemler yazılmıştır:



Bu denklemler sadece reaksiyon stokiometresini göstermekte olup, reaksiyonların yürüyüş şekilleri (mekanizmaları) konusunda bir bilgi vermemektedirler. Sıvı bir ortamda iki katı fazın (MnO_2 ve indirgen) reaksiyona girmesi kinetik açıdan çok zor olup, reaksiyonların suda çözülmüş olan komponentler arasında veya suda çözülmüş olan bir indirgen ile MnO_2 tanecekleri arasında yürüdükleri düşünülebilir.

Yukarıda yazılmış olan A ve B reaksiyonlarında rol alabilecek bir yükseltgen olarak, asidli ortamda

C) $MnO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{4+} + 2H_2O$ denge reaksiyonuna göre oluşan Mn^{4+} iyonu düşünülebilir. Bu reaksiyon için, aşağıda verilmiş olan termodinamik verilerden faydalanılarak(85), H^0 , G^0 ve K denge sabiti hesaplanmıştır:

Madde	ΔH^0_f Kcal/gmol	ΔG^0_f Kcal/gmol
MnO_2	-124,4	-111.2
Mn^{4+}	+ 32.0	+ 18.0
H_2O	- 68.3	- 56.7

$$\Delta G^0 = +15,62 \text{ Kcal}, \quad \Delta H^0 = + 15,65 \text{ Kcal}$$
$$K_{298^0K} = 3,46 \cdot 10^{-12}, \quad K_{373^0K} = 6,54 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{[Mn^{4+}]}{[H^+]^4} = K \text{ denkleminde hareket edilerek, } 25^0C \text{ ve } 100^0C \text{ de,}$$

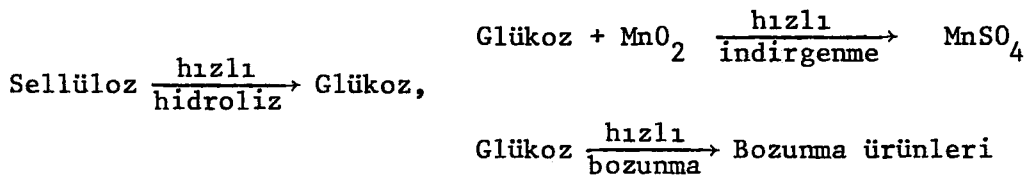
5 normal ve 23 normal (% 70 H_2SO_4) sülfat asidi çözeltilerinde Mn^{4+} denge konsantrasyonu hesaplanmıştır: 25^0C de, 5N 25^0C de, 5N H_2SO_4 de Mn^{4+} denge konsantrasyonu $10^{-7,4}$ iyong/l, 100^0C de 5N H_2SO_4 de Mn^{4+} denge konsantrasyonu $10^{-5,2}$ iyong/l.

23 normal sülfat asidinde ise 1.8×10^{-4} iyong/l'dir. Görüldüğü gibi, indirgeme reaksiyonu şartlarında (100^0C , % 70 H_2SO_4 konsantrasyonu) Mn^{4+} denge konsantrasyonu çok dü-

şüktür. Dolayısıyla, kinetik açıdan hızlı sayılabilen indirgeme reaksiyonlarında rol alan, suda çözülmüş başka maddelerin düşünülmesi gerekmektedir.

Odun talaşı ile yapılan indirgemedede, suda çözünen ve indirgenen olan bir madde olarak, odun sellülozunun seyreltik veya derişik mineral asidlerle olan hidrolizi sonucu oluşan Glüköz düşünelabilir: (Odun talaşı, 100°C de, seyreltik asidlerle muamele edildiğinde, sellüloz çok az etkilenirken, diğger bir odun bileşkeni olan hemisellüloz hızla hidrolizlenmekte, lignin ise suda çözünen bileşiklere dönüşmektedir. Sellülozun seyreltik asidlerle hidrolizlenebilmesi için 175°C gibi daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Örneğin, 95°C de, 4 saatte, % 2 lik sülfat asidinde sellülozun % 19.3 ü hidrolizlenirken, 175°C de, 15 dakikada, % 2.5 luk sülfat asidinde sellülozun % 45.5'i glukoza dönüşmektedir. Derişik asidlerle olan hidrolizde ise, soğukta, sellüloz önce çözünmekte ve sonra, suda çözünen oligosakkaritlere ve Glüköz polimerlerine dönüşmektedir. Daha sonra asid seyreltilip ısıtılırsa hidroliz glüköz'a kadar gitmektedir. Hidroliz derişik asidle ve sıcakta yapılırsa, oluşan Glüköz, hızlı bir şekilde, humik asid tipinde siyah jelatinimsi maddelere bozunmaktadır(72)). Glüköz molekülleri önce, MnO₂ tanecikleri üzerindeki aktif noktalarda adsorplanmakta ve daha sonra reaksiyona girmektedirler (MnO₂ nin suda çözülmüş FeSO₄ veya SO₂ ile olan indirgenme reaksiyonu da aynı mekanizmaya göre yürümektedir(10,73)).

Bu düşüncelere göre, MnO₂ nin odun talaşı ile olan indirgenmesi sırasında oluşan reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:



Bu mekanizmaya göre, odun talaşı ile yapılan indirgeme denemelerinde elde edilen sonuçlar şu şekilde yorumlanabilir; Asid konsantrasyonuna düşmesi ile verimin düşmesinin nedeni, sellülozun hidroliz hızının düşmesi ve dolayısıyla, belirli bir reaksiyon süresinde, daha az indirgenin (Glukoz) oluşmasıdır. Sülfat asidi miktarının artmasıyla, reaksiyon boyunca asid konsantrasyonu daha yavaş düştüğünden, verim de artmaktadır. Diğer taraftan, hidroliz sonucu oluşan Glüközün bir kısmı, özellikle sıcakta ve % 70 lik H_2SO_4 'de bozduğundan, indirgeme reaksiyonunun tamamlanabilmesi için odun talaşının stokiometrik miktardan fazla alınması gerekmektedir. Diğer taraftan, Glüköz'un MnO_2 'i indirgeme reaksiyonu, bir adsorpsiyon ile birlikte yürüdüğüne göre, Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak, en basit şekliyle indirgeme hızı için

$$r_{ind} = \frac{K_1 C}{1 + K_2 C} \text{ yazılabilir. Glüközün bozunma reaksiyonu}$$

1. mertebeden olduğuna göre(72), bozunma hızı $R_{boz} = K_3 C$ denklemi ile gösterilebilir. Bu denklemlerde, "C", Glüköz konsantrasyonunu göstermektedir. Bu iki denklem birbirine bölünürse

$$\frac{r_{boz}}{r_{ind}} = \frac{k_3}{k_1} (1 + k_2 C) \text{ elde edilir.}$$

Bu denkleme göre, C (Glüköz konsantrasyonu) arttıkça $\frac{r_{boz}}{r_{ind}}$ artmaktadır. Dolayısıyla, odun talaşı ile MnO_2 'in indirgenmesi sırasında, odun talaşının kısımlar halinde yüklenmesi ile, her an için, ortamdaki glüköz konsantrasyonu düşük tutulursa, indirgeme hızı bozunma hızından daha az etkileneceğinden, Glüköz'un daha fazla kısmı indirgeme reaksiyonuna katılacak ve verim daha yüksek olacaktır. Böylece, odun talaşının kısımlar halinde yüklenmesi suretiyle elde edilen verimin, odun talaşının topluca yüklenmesi halinde elde edilen verimden daha yüksek olması bu şekilde açıklanabilir. Odun kömürü ile yapılan indirgemedede ise, suda çözünen ve indirgen olan bir madde olarak, odun kömürünün özellikle derişik sülfat asidi ile reaksiyonu sonucu oluşan SO_2 düşünülebilir.

3.2. NÖTRALLEŞTİRME

İndirgeme-Liçing adımında, MnO_2 indirgenerek $MnSO_4$ 'a dönüşürken, cevherde bulunan, başta Fe, Al olmak üzere, bazı safsızlıklar da çözünerek çözeltiliye geçmektedir (İndirgeme - Liçing sırasında cevherdeki Fe'in % 95'i, Al'un ise % 33'ü çözeltiliye geçmektedir). Cevherde bulunan silikatlar çözünmeden kalırken, $CaCO_3$ $CaSO_4$ 'e dönüşmektedir. Ayrıca çözeltide bir miktar fazlası alınmış olan H_2SO_4 'ün reaksiyona girmemiş olan kısmı da bulunmaktadır. En az teknik saflıktaki $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin elde edilebilmesi için bu safsızlıkların uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Gerek H_2SO_4 'in nötralleştirilmesi, gerekse Fe ve Al'un uzaklaştırılması için, daha önceden ayrıntılı olarak bahsedildiği gibi, MnO ve $MnCO_3$ 'ün ayrıca üretilmelerinin gerekmesi, NH_3 'ün pahalı olması yanında, $(NH_4)_2 SO_4$ gibi suda çözünen bir safsızlık oluşturması, kireç sütünün kekte fazla miktarda manganın kalmasına neden olması gibi sakıncaları nedeniyle nötralleştirici olarak $CaCO_3$ seçilmiştir. Denemelerde, daha ince taneli (reaksiyona daha kolay girebilmeleri yönünden) ve daha saf olması nedeniyle, çöktürülmüş $CaCO_3$ kullanılmıştır.

$CaCO_3$ ile nötralizasyon denemelerinde karşılaşılan önemli bir sorun, nötralleştirme sırasında oluşan köpüklerin geç sönmesi olmuştur. Bunun nedenini bulmak amacıyla bazı denemeler yapılmıştır: % 6'lık H_2SO_4 çözeltisi (nötralleştirilen çözeltinin asid konsantrasyonu ile eşdeğer olan), $60^\circ C$ de, hızlı bir şekilde karıştırılarak (400 rpm), $CaCO_3$ süspansiyonu ile nötralleştirildiğinde, nötralleştirmenin, başlarda, hızlı olduğu ve köpüklerin çok çabuk söndüğü görüldü. Ortamda katı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) miktarı arttıkça, köpükler göreceli olarak, daha uzun bir sürede söndüler. Nötralleştirme'den önce süzülerek katı kısımlarından kurtarılmış olan bir ürün çö-

zelti aynı şartlarda nötralleştirildiğinde ise, reaksiyon başlarında hızla sönen köpüklerin, Fe ve Al hidroksidler çökmeğe başladıktan sonra, daha uzun bir süre kaldıkları görüldü. Böylece köpürme nedeninin, nötralleştirme sırasında oluşan fazla miktarda katı kısımlardan ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fe ve Al hidroksidler) ileri geldiği saptandı. Bu durumda köpürme sorununu çözebilmek için, ya çamurdaki katı miktarının azaltılması yani daha seyreltik çözeltilerle çalışılması gerekecektir (bu durumda seyreltik bir MnSO_4 çözeltisi elde edilecektir) ya da MnCO_3 , NH_3 gibi nötralleştirmede bir katı madde ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşturmayan veya bir gaz çıkışına neden olmayan (kireç sütü) bir nötralleştirici kullanmak gerekecektir. Bu nötralleştiricilerin dezavantajlarından ise daha önce bahsedilmiştir. Diğer taraftan, köpürme endüstride karşılaşılan bir problem olup, köpük gidermeyi sağlayan birçok yöntemler mevcuttur(64):

- a) Silikonlar gibi, köpük söndürücü maddelerin kullanılması (bu durumda ek bir maddenin kullanılması söz konusu olacak ve ayrıca MnSO_4 çözeltisi de kirlenecektir).
- b) Termik, Mekaniksel, Elektriksel yollarla köpük söndürülmesi.

Denemelerde ise, karıştırıcı hızının artırılması ile köpüklerin daha hızlı söndüğü görülmüştür. Bu nedenle, 400 rpm'lik bir karıştırma hızı kullanılmıştır. Ayrıca, nötralizasyon kabına, karşılıklı olarak engel levhalarının (baffles) konulması düşünülmüş ve bu önlemin köpüklerin hızla sönmesinde oldukça yararlı olduğu görülmüştür.

Nötralleştirme denemeleri, önce indirgeme-Liçing adımı-ndan elde edilen süspansiyonun süzülmesinden oluşan süzüntüler ile yürütülmüş, dahasonra, süzme ile ilgili kısımda ayrıntılı olarak konu edileceği gibi, liçing adımından elde

edilen süspansiyonun süzülmeden doğrudan nötralleştirilmesinin daha uygun olacağı görülerek denemelere bu şekilde devam edilmiştir.

Nötralleştirme denemelerinde öncelikle, gerekli CaCO_3 miktarının saptanması üzerinde durulmuştur. Çözeltide bulunan H_2SO_4 , Fe^{3+} ve Al^{3+} miktarlarından hareket ederek stokiometrik denklemlere göre, hesap edilmiş olan teorik CaCO_3 miktarı ile denemelerde tüketilen CaCO_3 miktarının uyuşmakta olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, nötralizasyon sonu pH'sının, kekte tutulan Mn miktarı üzerinde bir etkisinin olup olamayacağını göstermek amacıyla da bazı denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde kekler bol miktarda su ile yıkanarak MnSO_4 'ın tümünün alınması sağlanmıştır. Fe ve Al hidroksitlerinin pH 2.5'dan itibaren çökmeğe başladıkları ve pH 5.5-6 da kantitatif olarak ayrıldıkları dikkate alınarak, son pH değerleri olarak 5.9, 5.1 ve 4.8 seçilmiştir. Bu denemelerde tüketilen CaCO_3 miktarlarının pH 5.1 ve 4.8 için çok az farklı olduğu, pH 5.9 için ise stokiometrik miktardan daha fazla CaCO_3 gerektiği görülmüştür. Deneme sonuçları şöyledir:

<u>pH</u>	<u>Kekte Tutulan Mn (%)</u>
5.9	8.0
5.1	5.0
4.8	3.5

Sonuçlardan görüldüğü gibi önemli miktarda Mn kekte kalmaktadır. pH 4.8'de ise bu miktar sadece % 3.5 kadardır; (bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir: Düşük pH'larda CaCO_3 hızla reaksiyona girmektedir, fakat pH yükseldikçe CaCO_3 'ın çözünme hızı düşmekte ve yüksek pH'lı lokal bölgeler oluşmaktadır. Daha evvelden de söz konusu edildiği gibi, bu bölgelerde Mn(OH)_2 çökmekte ve hızla MnOOH 'a yükseltgenmektedir).

Bu sonuçlara göre, kekte daha az Mangan tutulması, Fe

ve Al'un ise hemen hemen kantitatif çökmüş olması nedeniyle nötralleştirmenin pH yaklaşık 4.8 iken sona erdirilmesi yeterli olmaktadır.

3.3. SÜZME

3.3.1. İndirgeme ve Liçing Adımında Oluşan Süspansiyonların Süzülmesi

Bu süzme denemeleri düşük süzme debileri ile sonuçlanmıştır. Süzme hızını arttırmak için süzme yardımcısı olarak Kieselguhr kullanılmıştır. Endüstride, süzme yardımcılarında 2 şekilde faydalanılmaktadır(64):

1- Ön örtü olarak (Precoat): 1 cm² süzme yüzeyi için 50 mg Kieselguhr yeterli olmaktadır.

2- "Body-feed" olarak: Süzme yardımcısı bu şekilde kullanıldığı takdirde, süzülecek süspansiyondaki katı miktarının en az % 40'ı kadar süzme yardımcısının kullanılması gerekmektedir. Denemelerde, süzme yardımcısı olarak, Kieselguhr'dan her iki şekilde de faydalanılmıştır. Deneme sonuçları aşağıda verilmiştir.

<u>Süzme Sıcaklığı °C</u>	<u>Ön Örtü (mg/cm²)</u>	<u>Body-feed (%)</u>	<u>Kek Kalınlığı (mm)</u>	<u>Ortalama Debi l/m², Saat</u>
25	50	40	5	28.0
25	50	80	9	48.3
55 - 60	50	40	5	36.0

Sonuçlardan görüldüğü gibi, süzme yardımcısının ve sıcaklığının süzme debisi üzerindeki olumlu etkilerine rağmen, süzme debileri oldukça düşüktür.

3.3.2. Liçing Adımından Elde Edilen Süzüntünün Nötralleştirilme İşleminde Sonra Süzülmesi

Süzülerek katı kısımlarından ayrılmış olan $MnSO_4$ çözeltisinin, nötralleştirme kısmında, ayrıntılı olarak bahsedildiği gibi, $CaCO_3$ süspansiyonu ile nötralleştirilmesinden sonra oluşan süspansiyon, 50 mg/cm^2 miktarında ön örtü Kieselguhr kullanarak, $55-60^\circ\text{C}$ 'de, süzülmüştür. Bu denemelerde "Body-feed" Kieselguhr kullanılmamıştır. 4 mm kek kalınlığında 632 l/m^2 saat değerinde bir süzme debisi, 15 mm kek kalınlığında ise 65 l/m^2 .saat değerinde bir süzme debisi elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, süzme debisi kek kalınlığına bağlı olup, 4 mm kek kalınlığında, süzme debisi çok yüksektir. Süzme debisinin yüksek olmasının nedeni, nötralleştirme sırasında oluşan jips kristallerinin süzme yardımcısı olarak görev yapmasıdır (gerçekten de, pikling çözeltilerinin kireç ile nötralleştirilmesi sırasında oluşan jipsin, $Fe(OH)_3$ jelinin süzülmesinde süzme yardımcısı olarak görev yaptığı ve süzmeyi kolaylaştırdığı bilinmektedir(74). Diğer taraftan, fosfat cevherlerinden yaş metodla fosfat asidi üretiminde, oluşan jips kristallerinin yapısı, süzme debisini ve kekin yıkanabilme durumunu önemli derecede etkilemektedir(75)). Yapmış olduğumuz nötralleştirme işleminde çöken kalsiyum sülfat kristallerinin jips olup olmadığını ve kristallerin yapılarını saptayabilmek amacıyla bazı denemeler yapılmıştır.

Nötralleştirilen ürün çözeltiliye, $MnSO_4$ ve H_2SO_4 yönünden eşdeğer konsantrasyonda hazırlanan sentetik bir çözelti, nötralleştirme kısmında bahsedildiği gibi, $CaCO_3$ ile nötralleştirilmiş, çöken kristaller hızla süzülmüş, sıcak su (60°C de) ile yıkanmış ve etüvde 60°C 'de sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Daha sonra, bu kristallerin analizi yapılarak $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ formülüne tekabül ettiği bulunmuştur. Mikroskop altında yapılan incelemede, bu kristallerin prizmatik yapıda tek kristaller ile bu prizmatik kristallerin agglomeratlarından oluştuğu görülmüştür. Bu tür kristallerin kolay süzülüp

kolay yıkanabildikleri bilinmektedir(72). Bu kristallerin süzülmesinde, 60°C'de, 15 mm kek kalınlığında 400 l/m².saat değerinde bir süzme debisi elde edilmiştir. Diğer taraftan, ürün çözelti nötralleştirilip süzüldükten sonra oluşan kekin bir kısmı, 60°C'de, seyreltik HCl ile muamele edilerek oluşan hidroksitler çözündürüldükten sonra, geriye kalan kalsiyum sülfat kristalleri süzölmüş, yıkanmış, kurutulmuş ve analiz edilmiştir. Bu kristallerin de CaSO₄ . 2H₂O formülünde ve prizmatik yapıda oldukları saptanmıştır. Bu sonuçlara göre, Liçing adımımda oluşan süspansiyonun süzülmesinden elde edilen çözeltinin nötralleştirilmesinden sonra yapılan süzme işleminde, kek kalınlığı 4 mm olacak şekilde ve sıcakta (55-60°C) çalışıldığında, "body-feed" olarak Kreselguhr kullanmağa gerek kalmadan, 632 l/m².. saat'lık bir süzme debisi elde edilebilmektedir. Bu süzme sırasında uygun kristal yapıda çöken CaSO₄.2H₂O kristalleri süzme yardımcısı olarak görev yapmaktadır.

3.3.3. İndirgeme ve Liçing Adımımda Oluşan Süspansiyonun Doğrudan Nötralleştirilip Süzülmesi

İndirgeme-Liçing adımımda oluşan süspansiyonun süzülmesinde debinin düşük olması, diğer yandan, nötralleştirme işleminden sonra yapılan süzmede, çöken CaSO₄.2H₂O kristallerinin süzme yardımcısı olarak görev yapması sonucu süzme debisinin oldukça yüksek olması, her iki işlemin tek bir adımda gerçekleştirilmesi düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Bu durumda, indirgeme-liçing adımımdan elde edilen süspansiyon direkt olarak nötralleştirilecek ve karışım süzülecektir. Bu düşünceler ışığı altında bazı süzme denemeleri yapılmış olup, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>Süzme Yardımcısı</u>	<u>Kek Kalınlığı (mm)</u>	<u>Süzme debisi (l/m² . saat)</u>
55-60	50 mg/cm ² ön örtü	32	42.1
55-60	"	15	67.4
55-60	"	4	208.0
25	"	4	68.0

Sonuçlardan görüldüğü gibi, kek kalınlığı azaldıkça

süzme debisi artmaktadır. Süzme sıcaklığının debi üzerinde önemli bir etkisi vardır. 4 mm kek kalınlığında, süzme sıcaklığı 25°C den 60°C ye çıkarılınca, süzme debisi yaklaşık 3 misli artmaktadır.

Sabit basınçta süzme ile ilgili geliştirilmiş bir teoriye göre(76);

$$\frac{dt}{dV} = \left(\frac{c \cdot \alpha \cdot \mu}{A^2 \Delta p \cdot g} \right) V + \frac{R_m \mu}{A \Delta p g} \quad \text{ve} \quad \frac{cV}{\rho A} = 1$$

Bu denkleme;

t = zaman

V = t anına kadar toplanan sürüntü hacmi

Δp = toplam basınç düşüşü

g = 9.81 m/s²

C = birim hacim süzüntü başına toplanan kek miktarı
: ortalama spesifik kek direnci

L : kek kalınlığı

R_m : süzme yüzeyinin direnci

ρ : kek yoğunluğu

μ : süzüntü vizkozitesi

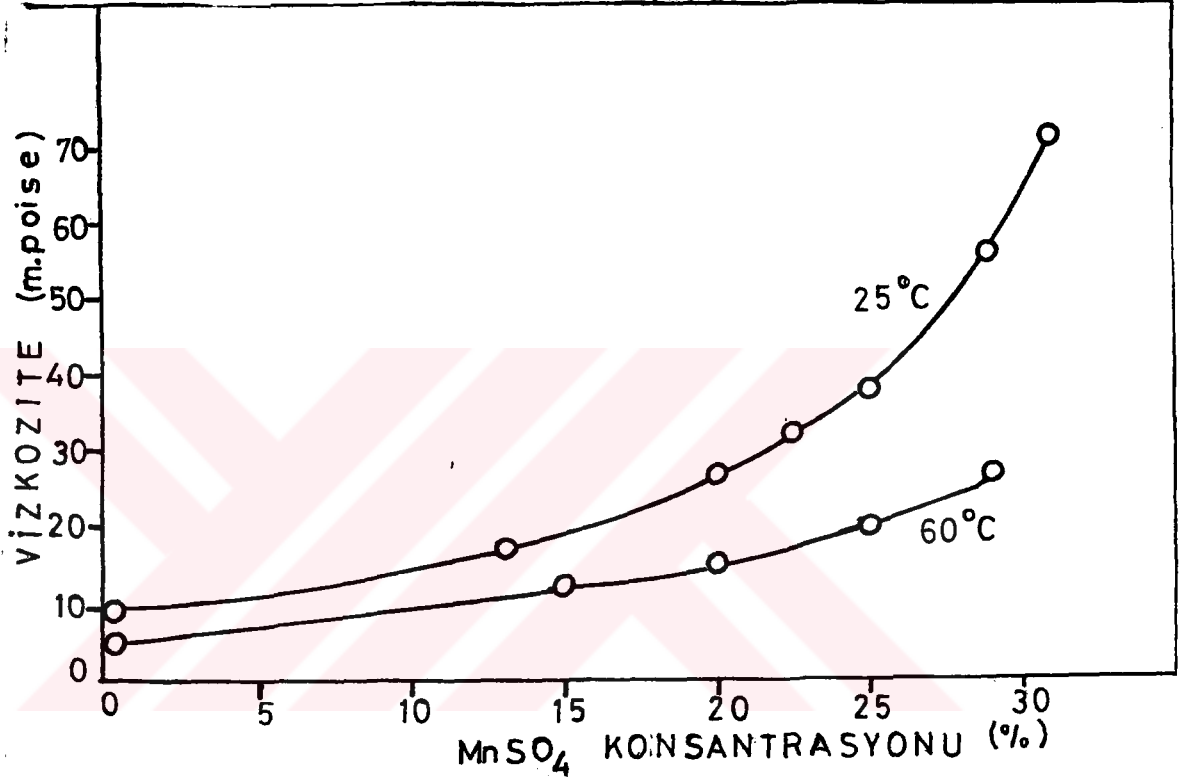
Bu denklem integre edildiğinde ortalama süzme debisi için,

$$\frac{V}{t} = \frac{A \cdot \Delta p}{\mu} \frac{g}{\left(\frac{\alpha \cdot \rho \cdot L}{2} + R_m \right)}$$

denklemini elde edilmektedir.

Bu denklemden görüldüğü gibi, ortalama süzme debisi, süzme yüzeyi (A), basınç düşüşü (uygulanan basınç veya vakum) ΔP ile doğru orantılıdır. Kek kalınlığı (L) ve süzüntü vizkozitesi (μ) ile ise ters orantılıdır. Sıcaklık arttıkça, sıvıların vizkoziteleri azaldığından, sıcaklık artışı, dolaylı olarak, süzme debisini artırmaktadır. Değişik konsantrasyonlardaki MnSO₄ çözeltilerinin 25 ve 60°C deki vizkoziteleri

Şekil 5 de gösterilmiştir (25°C deki vizkoziteler literatürden bulunmuş(77), 60°C deki değerler ise tarafımızdan ölçülmüştür).



ŞEKİL 5- MnSO₄ çözeltilerinin 25°C ve 60°C deki vizkozite değerleri.

Bu şekilden görüldüğü gibi, % 25 lik MnSO₄ çözeltisinin 25°C deki vizkozitesi, 60°Cdeki vizkozitesinin iki katıdır.

Sonuç olarak, indirgeme ve liçing adımından elde edilen süspansiyonun direkt olarak nötralleştirilmesi ve sonra süzülmesi ile, oldukça tatmin edici bir süzme debisi elde edilmiş ve böylece prosesinde büyük bir kolaylık sağlanmıştır.

Optimum süzme şartları aşağıdaki şekilde saptanmıştır:

Süzme sıcaklığı: 55-60°C

Kek kalınlığı : ~4 mm

Süzme yardımcı-
sı miktarı = 50 mg/cm² (ön örtü olarak)

3.3.4. Keklerin Yıkaması İçin Gerekli Su Miktarının Saptanması

Bu amaçla, yukarıda belirtildiği gibi, 200 g cevher yükü ile çalışılmış olan denemelerde, nötralleştirme adımı elde edilen karışım, 55-60°C de, 4 mm kek kalınlığı oluşturacak şekilde, süzölmüş ve 200 cc haciminde su porsiyonları ile yıkamıştır. Süzüntülerde ayrı ayrı Mn tayinleri yapılmıştır. Toplam 300 cc yıkama suyu kullanıldığında, kekten tutulan Mangan miktarı, nötralleştirilen çözeltide bulunan Mangan'ın % 3.5 kadardır.

Kekin yıkaması ile ilgili sonuçlar aşağıda verilmiştir. Bu tabloda, ana süzüntünün ve yıkama süzüntülerinin MnSO₄ konsantrasyonları, süzöntü miktarları ve ayrıca, ana süzöntü ve yıkama süzüntülerine geçen toplam Mangan'ın süzüntülerdeki dağılımı verilmiştir.

	<u>Hacim(cc)</u>	<u>MnSO₄ Konst. (%)</u>	<u>Dağılımı (%)</u>
Ana süzöntü	350	29.0	60.0
1. Yıkama süzöntüsü	235	21.0	27.0
2. Yıkama süzöntüsü	200	12.0	11.8
3. Yıkama süzöntüsü	200	3.0	<u>1.2</u>
			100.0

Sonuçlardan görüldüğü gibi, 1.yıkama süzüntüsü oldukça derişik olup, bunun nedeni, kekte tutulmuş olan ana süzüntünün yıkama suyu ile yer değiştirmesidir (Displacement Washing). Daha sonraki yıkamalarda, süzüntü konsantrasyonu hızla düşmektedir.

1. yıkama ile oluşan süzüntüde, toplam Mn'nın % 27 gibi önemli miktarda Mangan bulunmaktadır. Bu nedenle, 1.yıkama süzüntüsü ile ana süzüntünün birleştirilmesi daha uygun görülmüştür. Ana süzüntü ile 1. yıkama süzüntüsü birleştirildiğinde, % 26 $MnSO_4$ konsantrasyonunda bir çözelti elde edilmektedir. Konsantrasyonun bir miktar düşmesi dezavantajına karşın, ana süzüntüye daha fazla mangan alınmış olmaktadır. İkinci ve üçüncü yıkama süzüntüleri ise birleştirilmiştir. Bu süzüntü proseste devrettirilecektir.

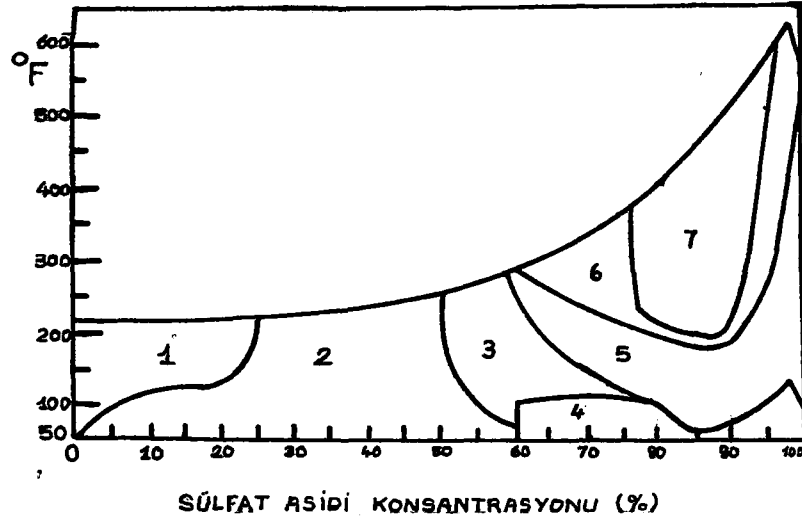
Bu verilere göre, süzme bölümünde saptanmış olan optimum süzme şartlarında çalışıldığında, alınan kekin yıkanması için gerekli su miktarı, 1 kg'lık cevher yükü için 3 litredir. Böylece kekte sadece % 3.5 kadar Mangan tutulmuş olmaktadır.

4. PROSES İLE İLGİLİ TASARIM

4.1. 1 Kg CEVHER YÜKÜ İLE YÜRÜTÜLEN "BENCH-SCALE" DENEMELER

200 g cevher yükü ile yürütülmüş adyabatik denemelerde elde edilen yüksek verimi, daha büyük boydaki bir reaktörde deneyebilmek, madde ve enerji denklikleri için gerekli ek bilgileri elde edebilmek ve bir miktar kristal $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretebilmek amacıyla bazı denemeler bench-scale olarak tasarlanmıştır.

Öncelikle, reaktör malzemesinin seçimi üzerinde durulmuş, bu amaçla çeşitli malzemelerin indirgeme reaksiyonu şartlarındaki korozyon durumları araştırılmıştır: Reaktör yapımında kullanılacak malzemenin, $100^{\circ}C$ civarındaki sıcaklıklarda, % 70'den % 5'e kadar değişen konsantrasyonlardaki H_2SO_4 den etkilenmemesi gerekmektedir. Demir ve çelikler, % 60 dan daha seyreltik asidlerle temaslarında hızla korozyona uğramaktadırlar. Yüksek silikonlu (% 14 Si) dökme demir, geniş bir sıcaklık ve konsantrasyon aralığında, korozyona dayanıklı bir malzemedir, fakat ısısal ve mekanik şoklara karşı hassas olup dikkatle işlenmelidir(78). Hastelloy B ve D, Emprenye grafit (Karbon, Diabon), Tantal korozyona dayanıklı fakat pahalı olan malzemelerdir(79). Porselen ve Pfaudler-Enammel 61 adında özel bir emaye de kullanılabilecek diğer malzemeler arasındadır(78). Kurşun ise, "kurşun odalar metodu"ndan da bilindiği gibi, H_2SO_4 için en çok kullanılan malzemelerden birisidir. Şekil 6'da, kurşunun (ve aynı zamanda diğer malze-



1- Hastelloy B,D
Cam
Durimet 20
Kurşun
Bakır
Monel
Karbate

2- Cam
(Silikonlu Demir)
Durimet 20
Kurşun
Bakır
Monel
Hastelloy B,D
Karbate

3- Cam
Silikonlu demir
Hastelloy B,D
Durimet 20
Kurşun
Monel
Karbate

4- Cam
Silikonlu demir
Hastelloy B,D
Kurşun
Karbate
Durimet 20
Çelik

5- Cam
Silikonlu Demir
Hastalloy B,D

6- Cam
Silikonlu Demir
Hastelloy B,D
Karbate
Kurşun
Durimet 20

7- Cam
Silikonlu demir

ŞEKİL 6- Değişik H_2SO_4 konsantrasyonu ve sıcaklıklarda, korozyon yönünden uygun malzemeler(80).

melerin) değişik sıcaklık ve sülfat asidi konsantrasyonlarında kullanılabilirliği gösterilmiştir(80): % 70'lik sülfat asidi durumunda, müsaade edilen maksimum sıcaklık $120^{\circ}C$ 'dir. % 60'lık sülfat asidi durumunda ise, kurşun $135^{\circ}C$ 'ye kadar kullanılabilmekte, asid konsantrasyonu düştükçe, sıcaklık sınırı daha düşük değerlere kaymaktadır. Seyreltik asidlerle çalışıldığında, sıcaklığın $100^{\circ}C$ 'yi aşmaması gerekmektedir.

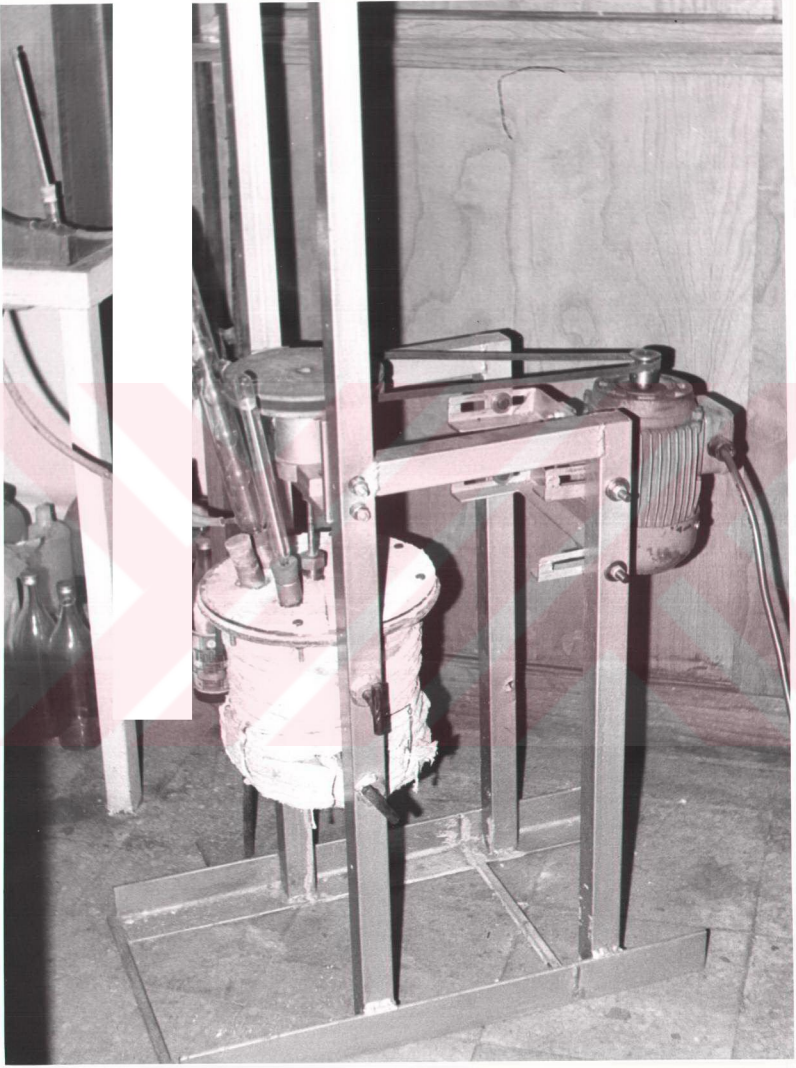
Bu bilgilere göre, indirgeme reaksiyonu sırasında, reaksiyon sıcaklığının 120°C 'yi aşmaması halinde, reaktör malzemesi olarak kurşun uygun gözükmektedir. Ayrıca kurşun'un ucuz olması, kolay işlenebilmesi gibi avantajları da dikkate alınıp, reaktör malzemesi olarak kurşun seçilmiştir.

Saf kurşun'dan döktürülmüş olan reaktör, yaklaşık 4 litre hacminde olup, et kalınlığı 1 cm kadardır (Şekil 7). Dış çapı 18 cm, yüksekliği 27 cm'dir. Reaktör kapağı paslanmaz çelikten olup, ortada karıştırıcı için salmastralı bir yuvaya ve kenarlarda, geri soğutucu, termometre ve madde yüklemek için gerekli deliklere sahiptir. Denemelerde sıcaklık ölçümleri civalı termometre ile yapılmıştır. Geri soğutucu camdan olup, buharın kaçmaması için yeterli uzunluktadır. Reaktör, dıştan cam pamuğu ve amyant ile yalıtılmış olup, reaktör kapağı da amyant levha ile örtülerek ısı kaybının en aza indirilmesine çalışılmıştır. 500 Watt gücündeki karıştırıcı motorun devir sayısı, bir redüktör vasıtasıyla 280 rpm'de sabit tutulmuştur. Karıştırıcı çapa tipinde olup ayrıca kurşun ile kaplanmıştır. Denemelerde, geri soğutucuda soğutma suyuna transfer olan ısı miktarını hesaplayabilmek amacıyla, soğutma suyunun giriş ve çıkış sıcaklıkları termometre ile ölçülmüştür.

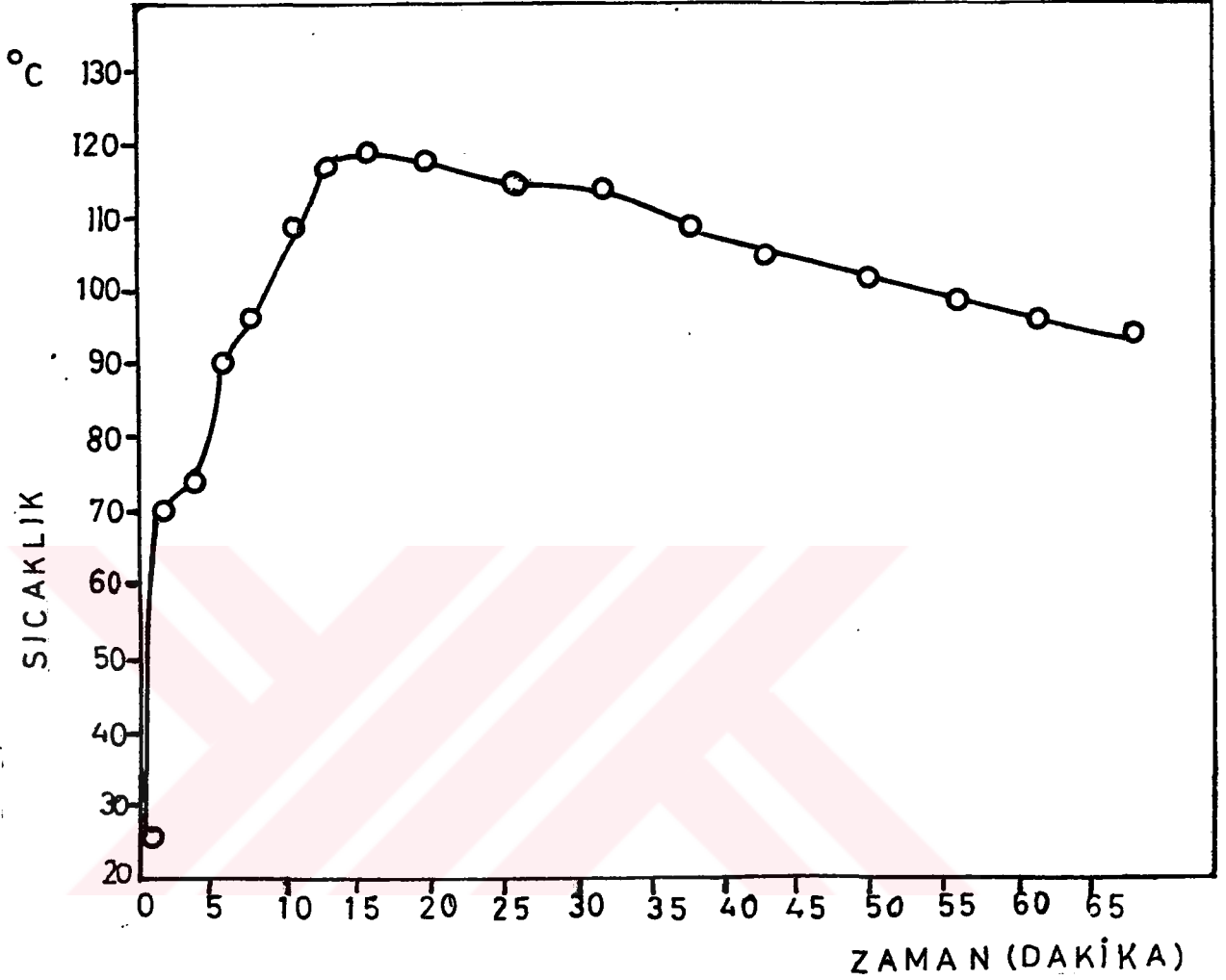
Denemelerde, -40 meş tane büyüklüğündeki cevher kullanılmıştır. Cevherin kimyasal bileşimi ve tane büyüklüğü dağılımı, giriş bölümünde verilmiştir (Örnek II). Kullanılan sülfat asidi teknik saflıktadır (Koruma Tarım İlaçları A.Ş.).

"Bench scale" denemeler şu şekilde yürütülmüştür:

Gerekli miktarda su reaktöre konmuş, karıştırma başlatılmış ve sülfat asidi yüklenmiştir. Asidin katılmasıyla birlikte sıcaklık hızla artarak 3 dakika içinde 73°C 'ye kadar çıkmaktadır (Şekil 8). Bundan sonra cevher yüklenmiştir. Bu



Şekil 7- Bench-scale denemelerde kullanılan adyabatik reaktör.



ŞEKİL 8- "Bench Scale" Adyabatik denemede sıcaklığın zamanla değişimi.

sırada sıcaklık 94°C 'ye kadar yükselmektedir. Daha sonra, indirgen madde, reaksiyon sıcaklığı 120°C 'yi aşmayacak şekilde, kısımlar halinde 20 dakika içinde katılmıştır. Şekil 7'den görüldüğü gibi, reaksiyon boyunca erişilen maksimum sıcaklık 119°C 'dir. İndirgenin katılması bittikten sonra, karıştırmaya 35 dakika daha devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda sıcaklık 95°C 'ye kadar düşmektedir. Reaksiyon bitiminde, gerekli miktarda su ilave edilmiş ve liçing'in tamamlanması için 15 da-

kika kadar karıştırmağa devam edilmiştir. Sonra, reaktör yükü kısımlar halinde 2 litre'lik bir behere boşaltılarak, "nötralleştirme" ve "süzme" bölümlerinde ayrıntılı bir şekilde bahsedildiği gibi, nötralleştirilmiş, süzölmüş ve kek yıkanmıştır. Bu şekilde yürütölen 1. denemede, 3 litre hacminde, % 23,6 $MnSO_4$ konsantrasyonunda bir ürün çözelti ve 1.9 litre hacminde, % 5 $MnSO_4$ konsantrasyonunda bir yıkama süzöntüsü elde edilmiştir. Toplam proses verimi % 95,5'dir.

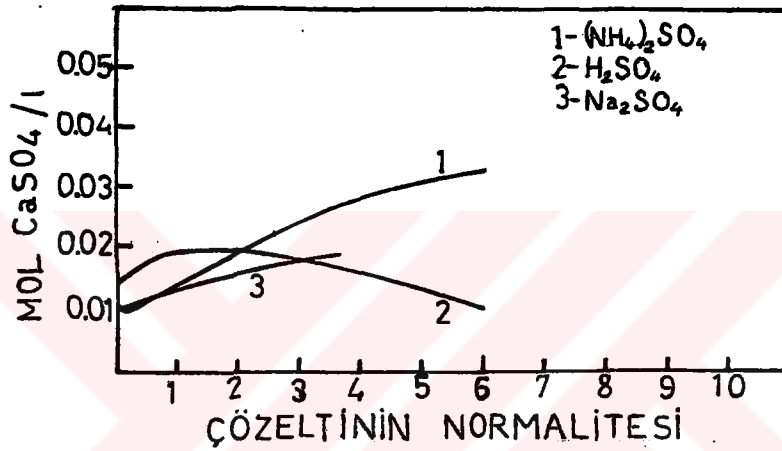
1. denemeden elde edilen yıkama süzöntüsü, proses akış diyagramında gösterildiği gibi, 2. denemede indirgeme ve liçing adımıında kullanılmıştır. 1. deneme ile aynı proses şartlarında yürütölmüş olan 2. denemede, 2.9 litre hacminde % 26,05 $MnSO_4$ konsantrasyonunda bir ürün çözelti ve 1.85 litre hacminde ve % 7,73 $MnSO_4$ konsantrasyonunda bir yıkama süzöntüsü elde edilmiştir. Toplam proses verimi % 94.9 olarak gerçekleşmiştir.

2. deneme sonunda elde edilen ürün çözeltinin ayrıntılı analizi aşağıda verilmiştir:

$MnSO_4$:	341.25 g/l	Zn :	18 ppm
Na_2SO_4 :	2.68 g/l	Cu :	3.2 ppm
K_2SO_4 :	1.33 g/l	Pb :	8.0 ppm
$CaSO_4$:	3.06 g/l		
$MgSO_4$:	1.95 g/l		

Bu çözeltide oldukça fazla miktarda $CaSO_4$ bulunmaktadır. $CaSO_4$ 'ın $25^\circ C$ 'de, saf suda çözünürlüğü 2.09 g/l'dir. % 26.05 $MnSO_4$ konsantrasyonundaki ürün çözeltisindeki $CaSO_4$ miktarı ise 3.06 g/l olup, bu durumda, $CaSO_4$ 'ın çözünürlüğünün ortak iyon etkisi ile azalmadığı, fakat tersine arttığı görölmektedir. Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 çözeltilerinde de, $CaSO_4$ 'ın çözünürlüğü, tuz konsantrasyonu ile orantılı bir şe-

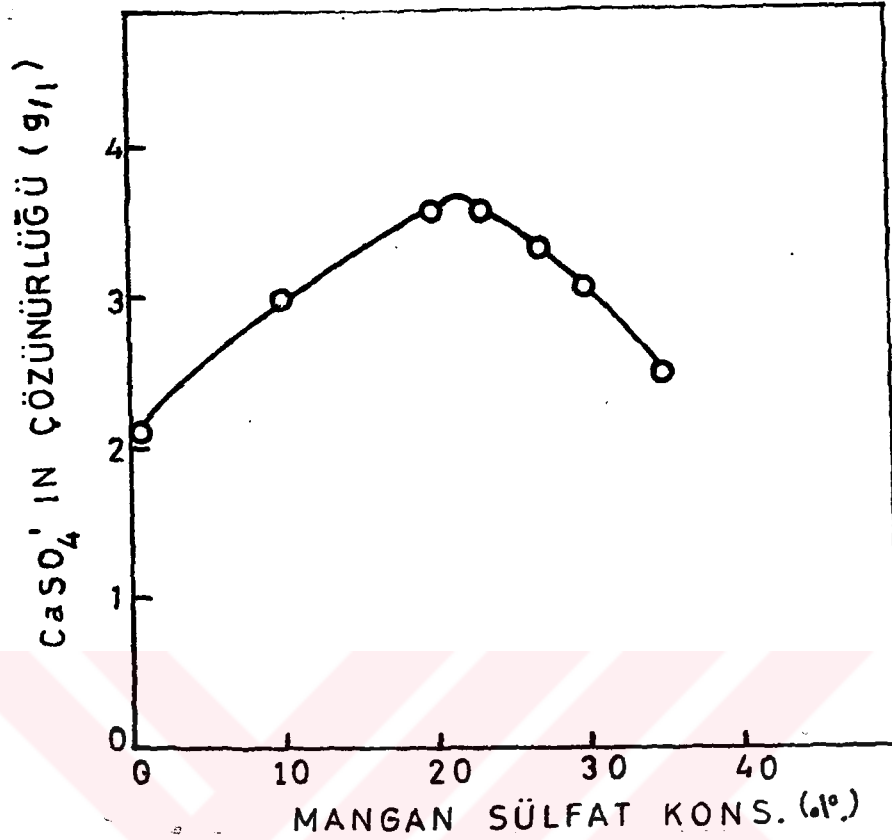
kilde artmaktadır (Şekil 9)(81). Literatürde, CaSO_4 'ın MnSO_4 çözeltilerindeki çözünürlüğü ile ilgili herhangi bir veriye rastlanmadığından, bu çözünürlükler deneysel olarak saptanmıştır. Değişik konsantrasyonlardaki MnSO_4 çözeltileri CaSO_4 ile doyurulmuş ve alev fotometresi ile kalsiyum tayinleri yapılmıştır.



ŞEKİL 9- Değişik tuz çözeltilerinde CaSO_4 'ın çözünürlüğü.

Şekil 10'dan görüldüğü gibi, % 22 MnSO_4 konsantrasyonu için, CaSO_4 'ın çözünürlüğü bir maksimum göstermekte ve sonra, artan MnSO_4 konsantrasyonu ile birlikte çözünürlük azalmaktadır. Bu verilere göre, % 22'den daha derişik bir MnSO_4 çözeltisinin elde edilmesinin diğer bir avantajı da, çözeltideki CaSO_4 miktarının daha az olmasıdır.

Elde edilen ürün çözeltiden $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun kristallen-dirilmesi, ısısız çöktürme metodunun uygulanabilmesi için gerekli teknik olanakların olmaması nedeniyle, buharlaştırma yöntemine göre yapılmıştır. Bu amaçla, ürün çözelti 2 litrelik beherlerde, bir ısıtıcı üzerinde, kaynama noktasına kadar ısıtılarak ve bu arada çapa tipi bir karıştırıcı ile karıştırı-



ŞEKİL 10- $MnSO_4$ çözeltilerinde $CaSO_4$ 'in çözünürlüğü.

rılarak, fazla su buharlaştırılmış ve $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallendirilmiştir. Elde edilen kristaller, vakumda süzildikten ve az miktar kaynar su ile yıkandıktan sonra, etüvde $105^\circ C$ 'de kurutulmuştur.

Kristallendirme denemelerinde 2 ayrı $MnSO_4 \cdot H_2O$ ürünü elde edilmiştir: Kristallizasyon sırasında, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun kristallenmeğe başlamadan önce, bir miktar $CaSO_4$ kristallerinin çöktüğü görülmüş, bu kristaller süzülüp ayrılarak $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun kristallendirilmesine devam edilmiştir (Örnek 1). Bazı kristallendirme denemelerinde ise $CaSO_4$, $MnSO_4 \cdot H_2O$ ile birlikte bırakılmıştır (Örnek 2). Bu iki yöntemle göre elde edilmiş olan $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

	<u>Örnek 1</u>	<u>Örnek 2</u>
Mn ²⁺ %	32,35	32,13
SO ₄ ²⁻ %	57,06	57,05
Kızdırma kaybı %	10,70	10,70
Suda çözünmeyen %	0,001	0,01

Bu verilere göre, Örnek 1 % 99,6 MnSO₄.H₂O saflıkta ve Örnek 2 % 98,84 MnSO₄.H₂O saflıktadır.

200 g cevher yükü ile yürütülmüş olan denemelerden elde edilen bilgiler ve "bench-scale" denemelerden sağlanan ek bilgilerle, prosesin madde ve enerji denklikleri çıkarılmış, ayrıca, MnSO₄.H₂O üretimi ile ilgili bir proses akış diyagramı çizilmiştir.

4.2. MADDE DENKLIĞİ

1 kg cevher miktarı temel alınarak kurulmuş olan bu madde denkliğinde, optimum proses şartlarında yürütülmüş olan denemelerden elde edilen proses verilerinden ve reaksiyon stokiometresinden faydalanılmıştır.

REAKTANLAR İLE İLGİLİ VERİLER

- Cevher: -40 meş, (Örnek II).
- H₂SO₄ teknik saflıkta: (% 96 H₂SO₄)
- İndirgen: Odun talaşı, -40 meş, % 10 nemli
- CaCO₃: % 98,3 CaCO₃ saflıkta.

PROSES İLE İLGİLİ VERİLER

- Girdiler:

- . Cevher : 1000 g
- . Sülfat asidi: 1085 g
- . İndirgen : 146 g

- Devreden yıkama süzütüsü: 380 g

- . CaCO_3 : 290 g

- İndirgeme reaksiyonunda liçing verimi % 98,81 (toplam Mn üzerinden) (MnO_2 dönüşümü % 98.65)

- Kekte tutulan mangan: % 3.5 (toplam Mn üzerinden)

- Nemli kektedeki nem: 60 g nem/100 g nemli kek

- Kuru kek miktarı: 810 g

- Yıkama suyu miktarı: 3000 g

- Toplam proses verimi (kristalizasyon adımına kadar):
% 94.9

- Demir ekstraksiyonu: % 95

- Yıkama süzütüsü konsantrasyonu: 73.3 g MnSO_4 /kg
çözelti

- Ürün çözelti konsantrasyonu: % 26.05 MnSO_4

A. İNDİRGEME

- Reaksiyonda oluşan MnSO_4 :

$$\frac{380}{55} \times 151 \times 0.9881 \quad 1030.9 \text{ g}$$

- Oluşan $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$:

$$\frac{400}{160} \times 1000 \times 0.0446 \times 0.95 \quad 105.9 \text{ g}$$

- Oluşan $Al_2(SO_4)_3$:	
$\frac{342}{102} \times 20.5 \times 0.35$	24.1 g
- Oluşan $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (cevherdeki $CaCO_3$ 'den)	124.4 g
- Çözünmeyen kısım	230.0 g
- Reaksiyonda çıkan toplam gaz (CO_2) (N.Ş.A. da 89,2 litre)	175.0 g
- İndirgeme reaksiyonunda harcanan H_2SO_4	
$\frac{98}{87} \times 575.5 \times 0.9865$	639.6 g
- İndirgeme reaksiyonu dışında harcanan H_2SO_4	220.0 g
- Reaksiyon sonunda kalan H_2SO_4	182.0 g

TOPLAM MADDE DENKLIĞİ

Girenler:

Cevher	1000 g
Sülfat Asidi	1085 g
İndirgen	146 g
Devreden çözelti	<u>380 g</u>
	2611 g

Çıkanlar:

Gaz	175.0 g
$MnSO_4$	1058.7 g
$Fe_2(SO_4)_3$	105.9 g
$Al_2(SO_4)_3$	24.1 g
H_2SO_4	182.0 g
H_2O	835.3 g
Çözünmeyen	<u>230.0 g</u>
	2611.0 g

Reaksiyon sonunda çözülmüş halde bulunan $MnSO_4$: 280.8 g

Kristal $MnSO_4 \cdot H_2O$ miktarı: 870.6 g ($MnSO_4$ 'ın % 26.5'ü çözeltide, % 73.5'ü kristal haldedir).

B. LIÇING (ÇÖZELTİYE ALMA)

- Devreden yıkama suyu: 1620 g

<u>Girenler:</u>		<u>Çıkanlar:</u>	
1- MnSO ₄ .H ₂ O (kristal)	870.6 g	MnSO ₄	1177.4 g
MnSO ₄ (çözeltide)	280.8 g	H ₂ SO ₄	182.0 g
H ₂ SO ₄	182.0 g	Fe ₂ (SO ₄) ₃	105.9 g
Fe ₂ (SO ₄) ₃	105.9 g	Al ₂ (SO ₄) ₃	24.1 g
Al ₂ (SO ₄) ₃	24.1 g	H ₂ O	2336.6 g
H ₂ O	742.6 g	Çözünmeyen	<u>230.0 g</u>
Çözünmeyen	230.0 g		4056.0 g

2- Devreden yıkama suyu

MnSO ₄	118.7 g
H ₂ O	<u>1501.3 g</u>
	4056.0 g

C. NÖTRALLEŞTİRME

- Gerekli CaCO₃ miktarı

H₂SO₄'ün nötralleştirilmesi için:

$$\frac{100}{98} \times 182 = 185.7 \text{ g}$$

Fe(OH)₃'ün çöktürülmesi için:

$$\frac{3 \times 100}{400} \times 105.9 = 79.4 \text{ g}$$

Al(OH)₃'ün çöktürülmesi için:

$$\frac{3 \times 100}{342} \times 24.1 = \underline{21.2 \text{ g}}$$

Toplam 286.3 g

(Denemede tüketilen CaCO₃ miktarı 290.0 g) (% 98.3 CaCO₃).

- CaCO₃ süspansiyonu: 290.0 g CaCO₃, 600 g su

CaCO₃ miktarı: 290 x 0.983 = 285.1 g

MgCO₃ miktarı: 290 x 0.014 = 4.0 g

Nötralleştirmede oluşan CaSO₄ . 2H₂O 490.4 g

Nötralleştirmede oluşan MgSO₄ 5.7 g

Reaksiyonda açığa çıkan CO₂ 127.5 g

Çöken Fe(OH)₃: 56.7 g

Çöken Al(OH)₃: 11.0 g

Girenler:

Çıkanlar:

1- Reaksiyon karışımı:

MnSO ₄	1177.4 g
H ₂ SO ₄	182.0 g
Fe ₂ (SO ₄) ₃	105.9 g
Al ₂ (SO ₄) ₃	24.1 g
H ₂ O	2336.6 g
Çözünmeyen	<u>230.0 g</u>
	4056.0 g

1- CO ₂	127.5 g
2- MnSO ₄	1177.4 g
MgSO ₄	5.7 g
Fe(OH) ₃	56.7 g
Al(OH) ₃	11.0 g
CaSO ₄ .2H ₂ O	490.4 g
Çözünmeyen	230.0 g
H ₂ O	<u>2847.3 g</u>
	4946.0 g

2- CaCO₃ süspansiyonu:

CaCO ₃	285.1 g
MgCO ₃	4.0 g
Diğer	0.9 g
H ₂ O	<u>600.0 g</u>
	<u>890.0 g</u>
	4946.0 g

T. C.

Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

D. SÜZME

- Kekte tutulan $MnSO_4$:

$$1177.4 \times 0.035 = 41.2 \text{ g}$$

- Ana süzüntü miktarı: 3800 g

<u>Süzüntü bileşimi</u>	<u>(%)</u>
$MnSO_4$	26.05
$CaSO_4$	0.23
$MgSO_4$	0.15

- Yıkama süzüntüsü: 2000 g

- Yıkama süzüntüsündeki toplam $MnSO_4$ miktarı: 146.6 g
 $CaSO_4$ miktarı: 5.4 g

- Toplam Kuru Kek:

$Fe(OH)_3$	56.7 g
$Al(OH)_3$	11.0 g
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	474.0 g
Çözünmeyen	23.0 g
Mangan ($MnSO_4$ olarak)	<u>41.2 g</u>
	811.5 g

(Denemede bulunan kuru kek miktarı 810.0 g)

- Kekdeki nem: $\frac{60}{40} \times 810.0$ 1215.0 g

- Nemli kek 2025.0 g

- Yıkama için kullanılan su 3000.0 g

Toplam Madde Denkliği:

<u>Girenler:</u>		<u>Çıkanlar:</u>	
1- Süzülen süspansiyon			
MnSO ₄	1177.4 g	1- Çözelti	
H ₂ O	2849.6 g	MnSO ₄	989.9 g
Katı Kısım	777.1 g	MgSO ₄	5.7 g
CaSO ₄ (çözeltide)	8.7 g	CaSO ₄	8.7 g
MgSO ₄	<u>5.7 g</u>	H ₂ O	<u>2795.7 g</u>
	4818.5 g		3800.0 g
2- Yıkama suyu			
H ₂ O	<u>3000.0 g</u>	2- Yıkama süzüntüsü	
	7818.5 g	MnSO ₄	146.6 g
		CaSO ₄	5.4 g
		H ₂ O	<u>1848.0 g</u>
			2000.0 g
3- Nemli kek			
		Katı kısım	768.8 g
		MnSO ₄	41.2 g
		Nem	<u>1215.0 g</u>
			<u>2025.0 g</u>
			7825.0 g

DeneySEL verilerle kurulan bu madde denkliğinde, girenler ve çıkanlar arasındaki fark sadece 6 g'dır.

E. KRİSTALLENDİRME (TEORİK HESAPLAMA)

- Kristallendirme sıcaklığı: 190°C

- Kristalizöre giren çözelti konsantrasyonu: 123 g MnSO₄/l

Kristallendirme için gerekli ısı (Şekil 2) (çevreye olan ısı kaybı ihmal edilerek) = 555.5 Cal/g $MnSO_4 \cdot H_2O$. Bu ısı, 12.4 atm'lık istimin yoğunlaşması ile sağlanır. İstimin yoğunlaşması sırasında verdiği ısı: 472.2 cal/g. istim

- Kristallendirme için gerekli istim:

$$\frac{555.5}{472.2} = \frac{1.18 \text{ g istim}}{\text{g } MnSO_4 \cdot H_2O}$$

- Kristallendirme sonunda oluşan ana çözelti konsantrasyonu: 2.7 g Mn/l veya % 1 $MnSO_4$.

- 1 kg çözelti temel alındığında:

$$\begin{aligned} \text{Kristallenen } MnSO_4 \cdot H_2O \text{ miktarı} &= X \\ \text{Ana çözelti miktarı} &= Y \\ \text{Yoğunlaşan istim miktarı} &= 1.18 X \end{aligned}$$

$$1000 + 1.18 X = X + Y$$

$$26.5 = \frac{X}{169} \times 151 + 0.01 Y \text{ denklemleri çözüldüğünde}$$

$$X = 281.1 \text{ g}$$

$$Y = 1050.6 \text{ g}$$

$$\text{Yoğunlaşan istim miktarı} = 331.7 \text{ g}$$

Toplam madde denkliği (sadece $MnSO_4$ ve H_2O dikkate alınacaktır).

<u>Girenler:</u>		<u>Çıkanlar:</u>	
1- Çözelti:		1- Kristal $MnSO_4 \cdot H_2O$	1064.4 g
$MnSO_4$	989.9 g		
H_2O	<u>2795.7</u> g	2- Ana çözelti	
	3785.6	$MnSO_4$	39.8 g
		H_2O	<u>3937.4</u> g
2- İstim	<u>1256.0</u> g		5041.6 g
	5041.6 g		

Kristallendirme Verimi:

$$\frac{1064.1}{1107.9} \times 100 = \% 96.04$$

Kristalizörden alınan ana çözelti seyreltik olup (% 1 MnSO_4), süzme işleminde oluşan kekin yıkanmasında, su yerine bu ana çözeltiden faydalanılabilir. Devreden çözeltilerde biriken safsızlıkların konsantrasyonunu belirli bir limitte tutabilmek için, bu ana çözeltinin bir kısmı, belirli aralıklarla, dışarı atılabilir. 3000 g yıkama suyu yerine 3000 g kristallendirme süzüntüsü kullanıldığı takdirde, atılacak süzüntü miktarı 1000 g olup, bu süzüntünün içereceği MnSO_4 miktarı sadece 10 g olacaktır. Bu şartlarda, kristallendirme sonunda toplam proses verimi şu şekilde olacaktır:

- Cevher (% 38 Mn) ile giren toplam mangan'a karşılık olan MnSO_4 :

$$\frac{380}{55} \times 151 = 1043.3 \text{ g}$$

- Kek ile dışarı atılan, reaksiyona girmemiş olan MnO_2 a karşılık olan MnSO_4 = 13.5 g

- Kekte tutulmuş MnSO_4 = 41.2 g

- Dışarı atılan kristallendirme süzüntüsündeki MnSO_4 10.0 g

Toplam MnSO_4 kaybı 64.7 g

veya % 6.2

Toplam Proses Verimi = % 93.8

- % 38 Mn tenörlü cevherden elde edilecek $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristal miktarı:

$$\frac{1095.2 \text{ g } \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{Kg Cevher}}$$

4.3. ISI DENKLIĞİ

İndirgeme reaksiyonunun adyabatik olarak yürüyebilmesi için;

Reaksiyonda açığa çıkan ısılar toplamı \geq Reaksiyon sırasında harcanan ve uzaklaşan ısılar toplamı

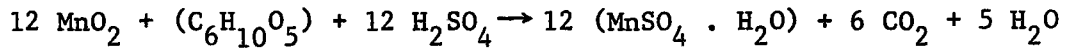
olması gerekmektedir.

A- Reaksiyonda Açığa Çıkan Isılar:

- 1- İndirgeme reaksiyon ısısı
- 2- Cevherdeki diğer komponentlerin sülfat asidi ile olan reaksiyon ısıları
- 3- H_2SO_4 'in seyrelme ısısı

1- İndirgeme Reaksiyonu Isısı:

Reaksiyon sıcaklığı olarak ortalama $100^{\circ}C$ kabul edilmiştir.



ΔH_f° Kcal/mol ($25^{\circ}C$)	C_p Cal/mol $^{\circ}C$ ($25^{\circ} - 100^{\circ}C$) (64)
MnO_2 -124.40	15.34
$MnSO_4 \cdot H_2O$ -329.52	27.50
H_2SO_4 -193.69	32.83
Sellüloz -230.6	51.84
CO_2 -94.05	9.68
H_2O -68.38	18.13

Sellüloz için ΔH_f° değeri, yanma ısısı $Q = 4181$ cal/g değerinden hareket edilerek hesaplanmıştır(82).

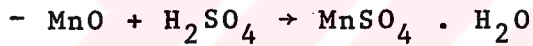
Bu değerlere göre; $\Delta H_{25^{\circ}\text{C}} = -64,45 \text{ Kcal/gmol MnO}_2$

$$\Delta H_{100^{\circ}\text{C}} = \Delta H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} + (C_{p_{\text{rn}}} - C_{p_{\text{reaktan}}}) \times \Delta T = 65.39 \text{ Kcal/g mol MnO}_2$$

2- Cevherdeki Diğer Komponentlerin H_2SO_4 İle Olan Reaksiyon Isıları

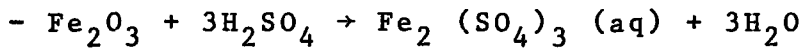
Bu ısılar hesaplanırken, cevherdeki MnO , Fe_2O_3 ve CaCO_3 dikkate alınmıştır.

ΔH_f° Kcal/g mol (25°C)	C_p Cal/mol°C (64)	
MnO	- 92.04	10.80
Fe_2O_3	-198.50	27.66
CaCO_3	-289.50	21.90
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (aq)	-653.30	66.20
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-479.33	46.80



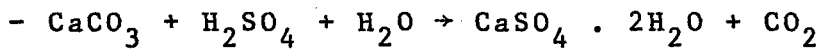
$$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = -43.79 \text{ Kcal/g.mol MnO}$$

$$\Delta H_{100^{\circ}\text{C}}^{\circ} = 45.00 \text{ Kcal/g mol MnO}$$



$$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = -78.87 \text{ Kcal/g mol. Fe}_2\text{O}_3$$

$$\Delta H_{100^{\circ}\text{C}}^{\circ} = -79.28 \text{ Kcal/g.mol Fe}_2\text{O}_3$$

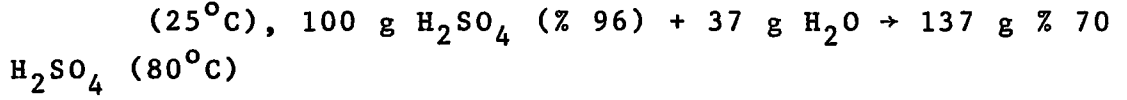


$$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = -21.81 \text{ Kcal/g mol CaCO}_3$$

$$\Delta H_{100^{\circ}\text{C}}^{\circ} = -23.01 \text{ Kcal/g mol CaCO}_3$$

3- H₂SO₄'ün Seyrelme Isısı

% 96'lık H₂SO₄ su ilavesi ile % 70'liğe seyreltilmektedir. Seyrelme sonunda, reaktörde sıcaklık 80°C'ye çıkmaktadır.



	<u>H Cal/g</u>	<u>C_p Cal/g°C (83)</u>
% 96 H ₂ SO ₄	-22.20	0.35
% 70 H ₂ SO ₄	-73.30	0.48
H ₂ O	0	1

$$\Delta H_{\text{seyrelme}} = -4.04 \text{ Kcal/100 g } \% 96 \text{ H}_2\text{SO}_4$$

B- Reaksiyonda Tüketilen ve Reaktörden Uzaklaşan Isılar

1- Reaktör ve donanımın reaksiyon sıcaklığına (119°C) ısınması için gerekli ısı

2- Reaktanların reaksiyon sıcaklığına ısınması için gerekli ısı

3- Geri soğutucuda yoğunlaşan sudan soğutma suyuna transfer olan ısı

4- Çevreye transfer olan ısı

1- 1000 g cevher yükü ile yürütülen denemede kullanılan reaktör ağırlığı 30 kg (kurşun), reaktör kapağı 2 kg (çelik)

	<u>C_p Kcal/kg°C (64)</u>
Kurşun	0.0313
Çelik	0.11

$$Q = 30 \times 0.0313 (119 - 25) + 2 \times 0.11 (119 - 25) = 108.9 \text{ Kcal}$$

2- Cevherin Reaksiyon Sıcaklığına Isınması İçin Gerekli Isı

Cevherin spesifik ısısı, kimyasal bileşiminden hareket ederek, Kopp kanunundan faydalanarak % 10 yaklaşımla hesaplanabilir.

<u>Element</u>	<u>Atomik ısı</u>
H	2.3
Si	3.8
O	4.0
Al	5.9
Fe	6.2
K	7
Na	6.2

Cevherin spesifik ısısı = 0.22 Cal/g^oC olarak bulunur.

$$Q = 1.000 \times 0.22 \times (128 - 25) = 20.9 \text{ Kcal}$$

- 80^oC'deki % 70'lik H₂SO₄'ün reaksiyon sıcaklığına ısınması:

$$1.437 \times 0.48 \times (119 - 80) = 26.9 \text{ Kcal}$$

- İndirgenin reaksiyon sıcaklığına ısınması:

$$0.146 \times 0.32 \times (119 - 25) = 4.4 \text{ Kcal}$$

3- Reaktörden buharlaşan suyun geri soğutucuda, soğutma suyuna verdiği ısı deneysel olarak saptanmıştır. Bu amaçla soğutma suyunun debisi belirli bir değerde tutularak reaksiyon süresi boyunca geçen toplam soğutma suyu miktarı ölç-

çülmüş ve 33 litre olarak bulunmuştur. Ayrıca, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıkları belirli aralıklarla ölçülmüş, deneme şartlarında, soğutma suyunun ortalama giriş sıcaklığı 21°C, ortalama çıkış sıcaklığı 30°C olarak saptanmıştır. Bu verilere göre

$$Q = \frac{33000 \times (30 - 21) \times 1}{1000} = 297 \text{ Kcal}$$

4- Reaktörden çevreye olan ısı kaybı yalıtım şartlarına bağlıdır. Hesaplamalarda reaktörün 1 cm asbest ile yalıtılmış olduğu kabul edilmiştir. Çevreye transfer olan ısı Q ile gösterilirse

$$Q = A_1 \cdot \lambda_1 \frac{(t_1 - t_2)}{\ell_1} = \frac{A_2 \cdot \lambda_2 (t_2 - t_3)}{\ell_2} = A_3 \cdot h (t_3 - t_4)$$

veya

$$Q = U \cdot A \cdot (t_1 - t_4)$$

Bu denklemlerde:

- λ_1 : Kurşunun ısı iletkenlik katsayısı = 0.0815 Cal/cm.s.°C
- λ_2 : Asbestin ısı iletkenlik katsayısı = 0.284 x 10⁻³ Cal/cm.s.°C
- ℓ_1 : Kurşun kalınlığı = 1 cm
- ℓ_2 : Asbest kalınlığı = 1 cm
- t_1, t_2, t_3, t_4 : Sıra ile kurşun iç ve dış yüzey sıcaklıkları, asbest dış yüzey sıcaklığı ve hava filminin ortalama sıcaklığıdır. $t_1 = 119^\circ\text{C}$ ve $t_4 \approx 35^\circ\text{C}$ olarak kabul edilmiştir.
- A_1, A_2, A_3 : ısı transfer yüzeyleri olup $A_1 = A_2 = A_3 = A$ alınabilir.

U : tüm ısı transfer katsayısıdır.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{x_1}{\lambda_1} + \frac{x_2}{\lambda_2}}$$

h : hava filmine ait film katsayısıdır.

h, hava filmi hesaplayabilmek için, ısı transferinin doğal konveksiyon ile olduğu kabul edilerek,

$$N_{nu} = 0.59 (N_{Gr} \times N_{Pr})^{0.25}$$

formülünden yararlanılabilir(84). Bu formülde:

N_{nu} : Nusselt sayısı = $\frac{h \cdot L}{\lambda}$

N_{Gr} : Grashoff sayısı = $\frac{L^3 \rho^2 \cdot g \cdot \beta \cdot \Delta T}{\mu^2}$

N_{Pr} : Prandtl sayısı = $\frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = 0.705$ (35°C'de)

L : reaktör yüksekliği = 0.27 mm

λ : havanın ısı iletkenlik katsayısı: 0.0233 Kcal.m/
m².°C.saat

μ : havanın vizkositesi: 0.0185 cpoise

ρ : hava yoğunluğu: 1.128 g/l

g : yer çekim ivmesi: 9.81 m/s²

β : havanın ısıl genişleme katsayısı = 0.0032 K¹⁻

Bu verilere göre

$$h = 1.268 \cdot 10^{-4} \text{ Cal/cm}^2 \cdot \text{°C.saniye}$$

olarak bulunur.

$$U = 0.876 \times 10^{-4} \text{ Cal/cm}^2 \cdot \text{s}^\circ\text{C}$$

$$Q = 13.10 \text{ Cal/saniye veya } 0.8 \text{ Kcal/dak}$$

Hesaplamalarda yapılan yaklaşıklıklar dikkate alınarak

$$Q = 1 \text{ Kcal/dak}$$

olarak kabul edilmiştir.

ISI DENKLİĞİ

Temel olarak 1000 g cevher yükü alınmıştır.

A- Reaksiyonda Açığa Çıkan Isılar		<u>%</u>
1- İndirgeme reaksiyon ısısı:	432 Kcal	82.0
2- Cevherdeki diğer komponentlerin reaksiyon ısıları:		
MnO için	13 Kcal	2.5
Fe ₂ O ₃ için	22 Kcal	4.2
CaCO ₃ için	16 Kcal	3.0
3- H ₂ SO ₄ 'nin seyrelme ısısı	<u>44 Kcal</u>	<u>8.3</u>
	527 Kcal	100.0

B- Reaksiyonda Tüketilen ve Reaktörden Uzaklaşan Isılar

1- Reaktör ve donanımın reaksiyon sıcaklığına ısınması için gerekli ısı	108.9 Kcal	21.0
2- Reaktanların ısınması için gerekli ısı	52.2 Kcal	10.1
3- Soğutma suyuna transfer olan ısı	297.0 Kcal	57.3
4- Dış çevreye transfer olan ısı	<u>60.0 Kcal</u>	<u>11.6</u>
	518.1 Kcal	100.0

Isı denkliğinden görüldüğü gibi, reaksiyonda açığa çıkan toplam ısı (527 Kcal), reaksiyon sırasında harcanan toplam ısıdan (518 Kcal) büyük olup, denemelerin de gösterdiği gibi, indirgeme reaksiyonunun adyabatik olarak yürüyebileceği ortaya çıkmaktadır.

Reaksiyonda açığa çıkan ısı, reaktör yükü ile doğru orantılı olup, herhangi bir reaktör düzenğinde, optimum bir reaktör yükü saptanarak reaksiyonda açığa çıkan ısıların reaksiyon sırasında tüketilen ısıları karşılaması ve ayrıca reaksiyon sıcaklığının 120°C'yi aşmaması sağlanabilir. Reaksiyon sırasında tüketilen ısıların % 57 kadarını geri soğutucuda soğutma suyuna transfer olan ısı oluşturmaktadır. Tasarlanmış olan reaktör düzeninde, soğutma suyuna transfer olan ısının miktarını azaltmanın olanağı yoktur. Reaksiyon sırasında buharlaşan su miktarı, reaksiyon hızına ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Reaktör düzeninde bir geri soğutucu kullanılmayıp, reaksiyonun kapalı bir reaktörde yürütülmesi durumunda reaktörde oluşacak basınç şu şekilde hesaplanabilir: 1 Kg cevher yükü ile çalışıldığında açığa çıkan gazın normal şartlardaki (0°C, 1 atm) hacmi 89,2 litredir. 5 litrelik toplam reaktör hacminin 2 litresini reaksiyon kütlesi kapladığına göre, reaksiyon sırasında açığa çıkan gazın ve su buharının kaplayacağı hacim 3 litre olacaktır.

Reaktör içinde, sıcaklığın 120°C olduğu kabul edilirse:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ denkleminde } P_1 = 1 \text{ atm, } T_1 = 273^\circ\text{K, } V_1 =$$

89,21 l ve $T_2 = 393^\circ\text{K}$, $V_2 = 3$ litre değerleri konularak $P_2 = 43$ atm bulunur. Ayrıca, 120°C'de doymuş su buharının basıncı 2 atm olduğuna göre toplam basınç 45 atm olacaktır.

Reaksiyonun 45 atm gibi yüksek bir basınçta yürütülmesinin, düşüncelerimize göre, iki sakıncası vardır:

1- 45 atm basınç altında çalışacak olan reaktör, normal basınçta çalışacak olan reaktörden daha karmaşık (basınca dayanıklı salmastra düzeneği gibi nedenlerle) dolayısıyla daha pahalı olacaktır.

2- Basınç altında çalışıldığı takdirde, indirgen, reaktöre bir defada topluca yükleneceğinden reaksiyon başlangıçta çok hızlı olacak ve reaksiyon sıcaklığı 120°C'nin çok üstüne çıkacak, dolayısıyla basınç 45 atm'den daha fazla olacaktır. Ayrıca, bu yüksek sıcaklık ve basınçta, reaktör malzemesi olarak Hastelloy B, D gibi kurşun'dan daha pahalı malzemelerin kullanılması gerekecektir.

Bu şartlarda, indirgeme reaksiyonunun basınç altında yürütülmesinin bir yararı olamayacağı ortaya çıkmaktadır. Reaktör düzeneğinde bir geri soğutucunun kullanılmasının yararları ise şu şekilde sıralanabilir:

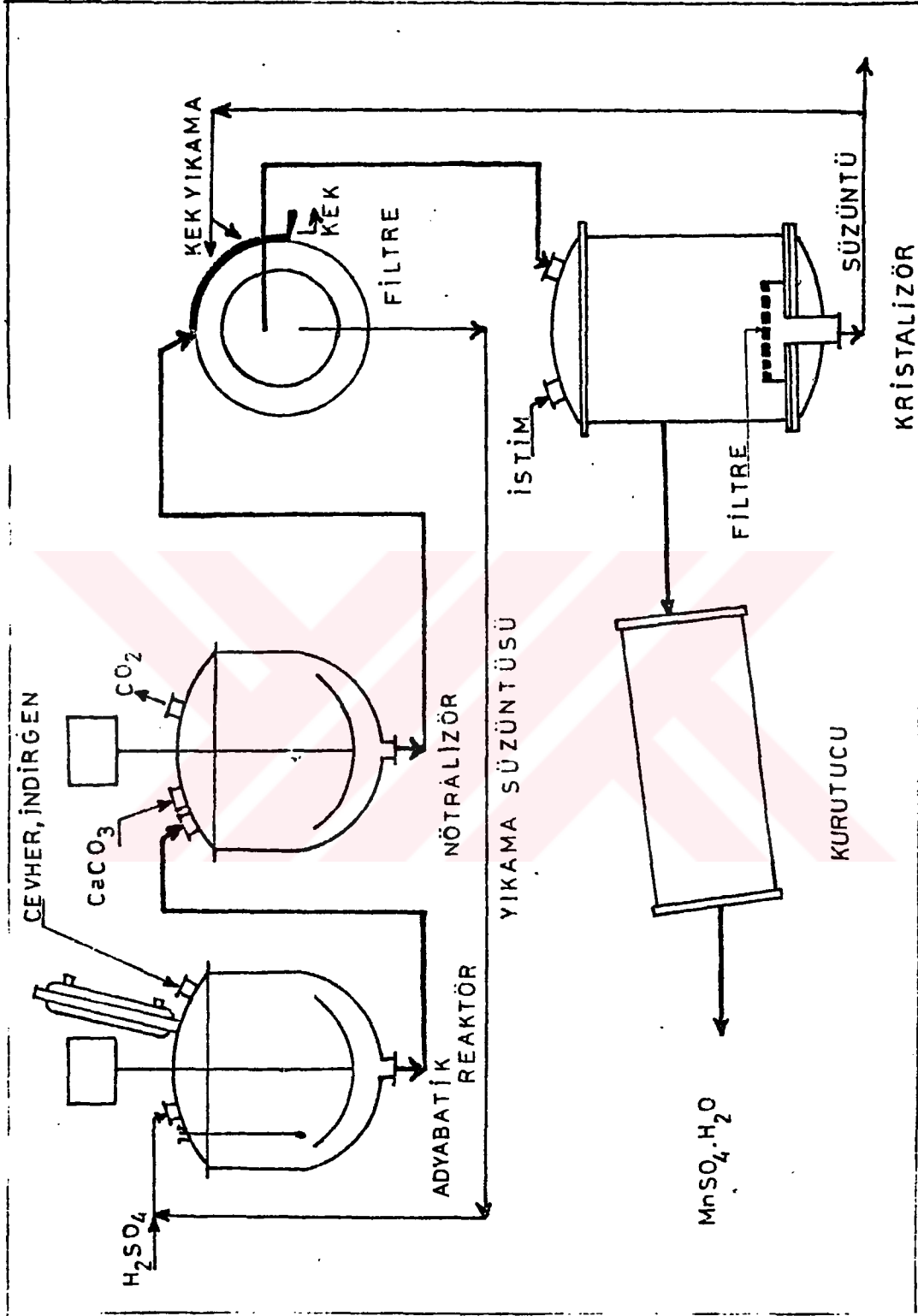
1- Reaksiyon normal basınçta yürütülebilmektedir.

2- Reaksiyon sırasında açığa çıkan su buharı geri yoğunlaştırılarak katı/sıvı oranının artması ve reaksiyon karışımının katılaşması önlenebilmekte ve böylece reaksiyon boyunca etkin bir karıştırma yapılabilmektedir.

4.4. PROSES AKIŞ DİYAGRAMI

Yapılmış olan denemelerin, sonuçların ve elde edilen bilgilerin ışığı altında, düşük tenorlu pirolüsit cevherinden kristal $MnSO_4 \cdot H_2O$ eldesi ile ilgili olarak bir proses akış diyagramı çizilmiştir (Şekil 11).

Bu akış diyagramına göre, gerekli miktarda sülfat asidi ve döner filtreden gelen yıkama süzüntüsünün bir kısmı ad-



SEKİL 11- $MnSO_4 \cdot H_2O$ üretim prosesi madde akış diyagramı.

yabatık reaktöre yüklenmekte ve karıştırma başlatılmaktadır. Daha sonra cevher yüklenmekte ve indirgen, kısımlar halinde katılmaktadır. Reaksiyon bitiminde, yıkama süzütüsünün geri kalan kısmı reaktöre yüklenmekte ve oluşan $MnSO_4$ 'ın tamamen çözünmesi sağlanmaktadır. Bundan sonra, süspansiyon bir nötralleştirme kabına alınmakta ve $CaCO_3$ süspansiyonu ile sıcakta nötralleştirilip, Fe ve Al hidroksitlerinin çökmesi sağlanmaktadır. Nötralleştirme işleminin bitiminde, süspansiyon sıcak halde, bir döner filtrede süzülmetedir. Filtrede oluşan kek, kristalizörden gelen seyreltik $MnSO_4$ süzütüsü ile yıkanmaktadır. Filtreden alınan ana süzütü, $190-200^\circ C$ 'de çalışan "ısısal çöktürme" kristalizörüne verilmektedir. Kristalizörde gerekli ısı, kızgın istim ile sağlanmaktadır. Kristalizörden alınan süzütünün büyük kısmı, filtrede kekin yıkanması için kullanılırken, bir kısmı da, proseste devreden çözeltilerdeki safsızlık miktarını belirli bir sınırdan tutabilmek amacıyla, dışarı atılmaktadır. Yarı kesikli çalışan kristalizörden belirli aralıklarla alınan nemli $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristalleri bir kurutucuda kurutulmaktadır.

4.5. SONUÇ

Bu çalışmada, Trakya bölgesi düşük tenörlü pirolüsit cevherinden yüksek bir verimle ve yüksek saflıkta $MnSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin elde edilebileceği ortaya konmuştur.

Ülkemizde, yüksek tenörlü pirolüsit cevher rezervi sınırlı olup, bu cevherler öncelikle pil, metallurji endüstrisinde kullanılmaktadır. Özellikle büyük kısmı Trakya'da olmak üzere, düşük tenörlü pirolüsit cevher rezervleri ise oldukça geniş olup, bu cevherlerin, $MnSO_4 \cdot H_2O$ gibi önemli bir endüstriyel kimyasal maddenin üretiminde kullanılmasının ülke ekonomisine faydalı olacağı düşünülmüştür.

Endüstride, $MnSO_4$ üretimi için genellikle Rodokrozit

cevheri veya yüksek tenörlü pirolüsit cevheri kullanılmaktadır. Düşük tenörlü pirolüsit cevherlerinden $MnSO_4$ üretimi için birçok metod(50-60) önerilmiş olup, bu metodların, düşüncelerimize göre, bazı dezavantajları mevcuttur. Örneğin indirgeme reaksiyonu ile liçing işleminin ayrı reaktörlerde gerçekleştirilmesi, indirgeme adımının (bazen liçing ile birlikte) yüksek sıcaklıkta ve uzun bir sürede gerçekleşmesi, indirgenin pahalı oluşu, dönüşümün yüksek olmayışı, elde edilen $MnSO_4$ çözeltisinin seyreltik oluşu ($MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun kristallendirilmesi açısından önemli) gibi.

En önemli $MnSO_4$ üretim prosesi olan direkt proseste(3), yüksek tenörlü pirolüsit cevherleri kullanılmakta, reaksiyonların tamamlanması için birkaç günlük bir olgunlaştırma süresi gerekmekte, demir safsızlığının uzaklaştırılması için ham kristal $MnSO_4 \cdot H_2O$ yüksek sıcaklıkta kızdırılmakta ve $Fe_3(SO_4)_2$ Fe_2O_3 'e dönüştürülmekte ve su ile alınıp süzülme-
tedir.

Bu çalışmada uygulanmış olan proseste ise, yüksek tenörlü cevherler yerine düşük tenörlü pirolüsit cevherleri kullanılmıştır. Öncelikle, indirgeme ve liçing adımlarının aynı reaktörde gerçekleştirilmesi ve böylece proseste kolaylık sağlanması düşünülmüş, indirgeme sırasında buharlaşan suyun geri yoğunlaşabilmesi için, reaktör bir geri soğutucu ile donatılmış, böylece, çapa tipi bir karıştırıcı ile reaksiyon boyunca karıştırma yapılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Ayrıca, reaktör dıştan ısıtılmış ve böylece reaksiyon süresi, direkt proseste gerekli olan birkaç günden 1 saate kadar indirilmiştir. Bu şartlarda yürütülen çalışmada, odun kömürü ile yapılan indirgemedede, 1 saatlik bir reaksiyon süresinde, $125^{\circ}C$ 'de, $-40 + 100$ meş'lik cevher ve % 80 konsantrasyondaki H_2SO_4 'in stokiometrik miktardan % 20 fazlası ile çalışıldığında, % 76'lık bir verim elde edilmiştir. Ayrıca, odun talaşı ile yürütülen denemelerde ise, % 99'a varan ve-

rimler elde edilmiş ve buna ek olarak indirgemenin, herhangi bir ısıtma işlemine gerek kalmadan, adyabatik olarak yürüye-
bileceği de ortaya konmuştur.

Düşük tenörlü pirolüzit cevherinin, odun talaşı ile adyabatik şartlarda indirgenmesi ile ilgili optimum proses şartları şu şekilde saptanmıştır:

- Cevher tane büyüklüğü: -40 meş (en az % 50'si -40 +60 meş)
- Asid miktarı: Cevherdeki, asid tüketen safsızlıklar da dikkate alınarak, stokiometrik miktarın % 20 fazlası
- Başlangıç asid konsantrasyonu: Cevherdeki nem de dikkate alınarak % 70
- İndirgen miktarı: $0,225$ g kuru indirgen/g. MnO_2
- Reaksiyon süresi: 55 dakika
- İndirgenin katılış şekli: Kısımlar halinde 20 dakika içinde

Bu proses şartlarında, cevherdeki toplam Mangan'ın % 98,81'i $MnSO_4$ 'a dönüştürülebilmektedir.

İndirgeme-Liçing sırasında, cevherde bulunan Fe'in % 95'i çözünmektedir. $MnSO_4$ çözeltisindeki Fe ve Al safsızlıklarının, yüksek sıcaklıkta kızdırılarak oksidlerine dönüştürülmesi şeklinde uzaklaştırılması yerine, hidroksidleri halinde uzaklaştırılması uygun görülerek büyük çapta bir ısı tasarrufu sağlanmıştır. Nötralleştirici olarak, literatürde önerilmiş olan birçok madde arasından, avantajları dikkate alınarak, $CaCO_3$ seçilmiştir. $CaCO_3$ ile nötralleştirme sırasında karşılaşılan köpüklerin geç sönmesi problemi, nötralleştirme kabına karşılıklı engel levhaları konularak giderilmiştir.

Nötralleştirme sonu pH'sının artması ile kekte tutulan Mn miktarının arttığı görülmüş ve en uygun değer olarak pH = 4.8 alınmıştır. Bu pH da kekte tutulan Mangan miktarı ancak % 3.5 kadardır.

İndirgeme ve liçing adımlarını takiben, çözeltideki çözünmeyen safsızlıkların süzülmesinde düşük bir süzme debisinin elde edilmesi, diğer taraftan, nötralleştirme sonunda yapılan süzme işleminde ise, yüksek bir süzme debisinin sağlanması, bu iki süzme işleminin birleştirilmesinin daha uygun olacağı düşüncesini doğurmuştur. Böylece, Liçing adımıyla alınan karışımın doğrudan nötralleştirilmesi ve süzülmesi şeklinde yürütülen süzme işleminde 55-60°C'de, 4 mm kek kalınlığında, 50 mg/cm² miktarında bir ön örtü süzme yardımcısı kullanıldığında, yüksek bir süzme debisi elde edilmiş ve dolayısıyla prosesteki süzme işlemlerinde de büyük bir kolaylık sağlanmıştır. Oluşan kekin yıkanması için gerekli optimum su miktarı saptanmış ve oluşan yıkama süzüntüsünün bir kısmının ana süzüntüye katılması, diğer bir kısmının ise indirgeme-Liçing adımına devrettirilmesi daha uygun görülmüştür.

Prosesin tümü için saptanmış olan optimum şartlarda, yıkama süzüntülerinin devrettirilmesi ile yürütülmüş, 1 kg cevher miktarı ile çalışılmış olan "Bench-Scale" denemelerde, % 26 MnSO₄ konsantrasyonunda bir ürün çözelti elde edilmiş olup prosesin toplam verimi % 94.9 dur. Ayrıca, ürün MnSO₄ çözeltisinin buharlaştırma ile kristallendirme işlemi sonunda % 99 saflıkta MnSO₄ . H₂O kristalleri elde edilmiştir.

Bütün bu bilgilerin ışığı altında, prosesin toplam madde denkliği ve adyabatik indirgeme ile ilgili ısı denkliği düzenlenmiş ve ayrıca yeni bir prosesin akış diyagramı önerilmiştir. Bu akış diyagramına göre, kristal MnSO₄ . H₂O üretim tesisi, bir adyabatik reaktör, bir nötralizör, bir filtre, bir kristalizör ve bir kurutucudan oluşmaktadır. Proseste, filtre yıkama süzüntüsü ve kristalizör süzüntüsü uygun şekilde devrettirilerek, oldukça derişik bir MnSO₄ çözeltisi elde edilmekte ve yüksek bir proses verimi sağlanmaktadır.

L İ T E R A T Ü R

- 1- T.E.Moore: J.Am.Chem.Soc. 72, (1950), 856.
- 2- Encyclopedia of Minerals: (Van Nostrand Reinhold) (1974), 500.
- 3- R.E.Kirk, D.F.Othmer: Encyclopedia of Chem. Technology, 13 (1967), 41.
- 4- P.Pascal: Nouveau Traité de Chimie Minerale, 16(1956), 761. (Masson et Cie).
- 5- Türkiye Mangan Envanteri, M.T.A. Yayın No: 180 (1980).
- 6- Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, Kimya Sektörü Araştırma "Manganez", Yayın No: Kimya 11, (1979).
- 7- Gündüz Ateşok: Doktora tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi (1979).
- 8- İsmet Uzkut: M.T.A. Dergisi, 77 (1971), 99.
- 9- Henry Bassett, William,G.Parker: J. of the Chem. Society, (1951), 1540.
- 10- A.P.Herring, S.F.Ravitz: Trans. Soc. Mining Engrs. 19 (1965), 232.

- 11- T.D.Lemets, E.Nennon: Zhurnal Prikl. Khimii, 44 (1971), 296.
- 12- A.E.Beck, S.F.Ravitz, K.E.Tame: Bur. Mines. RI 4931 (1952).
- 13- W.F.Wyman, S.F.Ravitz: Bur. Mines. RI 4077, (1947).
- 14- Van Arsdale, G.D.: U.S. 1,348,068 (1920).
- 15- D.N.Vedensky: Eng. and Mining Journal (1946), 58.
- 16- Louis N.Allen: Chem. Engr. Progress, 50 (1954), 9.
- 17- Ravitz, S.F. et al: Am. Inst. Min. and Met. Eng. Tech. Pub. 2064 (1946).
- 18- Wallac, F.W.: U.S. 2,600,456 (1952).
- 19- A.Dzhanaridze, P.N.: Pererab Margant. Polimelal. Rud. Gruz. (1970) 102.
- 20- Ruth Blumberg, T.D.Morgan: J. Appl. Chem (London) 3, (1952), 223.
- 21- Ltou; Kaname et al: Nagoya Kogyo Daigaku Gakuho, 22 (1970) 411.
- 22- Charles Prasky, F.E.Joyce: U.S. Bur. Mines. RI 6160 (1963).
- 23- R.E.Kirk, D.F.Othmer: Encyclop. of Chem. Technology. Suppl. (1967), 359.
- 24- R.S.Dean et al.: U.S. Bur. Mines. RI 3626 (1942).

- 25- M.Jean Brenet: Comptes-Rendus, 247 (1958), 783.
- 26- M.M.Lepold, Jean Brenet: Comptes Rendus, 259 (1964), 2825.
- 27- Jean Brenet: Fr. 1,443,907, (1966).
- 28- Diamond Shamrock Corp.: Fr. 2,249,037, (1975).
- 29- Ernest, S.Norses: U.S. 261,268, (1954).
- 30- Ernest, S.Norses: Ind. Eng. Chemistry, 43 (1951), 1695.
- 31- Richard D.Hoak: U.S. 2,462,499, (1949).
- 32- T.R.Venkatarubramanian: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 59,713 (1959).
- 33- Richard, D.Heak: Chem. Eng. Progress. 46 (1950), 158.
- 34- G.Thomas, B.J.Whalley: Canadian. J. of Chem. Eng. Feb. (1958), 37.
- 35- W.E.Marshall: U.S. 2,709,131, (1955).
- 36- R.S.Dean: U.S. 2,608,463, (1952).
- 37- J.V.Welsh, D.W.Peterson, : J. of Metals, June (1957), 762.
- 38- W.Bradley: U.S. 1,937,508, (1933).
- 39- John J.Henn: U.S. Bur. Mines. RI 6954, (1965).
- 40- Albert, H.Olring: Chem. Eng. June (1975), 40.
- 41- Olga Vrabanac: Kenifa U Industry (Zagreb), 5 (1956), 85.
- 42- A.F.Lozhkim et al: Uchenye Zapiski. Perm. Gas. Univ. 17 (1960), 97.

- 43- Purtseladze, K.H. et al: Pererab. Margant. Polimetal. Rud. Gruz. (1970), 52.
- 44- Sasaki, Seiya: Ger. 2,023,024 (1970).
- 45- A.L.Engel et al: U.S. Bur. Mines. RI 5163 (1955).
- 46- Olga Vrbanac: Technicki Pregled, 11 (1959), 177.
- 47- R.I.Agladze: Issled. Khim. Pererab. Rud. Akad. Nauk. Gruz. Inst. Nesaş. Khim. Elektrokhim. (1966), 81.
- 48- Jay, V.Welsh: U.S: 3,375,097 (1968).
- 49- Lozhkin, A.F.: İsv. Vyssh. Uched. Zaved. Khim. Tech. (1968), 908.
- 50- T.S.Subzamanian: Indian, 42,886 (1951).
- 51- Zoltan Horvath: Banyanz Kohasz Lapok 82, (1949), 202.
- 52- I.Tsubaki: Ryūsan 13, (1969), 250.
- 53- Council of Scientific and Ind. Research. Indian. 48,499 (1955).
- 54- Wm.S.Stringham et al: U.S. 2,724,645, (1915).
- 55- Prem Prakash Bhatnagar et al: Indian, 53,390 (1957).
- 56- Alfred R.Globus: U.S. 3,106,451, (1963).
- 57- Bralovas Wheslav: Zesz. Nauk. Akad. Gorn-Huln Krarkowie, Met. Odlev, 32 (1969), 29.
- 58- Joseph Samonides: U.S. 3,227,520, (1966).

- 59- Nishizawa Shigeo: Japon, 7,400,197, (1974).
- 60- Brueckel Juergen: East Ger., 136,494, (1979).
- 61- Ali Rıza Berkem: Elektrokimya, Cilt I, (1958), 114.
- 62- Rudolph Henych: Çek. 99,521, (1961).
- 63- R.E.Kirk, D.F.Othmer: Encycl. of Chem. Technology. 3rd ed. 1967, Vol.14, 844.
- 64- Robert H.Perry, Cecil H.Chilton: Chem. Engr. Handbook. 5th. Ed.
- 65- Presky Charles F.E., and Joyce,Jr.: U.S. Bur. Mines RI, 6160 (1963).
- 66- Tarbuttan,Grady J.C.: Ind. Eng. Chem. 49 (1957), 394.
- 67- H.C.Fuller: U.S. Bur. Mines. RI 6762, (1966).
- 68- W.W.Scott: Standard Methods of Chemical Analysis (1963), (Van Nostrand Co.), 6th ed. Vol.I, 643.
- 69- S.R.Alpar: Sınai Kimya Analiz Metodları, 5. Baskı, (1976), 25.
- 70- Frank J.Welcher (Ed.): Standard Methods of Chemical Analysis, (Van Nostrand Co.), Vol. 2, 1723.
- 71- Ü.Sanıgök, M.BAyramoğlu: Chim.Acta Turcica 11 (1983)79.
- 72- Louis E.Wise, Edwis,C.John: Wood Chemistry. Ann. Chem. Soc. Monograph Series, (1952).

- 73- D.F.O.Koch, A.Walkley: Trabafos Reunion Intern. Reachtitud. Solidos. 3^o. Madrid. 1(1956), 453.
- 74- R.E.Kirk, D.F.Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology (1951), (Vol.6), 510.
- 75- Ibid (74), 413.
- 76- Warren,L.Mc Cabe, Julian C.Smith: Unit Operations of Chem. Engineering, Mc Graw Hill (1976), 938.
- 77- Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press), (1978), 0-236.
- 78- Erich Old: Corrosion Guide, Elsevier, (1963).
- 79- Friedrichsfield GmbH: Steinzerig und Kunststoffwerke Technische Informationen.
- 80- Werkstoffe und Corrosion 7(1956), H.II. Verlag Chemie GmbH.
- 81- Ullmanns: Encyklopadie der Techischen Chemie 8. Band (1957), 103.
- 82- H.Gülensoy: Kimya Mühendisliği Stokiometrisi (1975), 384.
- 83- P.H.Groggins: Unit Processes in Organic Synthesis, (5th ed.). (McGraw Hill).
- 84- Ibid (76), 341.
- 85- W.H.Latimer. Oxidation Potentials, (2n ed). Prentice Hall (1952).