

**DENİZLİ-TAVAS KARBONATLI MANGAN CEVHERİNDEN ASİDİK ORTAMDA
MANGAN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

Volkan Murat YILMAZ

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

BARTIN

Ocak 2013

KABUL:

Volkan Murat YILMAZ tarafından hazırlanan “DENİZLİ – TAVAS KARBONATLI MANGAN CEVHERİNDEN ASİDİK ORTAMDA MANGAN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.

29/01/2013

Başkan: Doç. Dr. Kenan YILDIZ SAÜ

Üye : Doç. Dr. Khangardash Askerov BÜ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN BÜ


.....

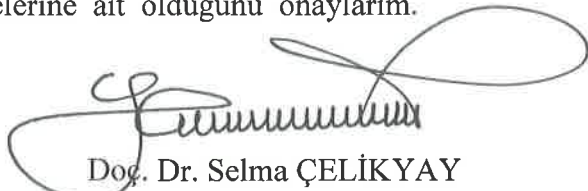
.....

.....

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.....


Doç. Dr. Selma ÇELİKAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“ Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Volkan Murat YILMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DENİZLİ-TAVAS KARBONATLI MANGAN CEVHERİNDEN ASİDİK ORTAMDA MANGAN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ

Volkan Murat YILMAZ

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN

Mangan; çelik üretimi, besin katkı maddelerinin hazırlanması, gübre, hücre ve ince kimyasal maddeler gibi birkaç endüstriyel faaliyetlerde kullanılan stratejik bir elementtir. Böylece, mangan cevherlerinden mangan kazanımı için ticari bir hidrometalurjik proses gelişimine son yıllarda çaba gösterilmiştir. Bunlar doğrudan indirgeyici asit liçi sülfürik asit ile birlikte hidrojen peroksit, okzalit asit, Demir(II) Sülfat ve sulu sülfür dioksit içerir.

Bu çalışmada, Denizli-Tavas bölgesinde bulunan karbonatlı mangan cevheri farklı öğütme sürelerinde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve cevher yapısındaki amorflaşma X-ışını difraksiyonu ile analiz edilmiştir. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş karbonatlı mangan cevherinin sülfürik asitle liç işlemi farklı sıcaklık, süre ve asit konsantrasyonlarında incelenmiştir. Sonuçlar, cevherin mekanik aktivasyonundan sonra, cevher yapısındaki düzensizlikler nedeniyle cevherden mangan çözünmesi artmıştır.

Anahtar kelimeler: Karbonatlı mangan cevheri, asidik liç, mekanik aktivasyon

Bilim kodu : 604.01.01

ABSTRACT

MASTER THESIS

Effect of Mechanical Activation on Dissolution of Manganese from Denizli - Tavas Manganese Carbonate Ore in Acidic Media

Volkan Murat YILMAZ

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor: Assist. Prof. Dr. Fatih APAYDIN

Manganese is a strategic element used in several industrial activities such as steel production, preparation of dietary additives, fertilizers, cells and fine chemicals. Hence, many efforts have applied recently to develop a commercial hydrometallurgical process to recover manganese from manganese ores. These direct reductive acid leaching include sulphuric acid together with hydrogen peroxide, oxalid acid, iron(II) sulphate and aqueous sulphur dioxide.

In this study, a manganese carbonate ore from Denizli-Tavas region in Turkey was mechanically activated at different milling times and amorphization in the ore structure was analyzed by using X-ray diffraction analysis. Sulfuric acid leaching of the non-activated and activated manganese carbonate ore was investigated at different temperatures, durations and acid concentrations. The results showed that dissolution of manganese from the ore increased after mechanical activation of the ore, due to disorderings in the ore structure.

Keywords: manganese carbonate ore, acidic leaching, mechanical activation

Science code: 604.01.01

TEŞEKKÜR

Bu tezin önerilmesinde ve yönlendirilmesinde sağladığı büyük katkılardan dolayı öncelikle saygı değer hocam Sakarya Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Kenan YILDIZ'a; Çalışmalar sırasında fikir ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan ve deneyler sırasında beni yönlendiren tez danışmanım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN'a; Deneylerde benden yardımlarını esirgemeyen sayın Araş. Gör. Tuğba TUNÇ'a; Sayfa düzenlemerinde bana yardımcı olan Sibel ELELE'ye teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu tez çalışması BAP-2012-1-43 numaralı üniversitemiz destekli BAP kapsamında yapılmıştır.

Bu tezin yapılmasına büyük destek olan ve laboratuvar imkânlarından faydalanmamı sağlayan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne ve tüm personeline sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen özellikle de tez çalışmalarını süresince her zaman yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

KABUL.....	ii
BEYAN.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.....	3
MANGANEZ CEVHERİ.....	3
2.1 Manganezin Tarihçesi.....	3
2.2 Genel Bilgiler.....	3
2.3 Türkiye Mangan Yatakları.....	6
2.4 Dünyada Mangan Yatakları.....	7
2.5 Mangan Rezervleri.....	8
2.5.1 Dünyada Durum.....	8
2.5.2 Maden Üretimi ve Tüketimi.....	10
2.5.3 Türkiye de Durum.....	10

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

2.6 Manganın Ekonomik Önemi.....	13
2.7 Kullanım Alanları ve Arz-Talep Durumu.....	16
2.8 Mevcut Durumun Değerlendirilmesi.....	17
BÖLÜM 3.....	19
MANGANIN HİDROMETALURJİK KAZANIMI.....	19
3.1 Giriş.....	19
3.1.1 Hidrometalurjinin Avantajları.....	19
3.1.2 Hidrometalurjik Proseslerin Dezavantajları.....	20
3.2 Liç İşlemi	20
3.2.1 Mangan Cevherinin Liçi.....	22
BÖLÜM 4.....	41
KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU.....	41
4.1. Giriş.....	41
4.2. Mekanokimyada Modeller ve Teoriler.....	43
4.3. Mekanik Aktivasyon.....	47
4.4. Öğütme Ekipmanları.....	48
4.5. Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları.....	50
4.5.1. Lurgi - Mitterberg prosesi.....	50
4.5.2. Activox™ prosesi.....	51
4.5.3. Irigetmet prosesi.....	52
4.5.4. Sunshine prosesi.....	52

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

4.5.5. Metprotech prosesi.....	52
4.5.6. Melt prosesi.....	53
4.6. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar.....	54
BÖLÜM 5.....	57
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
5.1 Numunelerin temini ve hazırlanması.....	57
5.2 Mekanik aktivasyon işlemleri.....	57
5.3 Karakterizasyon işlemleri.....	58
5.4 Asidik liç deneyleri.....	59
BÖLÜM 6.....	61
DENEYSEL SONUÇLAR.....	61
6.1 Karakterizasyon Sonuçları.....	61
6.1.1 Mangan cevherinin kimyasal analizi.....	61
6.1.2 Mangan cevherinin faz analizi.....	62
6.1.3 Aktivasyon Sonrası XRD Analizleri ve Amorflaşma Yüzdesi.....	63
6.1.4 SEM analizi sonuçları.....	66
6.1.5 Partikül boyut dağılım analizi sonuçları.....	67
6.2 Liç Çalışmaları Sonuçları.....	68
6.2.1 Liç süresinin mangan çözünmesine etkisi.....	68
6.2.2 Asit konsantrasyonunun mangan çözünmesine etkisi.....	69
6.2.3. Liç sıcaklığının mangan çözünmesine etkisi	69

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

BÖLÜM 7.....	73
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	73
7.1 Sonuçlar.....	73
7.2 Öneriler.....	74
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Parça manganez Cevheri	6
2.2	2006 yılı itibarıyla Dünya manganez cevheri üretim payları	10
3.1	Liç öncesi işlemler ve liç işlemi	22
3.2	Mangan cevherinin liç işlemi için zayıf asidik çözelti (pickling liquor) kullanan prosesin akım şeması	23
3.3	Liç esnasındaki Fe çözünmesi	27
3.4	Mn üretimine partikül boyutunun etkisi	28
3.5	Mn üretiminde nitrik asit ve sülfürik asitin mukayese edilmesi	29
3.6	Metanol konsantrasyonunun Mn verimine etkisi	30
3.7	Sülfürik asit konsantrasyonunun Mn verimine etkisi	31
3.8	Sıcaklık değişiminin Mn verimine etkisi	32
3.9	Partikül boyutunun Mn verimine etkisi	33
3.10	Mangan liç verimine melas konsantrasyonunun etkisi	34
3.11	Manganın liç verimine H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun etkisi	35
3.12	Liç sıcaklığının mangan verimine etkisi	35
3.13	Liç süresinin mangan verimine etkisi	36
3.14	Demir/Cevher oranının (I/O) mangan çözünürlüğüne etkisi	37
3.15	Asit/Cevher oranının (A/O) mangan çözünürlüğüne etkisi	38
3.16	Pülp yoğunluğunun mangan ekstraksiyonuna etkisi	39
4.1	İlk mekanokimyasal reaktör	42
4.2	Magma-Plazma modeli	44
4.3	Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri	45
4.4	Mekanik hareketin tahrik karakteri	46
4.5	Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi	48
4.6	Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri	49
4.7	Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri	50
4.8	Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması	51
4.9	Activox prosesinin şematik görünümü	51

4.10	Liç ünitesinin akım şeması	54
5.1	Planetary Mono Mill Pulverisette 6 cihazı	58
5.2	Liç işlemi yapılan düzenek	59
5.3	Süzme işleminin yapılışı	60
6.1	Karbonatlı mangan cevherinin XRD analizi	62
6.2	Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin $2\theta=20-60^\circ$ aralığındaki XRD analizi	63
6.3	Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş mangan cevherin $2\theta=26-40^\circ$ aralığındaki XRD analizi	64
6.4	X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi	65
6.5	Manganın amorflaşması üzerine mekanik aktivasyon süresinin etkisi	66
6.6	Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş (30dk) cevherin SEM mikroyapısı	67
6.7	Karbonatlı mangan cevherinin partikül boyut dağılım diyagramı	67
6.8	Liç süresinin mangan çözünmesinde etkisi	68
6.9	Asit konsantrasyonunun mangan çözünmesinde etkisi	69
6.10	Liç sıcaklığının mangan çözünmesine etkisi	70

TABLULAR DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Manganın genel özellikleri	4
2.2	Önemli Manganez mineralleri	5
2.3	Dünya Manganez Rezervleri	9
2.4	Türkiye Manganez rezervleri	12
2.5	ABD’de Manganezin kullanım alanları	17
4.1	Tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu	54
6.1	Mangan cevherinin XRF analizi	61
6.2	Aktivasyon süresine bağlı olarak karbonatlı mangan cevherinin partikül boyut dağılımının değişimi	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

- °C** : Santigrat derece
Mn : Mangan
MnO : Mangan oksit bileşiği
Fe³⁺ : +3 değerlikli demir iyonu
Fe²⁺ : +2 değerlikli demir iyonu
mm : Milimetre
Ca⁺² : +2 değerlikli kalsiyum iyonu
MTA : Maden Tetkik ve Arama
DİE : Devlet İstatistik Enstitüsü
FeSO₄ : Demir (I) sülfat
H₂SO₄ : Sülfürik asit
NH₄⁺ : Amonyum
SO₄ : Sülfat
HCl : Hidroklorik asit
mV : Milivolt
XRF : X- ışınları floresansı
XRD : X- ışınları difraksiyonu
µm : Mikrometre
SEM : Elektron mikroskobu taraması
M : Molarite
ml : Mililitre
g : Gram

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Manganez; çelik üretimi, besin katkı maddeleri hazırlama, gübre ve bazı kimyasal maddelerin yapımı gibi birkaç endüstriyel faaliyette önemli rol oynayan stratejik bir elementtir. Bunların en önemlisi çelik üretimidir. Manganezin çoğu ferromanganez ve silikomanganez şeklinde demir ve çelik üretiminde kullanılır. Son yıllarda artan çelik üretimine paralel olarak manganez cevherlerinden manganın ekonomik eldesine ilgi artmıştır.

Manganez demir-çelik üretiminde sertlik, tokluk, mukavemet ve şekil verilebilme gibi yararlı özelliklerinden dolayı alaşım elementi olarak kullanılır. Ayrıca, saf mangan normal hava şartlarına karşı dayanıklıdır, ergime noktasının (1244 °C) üstündeki sıcaklıklarda oksijen, kükürt ve fosforla kolayca bileşik yapar. Bu nedenle metallerin reoksidasyonunda ve kükürtsüzleştirilmesinde de kullanılır. Başta demir olmak üzere, silisyum, bakır, alüminyum, magnezyum, çinko, titanyum ile çeşitli özelliklerde alaşımlar yapar. Bunlardan en çok kullanılanları ferromangan (%78 Mn), silikamangan (%65–70 Mn) alaşımlarıdır.

Manganezin metalurjideki en önemli özelliği sıcak yırtılmayı önlemesidir. Oksijeni tutarak MnO bileşiği yapar. Buda kükürdün oksijenle bileşik yapıp tane sınırlarında birikmesini engeller. Özellikle sıcak yırtılma gibi malzemeyi olumsuz yönde etkileyen bir kusuru engellediği için çelik üretiminin vazgeçilmez bir alaşım elementidir. Ayrıca manganez; çeliğe, yüksek bir çekme mukavemeti ve uzama kabiliyeti kazandırır. Bu nedenle, özellikle manganezli çelikler; demiryolu raylarında, bağlantılarında, kesişme noktalarında, makaslarda ve bunun gibi yerlerde kullanılır.

Karbonatlı mangan cevheri doğal formunda çok az ticari ilgiye sahiptir. Genellikle işleme tabi tutulup metalik hale yada elektrolitik mangan dioksit veya kimyasal olarak üretilen mangan dioksit gibi diğer mangan bileşikleri haline dönüştürülür. Elektrolitik mangan dioksit üretimi için en çok önerilen yöntem cevherin sülfürik asitle liç işlemidir. Bazı durumlarda karbonatlı mangan cevherinin ön kalsinasyonu yapılarak oksitli hale dönüştürülmesi, bununla beraber Fe^{+2} nin daha az çözünürlüğe sahip olan Fe^{+3} haline okside edilmesi önerilmektedir.

Minerallerin düzensizliğini ya da ayrışma sıcaklıklarını azaltmak için mekanik aktivasyon yapılır. Bu işlemde yüzeyin karmaşık etkileri ve özellikleri ortaya çıkar. Mineral aktivasyon yüzey alanında artışa, reaksiyon kinetiği üzerinde pozitif bir etkiye neden olur. Mekanik aktivasyon yüksek enerjiyle öğütme kafes kusurları ve yeni yüzey oluşumu gibi faktörlerden dolayı, mineral prosesinin verimliliğini arttıran yenilikçi bir yöntemdir. Normalde çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bazı kimyasal tepkimeler, yüksek enerjili bilyelerle öğütülerek oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir.

Bu tez çalışması kapsamında Denizli-Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevheri bilyeli değirmende mekanik olarak aktive edilmiş, cevherdeki yapı değişikliği X-ışını difraksiyonu ile analiz edilmiştir. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevher sülfürik asit ile liç edilmiş, cevherden mangan çözünmesi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir.

Denizli-Tavas bölgesi manganez cevherlerinden Mn üretilmesine mekanik aktivasyonun etkisini incelediğimiz bu çalışmada parametrelerimiz liç süresi, liç sıcaklığı ve asit konsantrasyonudur. Aktivasyon süresi de doğal parametredir. Mekanik aktivasyon yapılan numune ile aktive olmamış numune ayrı ayrı bu parametreler eşliğinde sülfürik asitle liç işlemine tabi tutulmuştur. Aynı işlemler bir kez de cevherler kalsinasyon yapılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçları incelenmiştir. Mn üretiminde hangi parametrenin daha etkili olduğunu deneysel sonuçlarla gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 2

MANGANEZ CEVHERİ

2.1 Manganezin Tarihçesi

Manganez endüstride önemli uygulama alanlarına sahip bir elementtir. Günümüzde manganez ünitelerinin yaklaşık %95 i demir ve çelik üretiminde kalan kısmı da kuru pil bataryalarının ve bazı kimyasalların üretiminde kullanılır. Bunun ilk kullanımı eski çağlara kadar dayanır. Spartalılar mevcut manganezi çelik silah yapımında rakiplerine üstünlük sağlamak amacıyla demir cevherlerinde kullanmıştır. Eski Mısır ve Romalılar 18. yüzyıla kadar çömlüklerin yüzeylerini sırlamada ve camın rengini kontrol etmek için kullanmıştır.

1774 te İsveçli kimyacı Scheele, manganezi bir element olarak bulmuş ve onun meslektaşı J.G. Gahn aynı yılda onu izole etmiştir. J.F. John 1807 de az miktarda yağ ile yüksek sıcaklıkta kömürü karıştırarak karbonatı azaltılmış saf olmayan bir metal elde etmiştir. Daha sonra Prieger 1826 yılında Almanya'da %80 manganez içerikli ferromanganezi potada üretmiştir. Ardından J.M. Heath manganezin, demirli ürünlerin dövülebilirliğini artırdığını göstermiştir. Robert Mushet %20 Fe-Mn alaşımlı cevhere manganez ilave ederek Bessemer çelik prosesini öne sürdü. Sir Henry Bessemer oksijen ve kükürdün fazlalığından sorun yaşıyordu, çelik ve bu prosedürün yapımında bu prosesle mümkün hale geldi ve böylece modern çelik endüstrisinin yolunu açtı. Sonra 1866 da Sir William Siemens kükürt ve fosfor miktarını kontrol edebilmek için ferromanganez kullanımı patentini aldı. O zamandan beri manganez hemen hemen tüm çeliklerin üretimi için gerekli olmuştur (Akıl, 2006).

2.2 Genel Bilgiler

Mangan (Mn), atom numarası 25, atom ağırlığı 54,94 olan bir elementtir. Mangan, doğal olarak oksit, karbonat ve silikat hâlinde dağılmış olarak bulunan, metalik bir elementtir. En önemli bileşiği MnO_2 'dir. Yer kürede ortalama %0,1 oranında bulunan mangan günümüz teknolojisinin vazgeçilmez hammaddelerindedir. Manganın genel özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Manganın genel özellikleri (Akıl, 2006)

Atom Numarası	25
Atom Ağırlığı	54,9380 g
Yoğunluk (293K)	7.43 g/cm ³
Atom Hacmi	1.39 cm ³ /mol
Grup	7-B grubu geçiş metali
Keşif yılı	1774
Ergime Sıcaklığı	1517 K (1244 °C)

Özellikleri;

- Mangan, gümüş parlaklığında, sert ve kırılğan bir metaldir.
- Toz haline getirilebilir.
- Bileşiklerinde +1, +2, +3, +4, +5, +6 ve +7 değerliklerini alabilir. +2 değerlikli oksidi oldukça bazik olup, zayıf asitlerde, mangan tuzlarını verecek şekilde çözünür.
- MnO, daha yüksek oksidasyon sayısındaki oksitlerin, indirgen atmosferde, ısı ile kısmen indirgenmesiyle veya metalin oksitlenmesiyle elde edilir.
- Manganın, +2 ve +6 değerlikli tuzları, çözeltiler içinde, diğer tuzlardan daha kararlıdır.

Mangan'ın Mn⁺², Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ olmak üzere üç önemli iyonu bulunmaktadır. En yaygın iyonu Mn⁺² olup derin ortam koşullarında Fe⁺² iyonuna, yüzeysel ortam koşullarında ise Ca⁺² iyonuna benzer özellikler ve dağılımlar göstermektedir (Şimşek, 2011).

U.S. Bureau of Mines' a göre en az % 35 manganez içeren cevhere Manganez Cevheri denir. Bugün endüstride % 2 alt sınır tenörlü manganezli demir cevheri kullanılmaktadır.

Manganez cevheri içerdiği manganez miktarına göre;

- Manganezli demir (%5–10 Mn),
- Demirli manganez (%10–35 Mn),
- Manganez cevheri (%35' den fazla Mn)

Kullanım alanlarına göre;

- Metalurjik mangan cevheri (%46–48 Mn),
- Batarya sanayi mangan cevheri (%78–85 MnO₂),
- Kimya sanayi mangan cevheri (%74–84 MnO₂),
- Diğer amaçlarda kullanılan mangan cevheri olarak sınıflandırılır.

Mangan cevheri parça halinde veya öğütölmüş olarak, konsantre olmuş, kalsine edilmiş, sinterlenmiş veya peletlenmiş şekillerde satılır. Ülkelere göre satılan mangan cevherinin yüzdelerinde farklılıklar gözlenmektedir.

Mangan kullanım alanlarında ferromangan, silikomangan, metalik mangan gibi adlarda tanımlanır. Doğada bileşiminde mangan bulunan 300'den fazla mineral vardır. Bu minerallerden başlıca olanları Tablo 2.2'de verilmektedir (DPT, 2001).

Tablo 2.2 Önemli mangan mineralleri (DPT, 2001).

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	% Mn
Pirolusit	MnO ₂	Çelik gri-siyah	63.2
Ramsdellit	MnO ₂	Koyu gri-siyah	63
Polianit	MnO ₂	Siyah-çelik gri
Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	Siyah-çelik gri	62
Kriptomelan	KMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik gri	45-60
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₈ .2H ₂ O	Siyah-koyu gri	35-60
Hausmanit	MnMn ₂ O ₄	Kahverengi-siyah	72
Braunit	3Mn ₂ O ₃ MnSiO ₃	Kahverengi-siyah	50-60
Biksbit	(Mn,Fe) ₂ O ₃	Siyah	30-40
Jakobsit	MnFe ₂ O ₄	Siyah	24
Hollandit	BaMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik gri	24
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik gri	24
Rodokrosit	MnCO ₃	Kırmızı-pembe-kahve	48
Rodonit	MnSiO ₃	Pembe	42
Alabandit	MnS	Demir siyahı	63



Şekil 2.1 Parça manganez cevheri (URL-1).

2.3 Türkiye Mangan Yatakları

Türkiye manganez potansiyeli olarak % 0,11'lik bir paya sahiptir. Başka bir deyişle Türkiye'de dünya çapında büyük manganez yatakları yoktur. Mevcut yataklarda da Mn tenörü fazla yüksek değildir. Demirli-mangan (% 10-35 Mn) cevherleri rezervlerin büyük bir bölümünü oluşturur. Bilindiği gibi manganez cevheri olarak düşünülmeyen manganlı demir cevheri demir-çelik fabrikalarında sinterde kullanılarak manganez cevheri kullanımından tasarruf sağlar. Türkiye'de manganlı demir (% 5-10 Mn) cevheri de bulunmaktadır. (Hekimhan-Deveci) Türkiye'de bulunan manganez cevheri, genelde metalurjik manganez cevheri grubunda değerlendirilebilir. Zonguldak Ereğli çevresindeki manganezler Üst Kretase andezit volkanizmasına bağlı volkano-sedimanter oluşumlardır. Cevherleşme Üst Kretase aglomeralarının üzerindeki tüfit ve kumtaşları içerisinde. Bu bölgedeki çok sayıda zuhurlardan en önemlisi Ereğli-Ramazanlı-Kızılamba sahasıdır. Kastamonu-Tosya çevresindeki cevherleşmeler Liyas ve Liyas öncesi yaşlı volkanik ve sedimanter kayaç istifinde, daha çok pelajik kireçtaşı ve çörtler içerisinde yer alan volkano sedimanter oluşumlardır. Doğu Karadeniz bölgesindeki cevherleşmeler Üst Kretase dasit ve andezit volkanizmasına bağlı olarak oluşmuş volkano sedimanter kökenlidir. Yörede çok sayıda zuhur vardır. Güneydoğu Anadolu yöresindeki cevherleşmeler, radyolaritler içerisinde ve radyolaritler ile ardalanmalı olarak oluşmuş volkano sedimanter karakterdeki oluşumlardır. Ankara çevresindeki cevherleşmeler Üst Kretase yaşlı ofyolit karmaşığının radyolaritleri ve

tersiyer volkanizmasının tüfleri içindeki volkano sedimanter olarak oluşmuşlardır, önemsizdirler.

Trakya bölgesindeki manganez cevherleşmeleri Eosen yaşlı kireçtaşları üzerine transgressif olarak gelmiş Oligosen yaşlı marnlar içerisindeki sedimanter olarak oluşmuşlardır. En önemlileri İstanbul-Çatalca Binkılıç ve İnceğiz sahalarıdır. Ancak tenörleri düşüktür. Erzincan çevresindeki cevherleşmeler daha çok hidrotermal kökenli yataklar olup bu yataklarda ülkemizin en kaliteli Mn cevheri vardır. Çöpler, Dilli ve Kekik pınarı zuhurları bunların en önemlileridir. Ancak bunlardan Çöpler ve Kekik pınarında cevher bitmiştir. Bursa-Bilecik ve Balıkesir bölgesinde volkanodesimanter ve metamorfik Mn cevherleşmeleri yer almaktadır. Ancak ekonomik değerleri yoktur. Güneybatı-Anadolu bölgesi, sedimanter kökenli yatakların bulunduğu en önemli bölgedir. Buradaki manganez yataklarının birçoğu geçmiş yıllarda işletilmiştir. Yörede bulunan Denizli-Tavas-Ulukent yatağı 4 milyon tonluk rezervle Türkiye'nin en büyük yatağıdır (DPT,1996).

Ülkemizde mangan madenciliği diğer metalik madenlere göre oldukça düşük olup bilinen yataklar genellikle küçük boyutlu ve kalitesi düşük yataklar şeklindedir.

Ülkemizdeki Mn yataklarını:

- a. Ofiyolitik karışıklar içindeki Mn yatakları,
- b. Toros Kuşağı'ndaki karbonat istifinde siyah şeyllerle ilişkili yataklar,
- c. Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki volkanitlerle ilişkili yataklar ve
- d. Trakya havzasındaki sedimanter yataklar şeklinde gruplamak mümkündür.

2.4 Dünyada Mangan Yatakları

Manganez yatakları değişik yollardan oluşmakta ve çeşitli tipte yataklanmalar vermektedir. Manganez yatakları jeolojik oluşum esasına göre dört gruba ayrılırlar.

Hidrotermal Manganez Yatakları: Bu yataklar genel olarak filon damar, mercek ve düzensiz şekiller halinde olup, epitermal safhaya aittirler. Plütonik ve sübvolkanik magma ocaklarından türeyen hidrotermal gelişlerin sonucunda oluşurlar. Manganez yataklarının en önemli mineralleri, siyah manganez oksitlerinden psilomelan ve pirolüsit başta olmak üzere

manganit, braunit ve hausmanit'tir. Bu tür manganez yatakları büyük rezervler vermezler. Buna karşın kimya endüstrisinde kullanılabilir kalitede yüksek tenörlü manganez cevherlerine sahiptirler.

Sedimanter Manganez Yatakları: Bu tip yataklar belirli kaynaklarda görülen manganez bileşiklerinin asit veya nötr sularda uygun pH'larda çözülmesi, manganez humat, bikarbonat, klorür, sülfat, oksit biçiminde taşınması ve tortulaşma yörelerinde uygun pH koşullarında çökmesi veya detritik birikimi ile oluşmaktadır. Bu yataklarda cevher mineralleri çoğunlukla yumru, şekilsiz, toprağımsı yığınlar veya pisolitik yapıdadır. Çok büyük rezervler vermekte olan bu tip yatakların demir tenörü yüksek olup, bazı safsızlıklar içerirler. En çok rastlanan mineraller pirolüsit ve psilomelan ile rodokrosit'tir. Eski Sovyetler Birliği'ndeki Chiatura ve Nikopol, Avustralya'daki Groote Eylandt yatakları en önemli sedimanter manganez yataklarıdır.

Rezidüel (Kalıntı) Manganez Yatakları: Bu tip yataklar, bileşiminde az miktar manganez bulunan kayaçların atmosfere yakın kısımlarında meydana gelen ufalanma işlemi sonucu kimyasal yoldan kayacın bir kısım elementlerinin taşınıp, manganezin yerinde kalıp zenginleşmesi ile oluşurlar. Büyük rezervler veren bu tür yataklardan metalurjik ve kimya endüstrisinde kullanılabilir kalitede cevher üretilebilmektedir. Hindistan'daki Riher ve Orissa ile Gabon'daki Moando yatakları bu tür oluşumlara örnektir.

Metamorfik Manganez Yatakları: Çeşitli yollarla oluşan manganez yataklarının sıcaklık ve basınç altında değişime ve zenginleşmeye uğraması sonucu oluşan bu yataklar kaliteli olup, ortalama % 40-50 Mn içerirler (DPT, 2001).

2.5 Mangan Rezervleri

2.5.1 Dünyada Durum

Dünya manganez rezervleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Toplam manganez rezervleri yaklaşık 5 milyar ton olup, bu rezervlerin % 90'ı Güney Afrika ve Ukrayna'da bulunmaktadır. Ayrıca, okyanus diplerindeki nodüllerde çok önemli manganez kaynaklarıdır. Manganez statik rezervi ise 79 yıl olarak verilmektedir.

Tablo 2.3 Dünya Manganez Rezervleri (DPT, 2001)

ÜLKELER	Rezerv (Milyon ton)	Toplamda oranı (%)
AFRİKA		
Güney Afrika	370	54,2
Gabon	45	6,6
Gana	1	0,1
Fas	1	0,1
ASYA		
Çin	40	5,9
Gürcistan	7	1,0
Hindistan	24	3,5
AVRUPA		
Ukrayna	135	19,8
Diğerleri	5	0,7
ORTA VE GÜNEY AMERİKA		
Brezilya	21	3,1
Meksika	4	0,6

Bugünkü durumda dünyanın en büyük manganez üreticisi Rusya ve Ukrayna olup Kafkasya'daki önemli yataklardan, dünya üretiminin yarısını oluşturan 18 milyon ton/yıl civarında manganez üretirler. Söz konusu cevherler ortalama % 28-33 oranında Mn içerirler. Diğer önemli manganez yatakları Hindistan'ın merkez bölgesinde, Altın Sahilinde, Güney Afrika'da, Brezilya'da ve Fas'ta işletilmektedir.

Uluslararası mangan ticareti, Avrupa, Kuzey Amerika, Japonya ve Güney Doğu Asya'daki endüstrileşmiş ülkelerin tüketimi ile yakın ilişkilidir. Günümüzde endüstrileşmiş ülkelerin çoğu mangan gereksiniminin çoğunu alalım olarak üretmektedir. Birleşik Krallık ve Almanya mangan alışımlarının üretimine odaklanmıştır. Avrupa da Fransa, Norveç, İspanya gibi ülkeler de bu tür ferroalaşımların ihracatçısı olmaya başlamışlardır.

Dünyadaki manganez cevherlerinin büyük bir çoğunluğu ortalama %30 Mn içerdiklerinden; metalurji, kimya ve pil endüstrisi için gereken Mn içerikli cevherler, cevher hazırlama ve metalurji yöntemleri ile elde edilmektedir.

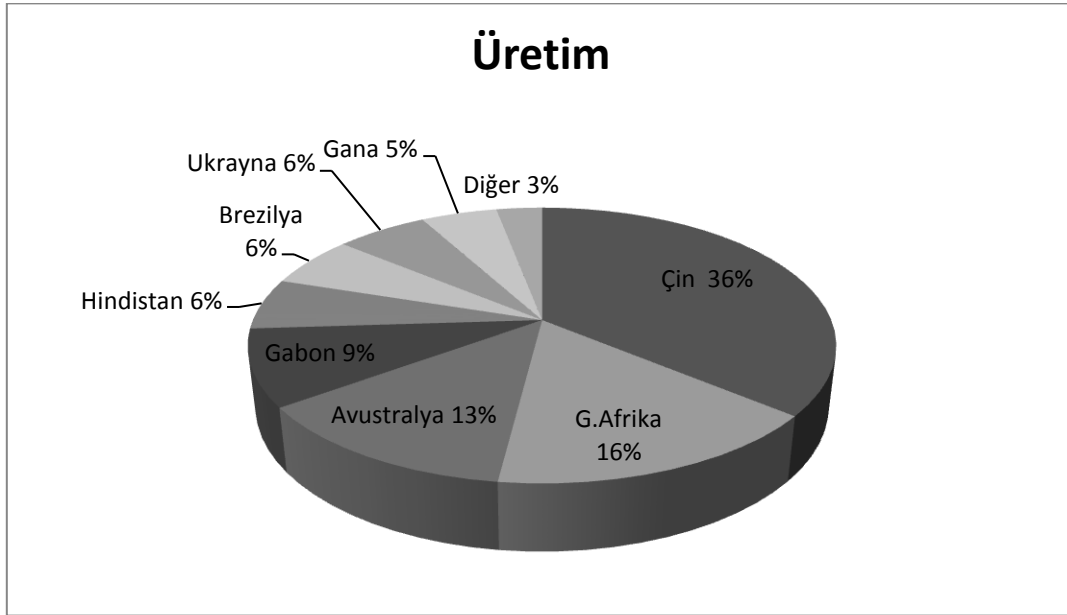
Metalurji endüstrisinin diğer alanlarının, istediği koşullardaki manganez cevherleri, doğrudan yurdumuzda bulunan yüksek içerikli tüvanan cevherlerden ya da elle ayıklama yoluyla

içerikleri yükseltilecek cevherlerden sağlanmaktadır. Halen kimya ve batarya endüstrisinin istediği içerikteki manganez cevherlerinin % 80'i, ferromangan tüketimimizin ise tamamı yurt dışından dışalım ile karşılanmaktadır (URL-2, 2012).

2.5.2 Maden Üretimi ve Tüketimi

Şekil 2.2'de 2006 yılı itibarı ile manganez cevheri üretim değerleri ülkelere göre verilmiştir. Bu grafikte en çok dikkat çeken nokta, en çok rezerve Güney Afrika sahip olmasına rağmen manganez cevheri üretiminde başı çeken ülke Çin görülmektedir. 2006 yılı itibarıyla toplam üretim 34 milyon ton olup Çin'in üretim içindeki payı %35 olarak gerçekleşmiştir.

Dünya manganez tüketimi direkt olarak çelik endüstrisinin ihtiyaçlarına bağlıdır. Günümüzde ortalama tüketim, ton çelik başına yaklaşık 7,5 kg dır. Çeliğin kimyasal yapısındaki değişimler, manganez gereksiniminde de değişime neden olmaktadır.



Şekil 2.2 2006 yılı itibarıyla Dünya manganez cevheri üretim payları (URL-3, 2006)

2.5.3 Türkiye de Durum

Tablo 2.4'te Türkiye manganez rezervleri yer almaktadır. Türkiye manganez rezervleri görünür + muhtemel 4.561.750 ton olup en önemli manganez rezervi 4 milyon ton ile Denizli

Tavas'ta bulunmaktadır. Ayrıca, ülkemizde belirli bölgelerde yaygın olarak manganez cevher yatakları bulunmaktadır. Ancak tenör ve rezervleri Dünya manganez yatakları ile kıyaslandığında küçüktür.

Türkiye'de manganez cevheri üretimi Denizli-Tavas-Ulukent'de yapılmaktadır. Üretim ağırlıklı olarak Erdemir tarafından tüketilmektedir. 1994'e kadar İsdemir ve Kardemir'in de tüketimi söz konusudur. Tablo 2.4'de Türkiye manganez rezervleri gösterilmiştir. Denizli-Tavas-Ulukent manganez cevherinden yapılan üretim miktarları dikkate alındığında, ortalama yılda 20.000 ton'un üzerinde üretimin gerçekleştirilmektedir. Bununla birlikte Kardemir'in yıllık 20.000 ton civarında olan manganez ihtiyacı, % 41,5 Fe + %4-4,5 Mn içeren Deveci siderit cevherlerinden yine yaklaşık yılda 150.000 ton cevher üretilerek karşılanmaktadır (DPT, 2001).

Tablo 2.4 Türkiye Manganez rezervleri (DPT, 2001).

Yatak Adı	İli ve ilçesi	Rezerv Görünür+Muhtemel (Bin ton)	Tenör (%)	Metal İçeriği	Açıklama
Dokuz tekne	Adana- Selimiye	76,5	20,0	15,3	25 Fe + 18,14 SiO ₂
Kontromtaşı	Artvin- Ardanuç	10,0	38,5	3,85	6,3 Fe + 1,38 SiO ₂
Paşalık		8,0	21	1,68	13 Fe + 19 SiO ₂
Balçı	Artvin-Borçka	20,0	42,17	8,43	5,6 Fe + 10 SiO ₂
Seçkiyat		28,8	34,09	9,82	1,67 Fe + 21,51 SiO ₂
Korucular		18,75	42,8	8,02	
Korucular		20,25	22,9	4,64	
Çavdarlı	Artvin- Şavşat	30,0	31,78	9,53	8,99 Fe + 10,28 SiO ₂
Ulukent	Denizli-Tavas	4 000,0	33,86	1 354,4	5,53 Fe + 18,27 SiO ₂
Çağırangözü		5,0	57,85	2,89	
Erdoğmuş		9,2	40-45	3,86	
Dilli	Erzincan- Kemaliye	24,0	43,93	10,54	0,73 Fe + 2,58 SiO ₂
Dostallı	Gaziantep- Burç	2,5	45,3	1,13	22,3 SiO ₂
Karlıca		8,4	34,73	2,91	
Zülfikar		30,0	32,62	9,78	36,29 SiO ₂
Y. Kalecik	Gaziantep- Musabeyli	9,0	30,0	3,6	15,4 SiO ₂
K.Mustafapaşa		145,0	53,65	7,78	21,5 SiO ₂
Suçikan	Muğla- Fethiye	5,0	32,9	1,65	
Mendos		23,0	49,35	11,35	
Çancıkorum	Rize-Fındıklı	5,0	46,9	2,35	4,7 SiO ₂
Çayırdüzü	Rize- Çamlıhemşin	4,5	40	1,8	
Çubuklu	Trabzon- Araklı	18,0	45	8,1	
Kızırnas		3,6	49,23	1,77	
Çağlayan	Trabzon- Maçka	1,5	45,3	0,68	4 Fe
Küçükyaz		3,75	51,0	1,92	3 Fe
Ocaklı		28,0	35,0	9,8	3 Fe
Kızılamba	Zonguldak- Ereğli	19,0	25	6,65	
Düzpelit		5,0	48,0	1,25	
TOPLAM		4 561,75	34,54	1 576	

2.6 Manganın Ekonomik Önemi

Günümüzdeki manganez madenciliği ve endüstrisi çeşitli nedenler ile oldukça geri kalmış ve kaderine terk edilmiştir. Manganez madenciliği ile günümüzde yalnız özel sektör ilgilenmektedir. Bu madencilik konusuna devletin ilgisi oldukça azdır. Yapılmış olan çeşitli araştırmalar ekonomik olan manganez minerallerinin genellikle oksitlerden ibaret olduğunu ortaya koymuş ve bunların pirolusit, psilomelan, manganit ve wad olduğunu belirlemiştir.

Manganez cevherleri genellikle kripto-kristalin, masif ve amorf bileşikler halinde toprağımsı görünümde dirler. Renkleri çoğunlukla kahverengi-siyah'tır. Türkiye gelişim düzeyi içinde ortaya çıkacak yüksek tenörlü manganez oksit cevheri (metalurjik cevherler, kimyevi dereceli cevherler ve batarya endüstrisine uygun dereceli cevherler) ihtiyacını mümkün olduğu kadar yurt içinden karşılamaya gayret etmelidir. Türkiye, bir ölçüde buna öncelikle bu döviz dar boğazında mecburdur. Aynı zamanda kalkınması için gerekli sermaye birikiminin önemli bir bölümü ancak kendi öz kaynaklarının kullanımı şeklinde mümkün olacaktır.

Türkiye'de bilinen manganez yatakları yurdun hemen hemen her yöresine dağılmış olan küçük rezervli yataklardır. Çeşitli dezavantajları nedeniyle bu düşük manganez oksit yataklarının %90'ı çalıştırılmamakta olup ancak %10'unun özel sektör işleticileri tarafından sadece zengin Mn içeren kısımları alınmakta, diğer kısımları atılmaktadır. Keza; birkaç küçük işletmede ise, tenör yükseltmek gayesi ile triyaj yöntemi tatbik edilmekte ve çıkarılan cevherin ortalama %90'ı zayı edilmektedir.

Türkiye'de uzun yıllardan beri manganez yatakları aranmış ve halen aranmaktadır. MTA Enstitüsü ve bazı araştırmacıların çalışmaları sonucu, bugüne kadar ortaya çıkarılmış olan rezervler hemen hemen yurdun her yöresine dağılmış olarak göze çarpmaktadır. Halen var olan bilgiler; birkaç kısa araştırma ile prospeksiyon yapan araştırmacıların izlenimlerini kısaca veren yüzeysel raporlardan oluşmaktadır. Elde olunan bilgiler, yurdumuzda halen bilinen bütün manganez yatak tiplerinin var olduğunu ortaya koymuştur. Ancak özellikle tenörlerin ve bazı durumlarda da rezervlerin düşüklüğü nedeniyle birçok manganez sahası işleticileri tarafından terk edilmiştir.

Günümüzde Türkiye'de manganez madenciliği ile uğraşan ve mali yönden önemsiz sayılabilecek 35'e yakın özel firma bulunmaktadır. Bu sayı, dış satım ve tüketim olanaklarına

göre yıldan yıla değişmektedir. Söz konusu bu işletmelerde üretim genellikle açık ocak işletmesi şeklinde yapılmaktadır. Cevherlerin istenilen tenöre getirilebilmesi için daha çok elle ayıklama yöntemi kullanılmaktadır. Türkiye’ de mevcut tüm ocaklarda işletme yaz aylarında yapılabilmektedir. Fakat birkaç yeraltı ve yerüstü işletmesi hariç, kış aylarında üretim yapılamamaktadır.

Türkiye’de manganez madenciliği, yurdumuzun manganez gereksinimini karşılamamaktadır. Bunun nedenleri;

- a. Yurdumuzda manganez işleten şirketler genellikle mali yönden zayıf, yatırım yapmaktan çekinen küçük şirketlerdir.
- b. Yurt içi tüketicileri uzun vadeli anlaşmalardan sakınmaktadırlar. Bağlantılar genellikle yıllık yapılmaktadır. Bu durum ise, işletmeciyi olumsuz yönde etkilemekte ve uzun vadeli yatırımlardan kaçınmaktadır.

Türkiye manganez üretiminin geleceği ve dolayısıyla manganez dış satımı için uluslararası manganez pazarının durumu büyük önem taşımaktadır. Bugünkü dünya manganez pazarını şu şekilde tanımlamak olanaklıdır:

- a. Dünya manganez ticareti tamamen büyük üretici ülkelerin hâkimiyeti altında bulunmaktadır. Rusya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Brezilya, Hindistan, Çin ve Gana 1975 yılına kadarki rakamlara göre ortalama yıllık üretimlerin %80’ini vermişlerdir. Ayrıca, ortalama 1 milyon ton manganez üretimi ile bu büyük üreticiler grubuna son yıllarda Avustralya’da girmiştir.
- b. Son yıllardaki dünya manganez işletmeciliğindeki gelişim; cevher kalitesinin düzeltilmesi, işletme ve ocakların büyümesi, küçük işletmelerin bu yüzden kapanması yönünde olmuştur. Hemen hemen hepsinde açık işletmelerle manganez çıkarılan bu büyük ocaklar, yalnızca çok sayıdaki küçük işletmeleri ezmekle ve onların kapasitelerini yüklenmekle kalmamışlar, son yılların yükselen dünya manganez gereksinimini ve tüketimini karşılamayı başarmışlardır.

- c. Bilinen dünya manganez rezervleri, üretim eşit kaldığı takdirde 80–100 yıldan kısa bir süre gereksinmeye yetecektir.
- d. Dünya manganez pazarındaki ticaret daha çok kısa vadeli anlaşmalarla olmaktadır. Ellerindeki cevher kalitesi yüksek olan büyük şirketler, manganez pazarlarını ellerinde tutmaktadırlar.
- e. Üretimin genellikle tüketime göre fazla olması nedeniyle dünya manganez pazarı bir “alıcı pazar” karakterini taşır ve bu durum daha uzun bir süre bu özelliğini taşıyacağını göstermektedir. Sık sık manganez fiyatlarının düşmesi bu olayı doğrulamaktadır.
- f. Gerek metal halindeki manganez ve gerekse ferromangan, son yıllarda alıcılar tarafından tüvenan manganez cevherlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Halen manganez cevheri satan ülkeler için, manganezi cevher olarak değil, metal haline getirdikten sonra ya da ferromangan ürettikten sonra satışa çıkarma zorunluluğu doğmuştur. Bugün hiçbir ülke %40–45 Mn içeriğinden daha az mangan içeren ve aktivitesi belirli bir değerin altında olan manganez cevherlerini satın almamaktadır.

Türkiye hiçbir zaman ve hiçbir şekilde rekabet şansına sahip değildir. Bu nedenle, Türkiye'nin öncelikle kendi manganez gereksinimini kendi karşılamak amacına yönelmesi zorunluluğu doğmaktadır. Bugünkü Türkiye manganez madenciliği yıllık %35 Mn bazına göre (Demir-çelik, ferromangan, kimya ve pil endüstrileri toplamı olmak üzere) yaklaşık olarak 100.000 ton tahmin edilen bu miktar kendi gereksinimini karşılayabilecek durumda olmadığını gösterir. Bu durumun nedenleri de şu şekilde sıralanabilir:

- a. Şimdiki durumda var olan yataklarımızda bulunan manganez cevherlerimizin Mn içeriği kabul edilebilir sınırlarda olmayıp, doğrudan kullanma olasılığı bulunmamaktadır.
- b. Yurdumuzda manganez madenciliğini ellerinde tutan firmalar, kapasitelerinin çok küçük olması nedeniyle genellikle manganez madenciliğini ancak en uygun koşullar (yüksek fiyat, az masraf gibi) altında yapabilmektedirler.

- c. Manganez üreticilerine, tüketiciler tarafından uzun vadeli ve sabit bir alım miktarı garantilenmediği için, işletme ve yatırım planlaması bu üreticilerin mali güçlerinin dışında bulunmaktadır. Hiçbir manganez üreticisi uzun vadeli bir yatırıma yönelmemektedir. (Atak 1974; Cyanamid 1980; Bayat 2009).

2.7 Kullanım Alanları ve Arz-Talep Durumu

Türkiye’de manganez kullanım alanları manganezin Dünyadaki kullanım alanlarıyla paralellik göstermektedir. Türkiye’de manganez başlıca demir-çelik ve kimya sanayinde kullanılmaktadır. Genelde manganez tüketiminin yaklaşık % 95’i parça mangan cevheri ve alaşımları şeklinde demir-çelik endüstrisinde, % 5’i de kimya sanayiinde olmaktadır. Kimya sanayiinde kullanılan manganez değişik sahalarda ve miktarlarda olmak üzere; suni gübre, cam, pil, seramik, oto boyası, refrakter, çimento, ilaç, fotoğrafçılık, petrokimya ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır.

Türkiye’de Denizli-Tavas-Ulukent manganez cevherinden başka önemli oranda manganez cevheri üretimi bulunmamaktadır. Bu yataktan yılda 20.000 ton/yıl’ın üzerinde üretim yapılmakta ve bu üretim Erdemir başta olmak üzere İsdemir ve Kardemir tarafından tüketilmektedir. Ancak, 1995’ten itibaren üretimin tamamı Erdemir tarafından kullanılmaktadır. Kardemir’in manganez cevheri ihtiyacını Deveci sideritlerinden karşıladığı ve yaklaşık 150.000 ton/yıl cevher (20.000 ton Mangan eşdeğeri) tükettiği görülmektedir. Ayrıca Kardemir, ferromangan ve ferrosiliko mangan da tüketmektedir. Kardemir’in yıllık ferromangan tüketimi 1992’de 4.139 ton’dan 1999’da 1.244 ton’a düşmüştür. Yine ferrosiliko mangan tüketimi de 1996’da 3.116 ton olup, 1999’da 2.613 ton’a gerilemiştir. Sonuç olarak Kardemir ferromangan ve ferrosiliko mangan ihtiyacını ithal etmek suretiyle karşılamaktadır.

Erdemir manganez cevheri ihtiyacını büyük oranda Denizli-Tavas-Ulukent manganez yatağından, Ferromanganez ihtiyacını ise ithalat yoluyla karşılamaktadır. 1999 yılı itibariyle Erdemir’in manganez cevheri tüketimi 31.605 ton ve ferromanganez tüketimi 11.934 ton’dur. İsdemir’in mangan ürünleri tüketimi ise, ithalat yoluyla karşılanan ferromangan ve ferrosiliko mangan ile iç piyasadan sağlanan manganez cevheri ve demirli mangandır. 1999 yılı itibari ile tüketimler şöyledir: Ferromangan 7.679 ton; ferrosiliko mangan 3.233 ton ve demirli mandan 19.642 ton’dur. Manganez cevheri tüketimi ise bulunmamaktadır. DİE verilerine göre; Türkiye’nin manganez cevheri ve diğer manganez cevheri kalemlerinde

ihracatı bulunmaktadır. Yine Türkiye'nin aynı kalemlerde ithalatı da mevcuttur. Veriler sağlıklı bir değerlendirme için yeterli görünmemektedir. ABD'de manganezin kullanım alanları Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5 ABD'de Manganezin kullanım alanları (DPT, 2001)

Ürün /Alan	(%) Oranı
Manganez Metal	
Çelik (Alaşım Çelikleri Dahil)	19
Alüminyumlu Alaşımlar	68
Diğer Alaşımlar	13
Ferro Manganez	
Çelik (Alaşım Çelikleri Dahil)	97
Pik Demirler	3

2.8 Mevcut Durumun Değerlendirilmesi

Denizli-Tavas dışında işletilen önemli manganez yatağı bulunmamaktadır. Türkiye manganez rezervi, görünür + muhtemel, 4.561.750 ton olup bunun 4.000.000 ton'u Denizli –Tavas yatağındadır. Bu yatakta yaklaşık 20.000 ton yıllık üretim yapılmaktadır. Genelde ülkemizdeki mangan yataklarının rezervleri az ve tenörleri düşüktür. Demir-çelik sektöründe manganez cevheri ile manganez ürünlerinden ferromangan ve ferrosiliko mangan kullanılmaktadır. Türkiye' de bu sektörün ferromangan ve ferrosiliko mangan ihtiyacı ithalat ile karşılanmaktadır. Demir cevheri ihtiyacı ise, Denizli-Tavas yatağı ile Deveci manganlı demir ve demirli mangan cevherleri ile karşılanmaktadır. Ayrıca, pil sektörünün ihtiyaç duyduğu % 78-80 Mn tenörlü manganez cevheri de kendi olanaklarımızla temin edilemediğinden gereksinim ithalatla karşılanmaktadır (Geçmiş dönemlerde bu ihtiyacın bir kısmı Erzincan-İliç manganez ocağından karşılanmıştır). İhtiyaç duyulan ve ithalat yoluyla sağlanan ferromangan ihtiyacı önemli bir gider oluşturmaktadır. Bu değer 10 Milyon US\$'ın üzerindedir. Yine ferrosiliko mangan ihtiyacı da, önemli bir gider kalemi olarak ortaya çıkmaktadır. Bugüne kadar ithalat yoluyla sektörün ferromangan ve diğer manganez ürünlerine olan ihtiyacı karşılanmıştır. Yurt içinde bu ürünlerin üretimi yoluna gidilmemiştir. Manganezin ithal ürünlerine yapılan ödemeler dikkate alındığında bu ürünleri üretecek bir tesisin kurulmasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır (DPT, 2001).

BÖLÜM 3

MANGANIN HİDROMETALURJİK KAZANIMI

3.1 Giriş

Hidrometalurjinin esas özelliği, metallerin sıvı içerisinde çözünmesi ve daha sonra diğer kimyasal uygulamalara geçilmesidir. Diğer bir deyişle, hidrometalurjik prosesler metalik fraksiyonun çözünmesi için asidik veya alkali ortamdaki liç işlemleri ve saflaştırma işlemleri, metal solüsyonlarının kazanımı ile ilgili kullanılan kimyasal prosesleri içermektedir. Hidrometalurjik yöntemler, pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında genellikle daha ekonomik ve daha etkilidirler. Hidrometalurjik proseslerde metal ayırma yöntemleri, düşük enerji tüketimi, yüksek metal seçiciliği ve partikül üretilmediği için havayı kirletmemesi ile karakterize edilir (Salgado 2003; Bernandes 2004; Veloso 2005). Hidrometalurjik yöntemler daha gerçek, daha tahmin edilebilir, daha kolay kontrol edilebilir ve temiz proseslerdir (Andrews 2000).

Cevherden metal elde edilmesinde metalin sulu bir tuz çözeltisinin kullanılmasına dayalı metalurji işlemidir. İşlemin başlıca aşamaları, metalin veya metal bileşiğinin, çoğunlukla başka kimyasal çözücülerle birlikte suda çözündürülmesi (Liç); artıkların ayıklanması ve metalin ya da arı bileşiklerinden birinin çözültiden, kimyasal veya elektrolitik yöntemlerle çöktürülerek elde edilmesinden oluşur.

3.1.1 Hidrometalurjinin Avantajları

Hidrometalurjinin avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- a. İnsanoğlu öncelikli olarak yüksek tenörlü cevherleri kullanmıştır. Günümüzde yüksek tenörlü cevher kalmamıştır. Bu yüzden düşük tenörlü cevherler kullanılmak zorundadır. Pirometalurjide belli bir tenörün altında izabe yapılamaz. Hidrometalurjide düşük tenörlerde bile çalışılabilir.

- b. Kompleks cevherlerin içerisindeki metaller ayrı ayrı selektif olarak elde edilebilir.
- c. Sulu ortamlardaki reaksiyonlar hızlı ve homojendir. Homojen olmasından yararlanarak sulu ortamlardaki reaksiyonlar, otomatik kontrol sistemleri ile kontrol edilir.
- d. Elde edilen ürünler %99.99 safılıktadır.
- e. Üretim verimliliği yüksektir.
- f. Pirometalurjideki gibi fırınlar yoktur. Bu yüzden hidrometalurjinin ilk yatırım maliyeti daha düşüktür.
- g. Pirometalurjinin fırınlarının enerji, refrakter, elektrot vs. maliyetleri bulunmaktadır. Hidrometalurjide ise bu masraflar yoktur. Örneğin otoklavda sıcaklık sadece 25-250°C, basınç ise sadece 1-40 atm'dir. Bu yüzden hidrometalurjinin işletme maliyeti daha düşüktür (Kuşkonmaz 2001).

3.1.2 Hidrometalurjik Proseslerin Dezavantajları

Hidrometalurjinin dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- a. Hidrometalurjik prosesler genellikle oda sıcaklığında gerçekleştiğinden nispeten yavaştır, buna karşılık pirometalurjik prosesler yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden daha hızlıdır. Dolayısıyla günlük kapasite yüksektir.
- b. Yüksek tenörlü cevherlerden metal kazanılmasında hem hidrometalurjik hem de pirometalurjik metotlar uygundur ancak enerji açısından pirometalurjik prosesler daha avantajlıdır (Karakuş 2011).

3.2 Liç İşlemi

Cevher tenörlerinin gün geçtikçe düşmesi, liç uygulamasını daha da güncelleştirmiştir. Liç, cevherdeki metalin hazırlanan solüsyonda çözünebilir hale gelmesi ve bu sırada yabancı elemanların çözünmemesi gerekir.

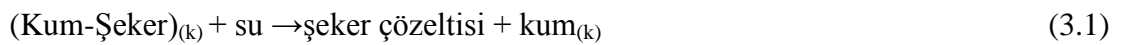
Liç yapımında kullanılan hammaddeler, çözünmede kullanılan asit çözeltiden hariç olarak cevher, konsantre ve kalsinedir. Liç yapmaya elverişli olan cevherler, esas itibariyle gravite konsantrasyonu, flotasyon ve diğer yöntemlere uygun olmayan cevherlerdir. Çözeltide asitler, alkaliler kullanılabilirle beraber, en çok sülfürik asit ve bazı tuzlar kullanılmaktadır. Sülfürik asidin tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir:

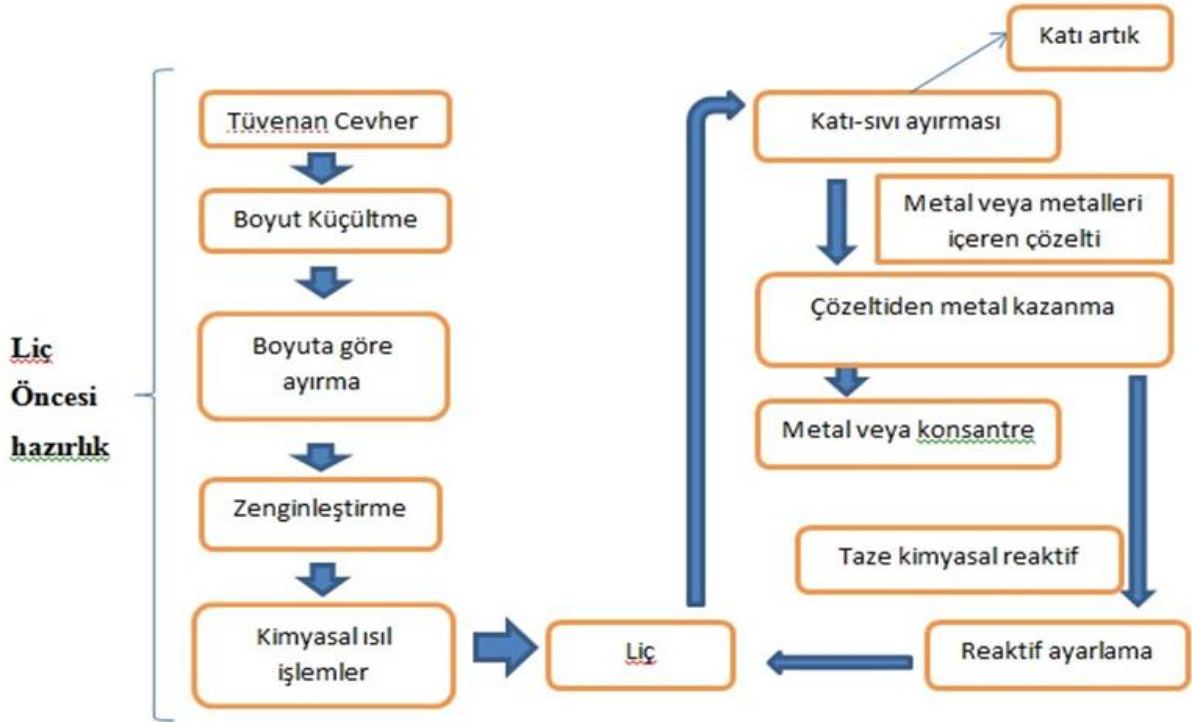
- a. Çözme özelliğinin iyi olması,
- b. Her zaman sağlanabilir olması,
- c. Ucuz olması

Liç işlemi sırasında çözeltiye geçme hızını arttırmak amacıyla değişebilecek etkin parametreler;

- a. Sıcaklık,
- b. Zaman,
- c. Çözeltideki asit konsantrasyonu,
- d. Hava ve oksijen kullanımı şeklinde sıralanabilir (Kuşkonmaz 2001).

Genel anlamda, sulu ortamda, bir katıdan çözünür kısmın uygun çözücü reaktifler kullanılarak çözeltiye alınması, çözünmesi işlemidir. Liç işlemine örnek denklem (3.1)'de verilmiştir.



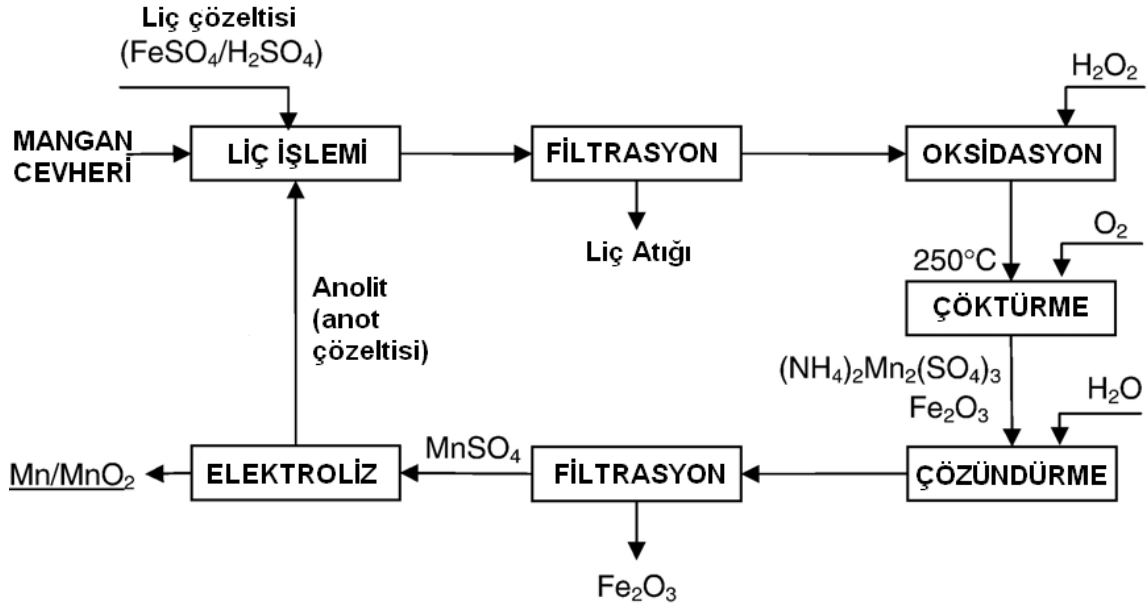


Şekil 3.1 Liç öncesi işlemler ve liç işlemi (Karakuş 2011).

3.2.1 Mangan Cevherinin Liçi

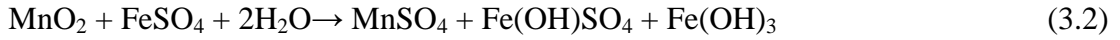
3.2.1.1 Ferro Demir çözeltisiyle redükleyici liç

Mangan cevherinin veya mangan içeren çamurların asidik ferro sülfat veya asidik tuz çözeltileriyle işlenmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Düşük mertebeli mangan cevherinin zayıf $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$ çözeltisiyle liç edilerek mangan kazanılması üzerine USBM (U.S. Bureau of Mines) yeni bir proses geliştirilmiştir. Prosesin akım şeması Şekil 3.2’de verilmiştir. Bu proses Fe(III)’ün yüksek sıcaklık hidrolizini ve manganın mangan duble tuzu, $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, olarak spontane çöktürülmesini içermektedir. Bu tuz daha sonra su içinde çözündürülerek çökmüş olan Fe_2O_3 den ayrıştırılır. Bu yolla saf mangan elde edilmesi için elektroliz işleminde kullanılacak doygun mangan çözeltisi elde edilir.

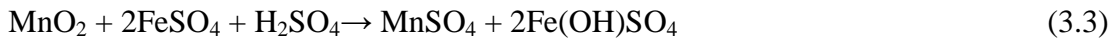


Şekil 3.2 Mangan cevherinin liç işlemi için zayıf asidik çözelti (pickling liquor) kullanan prosesin akım şeması (Zhang ve Cheng 2007)

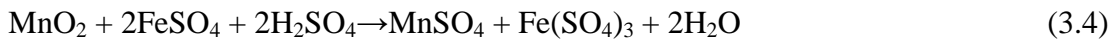
DAS vd. (1982) yaptıkları çalışmada düşük mertebeli mangan cevherindeki mangan oksidin ferro sülfatla reaksiyonunun üç yolla olduğu belirtilmiştir. Bunlardan ilki nötral ferro sülfat çözeltisi ile reaksiyondur.



İkincisi ferro sülfat çözeltisi ve az miktarda asitle olan reaksiyondur.



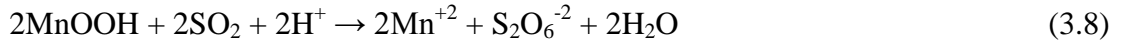
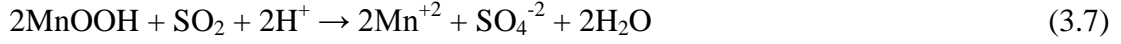
Üçüncü reaksiyon ise ferro sülfat ve bol miktarda asitle olanıdır.



3.2.1.2 SO₂ ile redükleyici liç

Mangan nodüllerinin (ufak maden parçası) ve düşük mertebeli mangan cevherlerinin SO₂ ve sülfür tuzlarıyla redükleyici liçi de çalışılmıştır. Hem persolasyon hem de ajitasyon liç

yöntemlerinde sulu SO₂ kullanılması araştırılmıştır. Mangan oksidin liç işlemi esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Bu proseste SO₂, SO₄⁻² ye okside olur ve bir miktar S₂O₆⁻² (dithionate) oluşur. Yan ürün olan dithionate çözeltinin pH değerine, sıcaklığa ve redoks potansiyellerine göre oluşur. 1946 yılında düşük mertebeli mangan cevherlerinden mangan kazanımı için dithionate prosesi geliştirilmişti. Bu da bir tür SO₂ redükleyici prosesidir. Bu prosesin avantajı, redükleyici reaksiyonun yan ürünü dithionate, hem redüklenmiş mangan(II) yi stabilize etmesi hem de çözeltideki kalsiyumun CaSO₄ olarak çökmesine yardımcı olmasıdır. (Zhang ve Cheng 2007).

3.2.1.3 Organik redükthanlarla liç

Manganlı demir cevherlerinin organik redükthanlarla liç işlemi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu amaçla testere talaşı, glukoz, sukroz, laktoz, gliserin, oksalik asit, sitrik asit, tartarik asit, formik asit, triethanolamine ve thiosülfat kullanılmıştır.

Karbohidrat redükthanlar maliyet açısından verimli ve toksik özelliği olmayanlardır. Genel reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Testere talaşı ve oksalik asitte ucuz maliyetli ve kolay bulunması açısından endüstriyel anlamda önem kazanmıştır.

3.2.1.4 Hidroklorik asitle liç

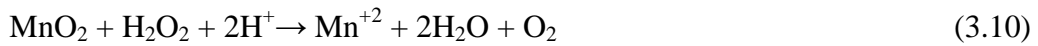
Mangan cevherlerinden mangan kazanımında hidroklorik asit liçi prosesi de kullanılmaktadır. Bu proseste mangan cevheri %5-20 lik HCl çözeltisiyle liç edilmekte ve MnCl₂ oluşturulmaktadır. MnCl₂ ve Cl₂ içeren liç çözeltisi daha sonra Na₂CO₃ ile işleme tabi tutulmakta ve saf MnO₂ çöktürülmektedir. Ancak bu proses pahalı olup ortamda korozif Cl₂ bulunmaktadır.

3.2.1.5 NO₂ ile liç

U.S. Bureau of Mines tarafından geliştirilen bir proseste mangan cevheri NO₂ ile işleme tabi tutularak Mn(NO₃)₂ oluşturulmaktadır. 5 saatlik nitrasyon işlemi sonrasında en az %95 lik mangan ekstaksiyonu sağlanmakta, çözeltide düşük miktarda demir ve fosfat ta bulunmaktadır.

3.2.1.6 Hidrojen peroksitle liç

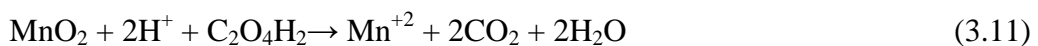
Sülfürik asitle liç işlemiyle mangan ekstraksiyonunda hidrojen peroksit (H₂O₂) ilavesi çalışılmıştır. Burada hidrojen peroksitin rolü, redükleyici bir madde olmasıdır.



0.8 M H₂O₂ ve 0.8 M H₂SO₄ çözeltisiyle 25°C de 2 saat süreyle yapılan liç işlemi sonunda cevherden %98 oranında mangan ekstraksiyonu sağlanmıştır.

3.2.1.7 Diğer liç işlemleri

Yukarıda verilen liç işlemlerine ilave olarak, bio-redüktif liç yöntemi ve elektro-redüktif liç işlemi gibi yöntemler de bulunmaktadır. Heterotrophic organizmalar kullanılarak gerçekleştirilen redükleyici bio-liç işlemi direkt yada indirekt mekanizmayla gerçekleşir. Bioliğin mekanizması, oksalik asit ve sitrik asit gibi organik asitlerin oluşumuna bağlı olup bu asitler mangan oksitleri redükler.



Elektro-liç işlemleri ise kontrollü potansiyel değerleri altında liç çözeltilerinde mangan minerallerinin çözündürülmesidir. Bu metodun temelinde mangan dioksidin bir elektrod olarak kullanılmasıdır, zira bu madde yarı iletkenlidir.

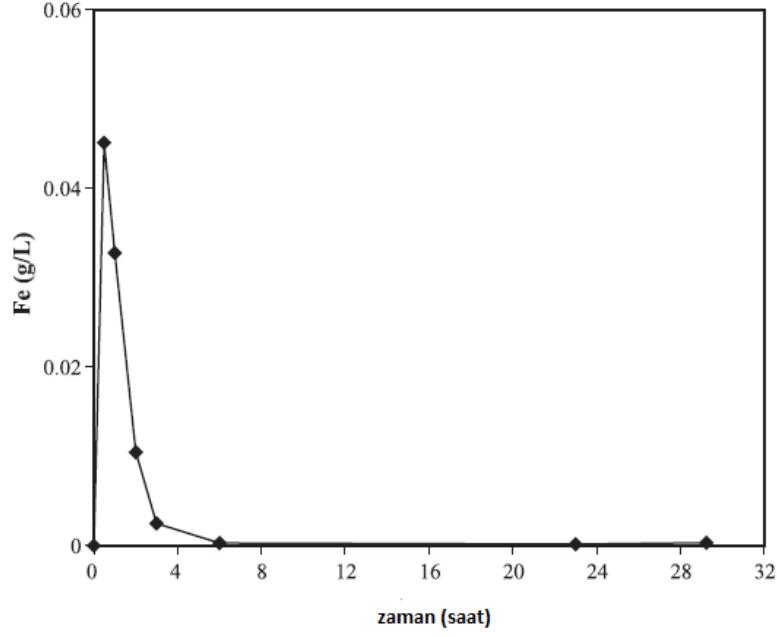


70°C sıcaklık, 50 g/L H₂SO₄ çözeltisinde ve 0 mV potansiyel değerlerinde manganın tamamı ekstrakte edilmiştir (Zhang ve Cheng 2007).

Pagnanelli vd. (2004) yaptığı çalışmada nitrik asit ortamında reaktif olarak glikoz kullanarak düşük tenörlü cevherlerden mangan üretiminin deneysel çalışmalar ile kontrolünü incelenmiştir. Bu çalışmada sıcaklık, glikoz ve nitrik asit konsantrasyonu, partikül boyutunun etkisi araştırılmış ve sülfürik asit kullanılarak yapılan daha önceki çalışmayla mukayese edilmiştir.

Şekil 3.3 te gösterilen nitrik asit ve glikozun +%15 i kullanılarak 80°C de yapılan liç uygulamasında aşağıdaki sonuçlar gözlemlenmiştir;

- a. Deney şartlarına bağlı olarak 23 saat sonrasında %87-99 Mn üretimine ulaşılmıştır.
- b. Demirin başlangıç çözünmesi ve 3 saat sonraki çökeltisinde asit tükenmesi nedeniyle manyetik yapı elde edilmiştir.
- c. Nitrik asit konsantrasyonunun mangan ve demir çözünmesine bu şartlar altında önemli bir etkisi olmamıştır. Fakat sıcaklığın demir çözünmesine etkisi olmasa da, mangan çözünmesine pozitif bir etkisi olmuştur.



Şekil 3.3 Liç esnasındaki Fe çözünmesi (Pagnanelli vd. 2004)

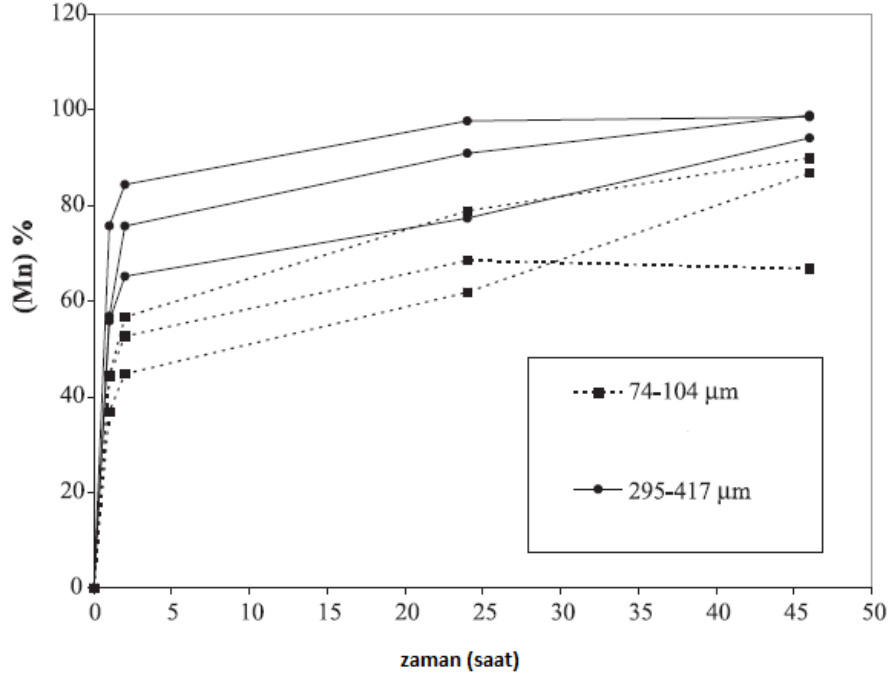
Şekil 3.3 te görüldüğü gibi demir iyonlarının çözünmesi ilk 1 saatte maximum seviyede olmuştur (%0.046), daha sonra hızla düşen bu değer 23 saat süren liç işlemi sonunda % 0 a düşmüştür.

90 °C’de nitrik asit ve glikoz maximum ve minimum seviyelerde kullanılarak yapılan liç uygulamasında şu sonuçlar gözlemlenmiştir;

- Asit konsantrasyonu değişikliğinin demir çözünmesi üzerinde etkisi olmamıştır, ama mangan üretimine pozitif etkisi olmuştur.
- Glikozun her iki metalin üretimine de önemli bir etkisi olmamıştır.

Yine 90 °C’de stokiometrik nitrik asit kullanarak %20 den %40 a glikoz konsantrasyonu incelenmiş ve glikoz konsantrasyon değişiminin mangan üretimini üzerinde pozitif bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Böylece minimum reaktif harcanarak optimum seviyede glikoz konsantrasyonu sağlanmıştır ve %20 stokiometrik altına sabitlenmiştir.

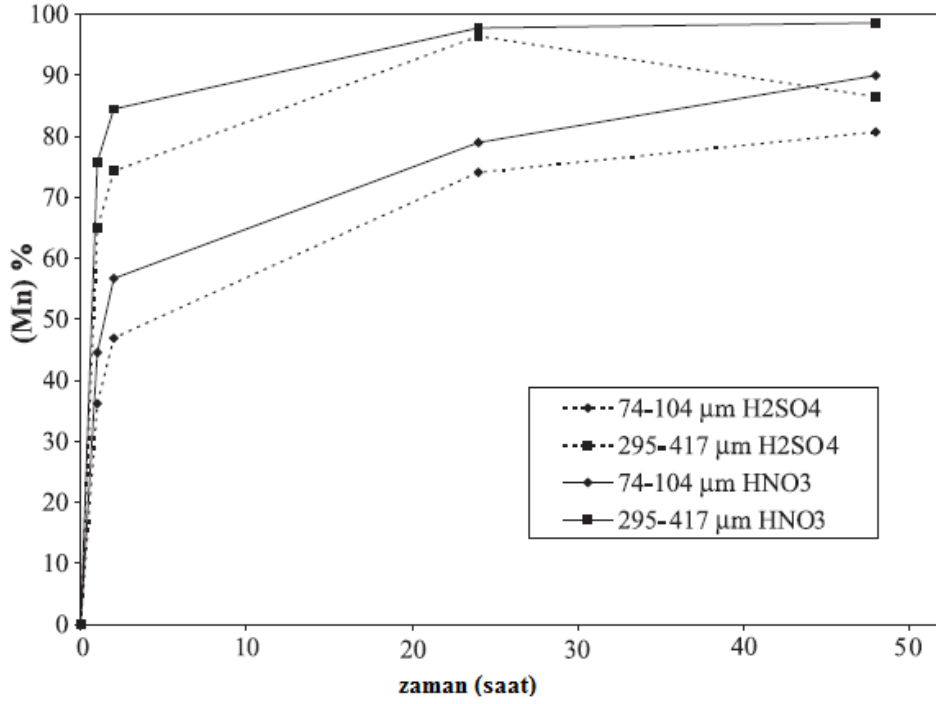
Şekil 3.4 te 90 °C de nitrik asit ve %20 stokiometrik altı glikoz ile mangan üretimine partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Burada 2 farklı boyut kullanılmıştır. Küçük parçaların boyutu 74-104 µm iken; Büyük parçaların boyutu 295-417 µm aralığındadır.



Şekil 3.4 Mn üretimine partikül boyutunun etkisi (Pagnanelli vd. 2004)

Şekil 3.4 te görüldüğü gibi 2 farklı tane boyutunun mangan üretimine etkisi incelenmiş ve sonuç aynı liç süresinde şaşırtıcı bir şekilde kaba taneli cevherde, ince taneli cevhere göre daha fazla Mn üretimi olmuştur. Buda partikül büyüklüğünün artması Mn verimini önemli bir şekilde pozitif yönde etkilediğini gösterir.

90 °C de %20 stokiometrik altı glikoz ile mangan üretimine etkisinde nitrik asit ve sülfürik asitin karşılaştırılması şekil 3.5 te gösterilmiştir.



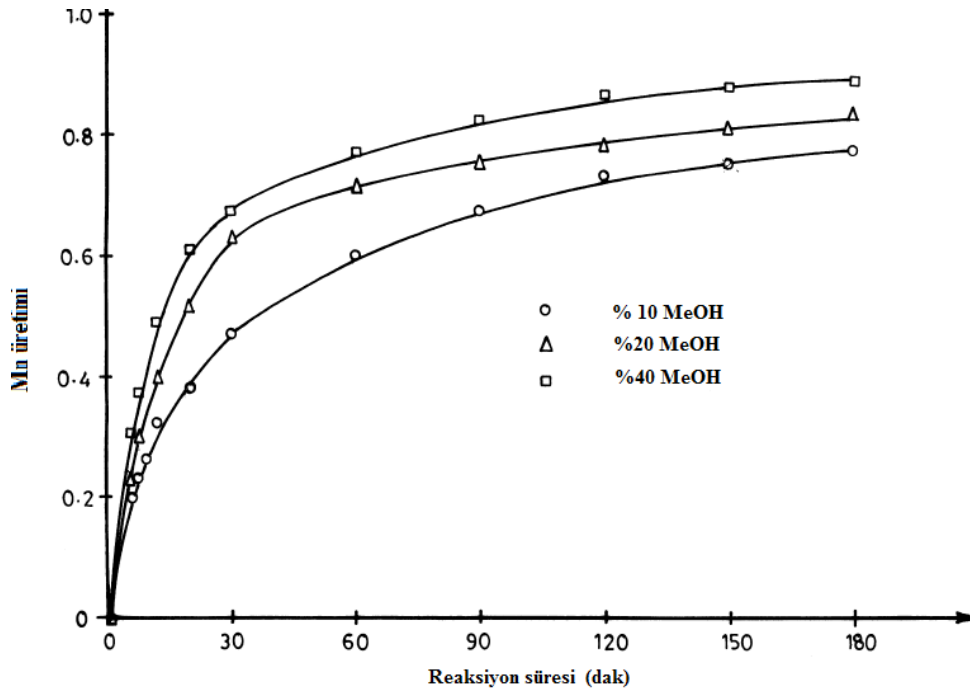
Şekil 3.5 Mn üretiminde nitrik asit ve sülfürik asitin mukayese edilmesi (Pagnanelli vd. 2004)

Şekil 3.5 te görüldüğü gibi aynı şartlar altında yapılan deneyde nitrik asidin Mn üretimine etkisi daha fazla olmuştur. Nitrik asit kullanımındaki Mn üretimi, sülfürik aside kıyasla daha fazladır. Buna bağlı olarak nitrik asit kullanılarak daha az demir çözünmesi elde edilmiştir. Ayrıca partikül boyutunu gözlemleyecek olursak yine kaba olan tanelerde daha fazla Mn üretimi sağlanmıştır.

Bu çalışmada optimum koşulları sağlayan deneyin 90°C’de stokiometrik nitrik asit, glikoz ve kaba taneli cevher kullanılarak 23 saat süren liç işleminde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre sülfürik asit yerine nitrik asit kullanımı daha fazla Mn üretimi ve daha düşük demir üretimi sağlar. Ayrıca kullanılan nitrik asit ve glikoz miktarı daha önceki sülfürik asit kullanılarak yapılan çalışmalardan (Veglio 2000) daha az olduğu belirlenmiştir. (Pagnanelli vd. 2004)

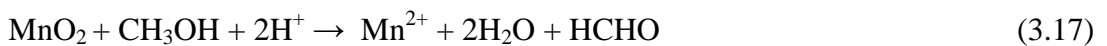
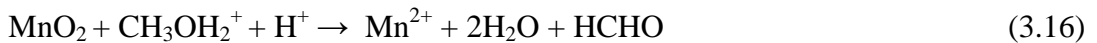
Benzer bir çalışma da (Momade F.W.Y ve Momade Zs.G. 1999) tarafından yapılan sulu metanol-sülfürik asit ortamında mangan oksit cevherinin indirgeyici liçinin kinetiği çalışmasıdır. Burada da metanol ve asit konsantrasyonunun, sıcaklığın ve partikül boyutunun mangan üretimine etkisi incelenmiştir.

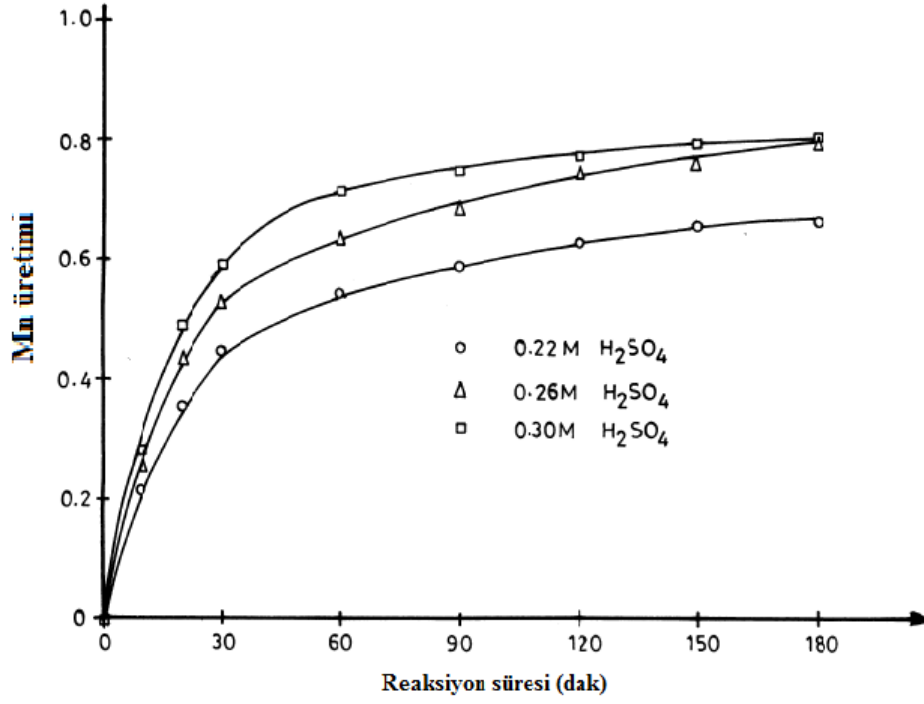
Şekil 3.6 da 160°C’de 3M H₂SO₄ kullanılarak farklı metanol konsantrasyonlarında mangan üretimi gösterilmiştir. Sonuç olarak metanol konsantrasyonunun artışıyla mangan üretimi de artmıştır. %40 MeOH konsantrasyonunda en fazla Mn üretildiği gözlemlenmiştir. Tepkime ara yüzüyle metanol kaynağının oranı sadece sınır tabakasından geçen kütleye bağlı değil, aynı zamanda buhar fazından kaynaklanan tepkimede metanol tüketiminin ne kadar hızlı olduğuna da bağlıdır. 3 farklı MeOH konsantrasyonu (% 10, 20 ve 40) kullanımıyla Mn üretimi üçünde de 0,7 den daha fazladır.



Şekil 3.6 Metanol konsantrasyonunun Mn verimine etkisi (Momade F.W.Y ve Momade Zs.G. 1999)

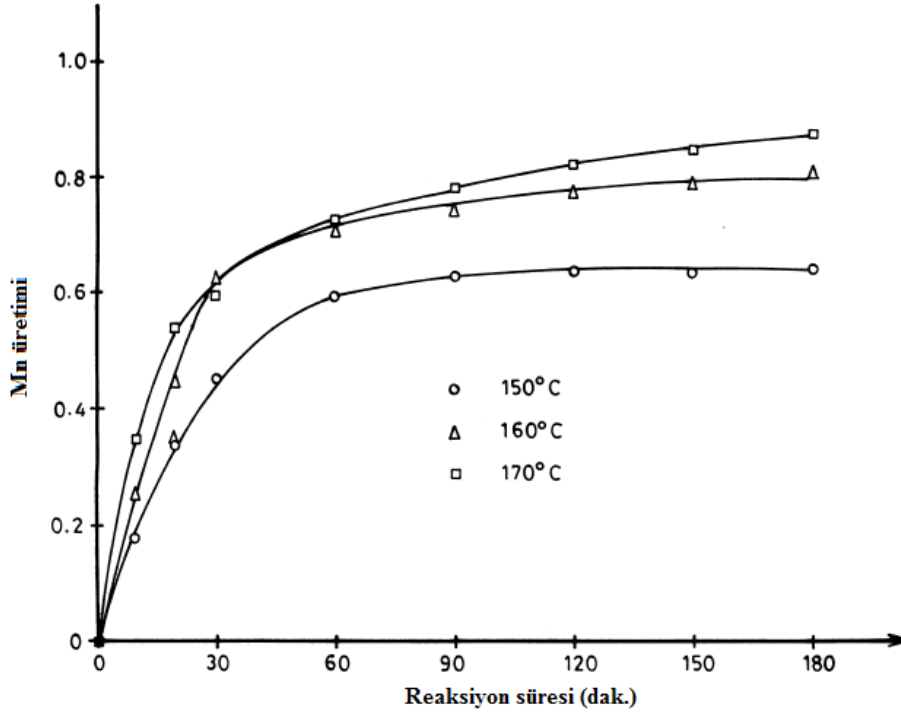
Şekil 3.7 de 160°C de, %20 MeOH kullanılarak 3 farklı sülfürik asit konsantrasyonunun Mn üretimine etkisi incelenmiştir. Burada da asit konsantrasyonunun artışıyla Mn üretiminin arttığı görülmüştür. % 30 H₂SO₄ kullanımıyla en fazla Mn üretimi gerçekleşmiştir. Genel indirgeme reaksiyonları aşağıdaki gibidir;





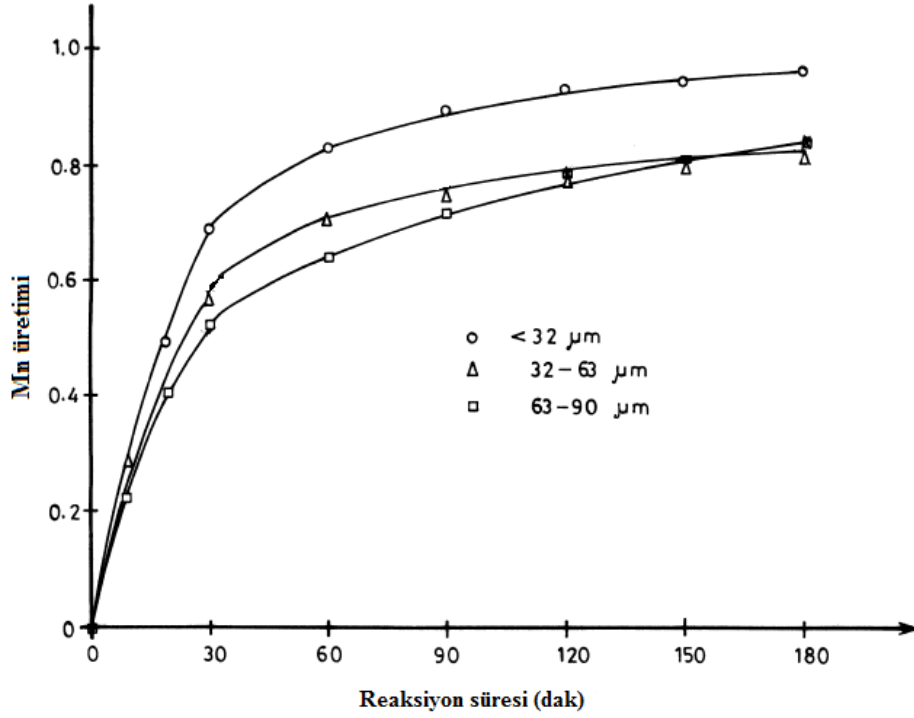
Şekil 3.7 Sülfürik asit konsantrasyonunun Mn verimine etkisi (Momade F.W.Y ve Momade Zs.G. 1999).

Şekil 3.8'de %20 MeOH ve 0.3M H₂SO₄ kullanılarak sıcaklık değişiminin Mn üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Difüzyon kontrollü tepkime mekanizmalarındaki değişiklikten dolayı sıcaklık, reaksiyonun ilk dakikalarında etkili olurken; 60 dakika reaksiyondan sonra önemli bir etki oluşturmamıştır. Sıcaklığın artması Mn üretimine pozitif etki etmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 170°C de en fazla Mn üretimi gerçekleşmiştir. Sıcaklığın artmasıyla spontane tepkimeler artmış ve serbest enerji -233 kJ/mol den -240 kJ/mol'e inmiştir.



Şekil 3.8 Sıcaklık değişiminin Mn verimine etkisi (Momade F.W.Y ve Momade Zs.G. 1999).

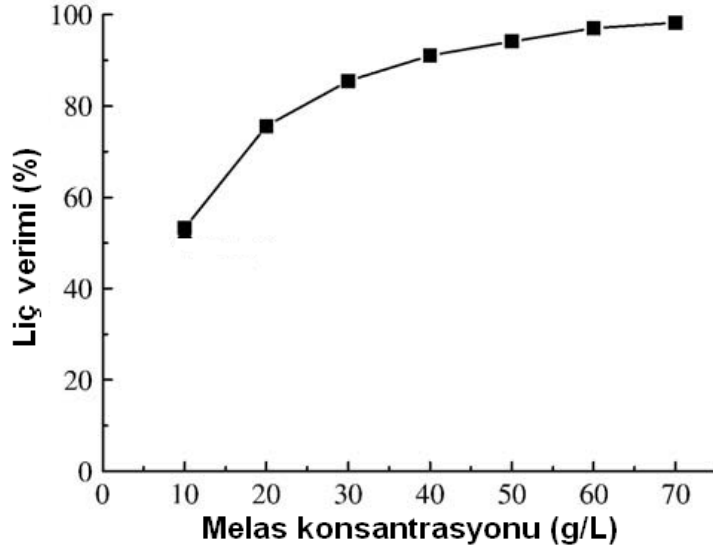
Şekil 3.9'da 160°C'de, %20 MeOH ve 0.3M H₂SO₄ kullanılarak partikül boyutunun Mn verimine etkisi incelenmiştir. Partikül boyutu 32 µm den küçük olan parçaların Mn üretimine etkisinde bariz yoğunlukta olduğu belirtilmiştir. Reaksiyonun ilk dakikalarında partikül boyutu 63-90 µm aralığında olan parçaların etkisi benzer şekilde olmasına rağmen ilerleyen dakikalarda 32 µm den küçük boyuttaki parçaların önemli etkisi görülmüştür. Öğütme enerjisi artışı ve ince öğütmenin ekonomik olması diğer şartları dengede tutacak ve liçin verimini arttıracaktır.



Şekil 3.9 Partikül boyutunun Mn verimine etkisi (Momade F.W.Y ve Momade Zs.G. 1999)

3.2.2 Mangan Cevherinin H₂SO₄ ile Liç Örnekleri

Haifeng Su vd. (2008), düşük mertebeli mangan cevherini sülfürik asitle liç etmişler ve redükleyici olarak şeker kamışından elde edilen melası kullanmışlardır. Melas, şeker üretiminde ortaya çıkan bir ara üründür. Bu araştırmacılar mangan cevherinden mangan liç verimine melas konsantrasyonunun, asit konsantrasyonunun, liç sıcaklığı ve süresinin etkilerini incelemişlerdir. Şekil 3.10'da mangan cevherinin sülfürik asitle liç işleminde redükleyici olarak kullanılan melas konsantrasyonunun mangan liç verimine etkisi verilmiştir.

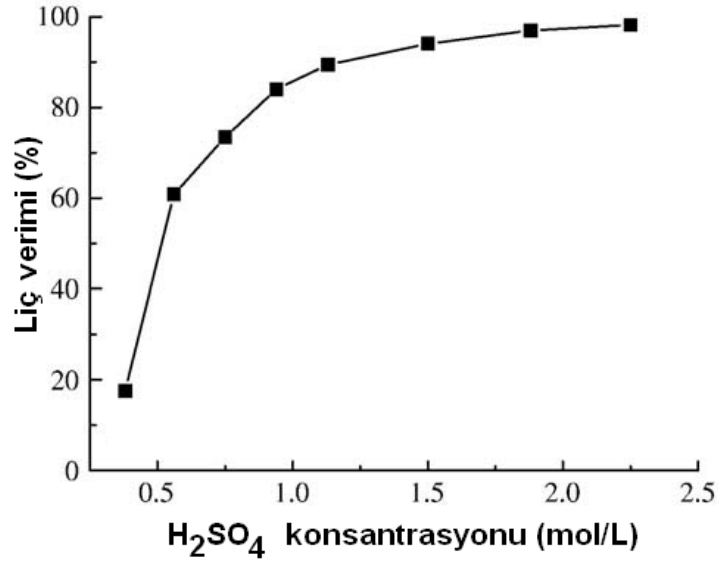


Şekil 3.10 Mangan liç verimine melas konsantrasyonunun etkisi (Haifeng Su vd. 2008)

Şekil 3.10'dan görüleceği üzere, redükleyici olarak melas katkısı arttıkça mangan liç verimi de artmıştır. Mangan oksidin sukroz ve glikoz katkılı asidik liç reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

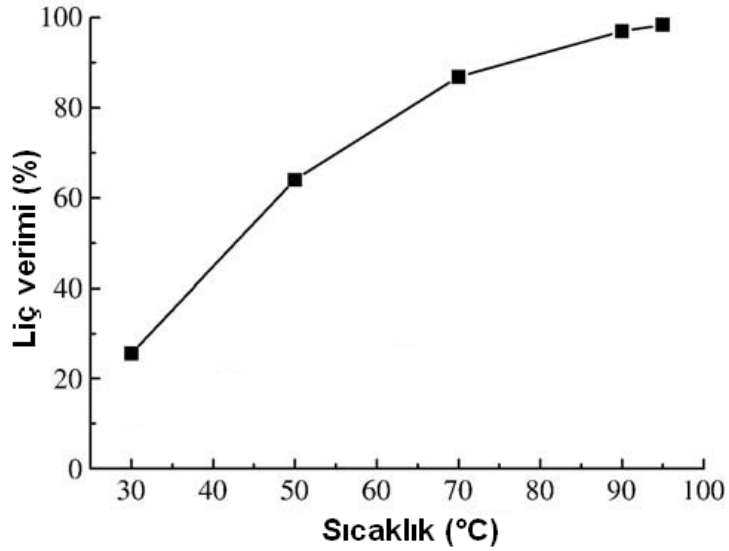


Mangan dioksitin sülfürik asitle direkt olarak liç edilememesi nedeniyle şeker türevleri katılırken bu çalışmada melas ilave edilmiştir. 1,9 M H_2SO_4 asit çözeltisine farklı konsantrasyonlarda melas katıldığında manganın çözünürlüğü önemli derecede artmıştır. Şekil 3.11'de ise mangan liç verimine asit konsantrasyonunun etkisi verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere düşük asit konsantrasyonunda (0,25 M gibi) mangan çözünürlüğü azdır ancak asit konsantrasyonunun artmasıyla liç verimi de hızla artmıştır. 1,9 M H_2SO_4 konsantrasyonu optimum değer olarak kabul edilmiştir.

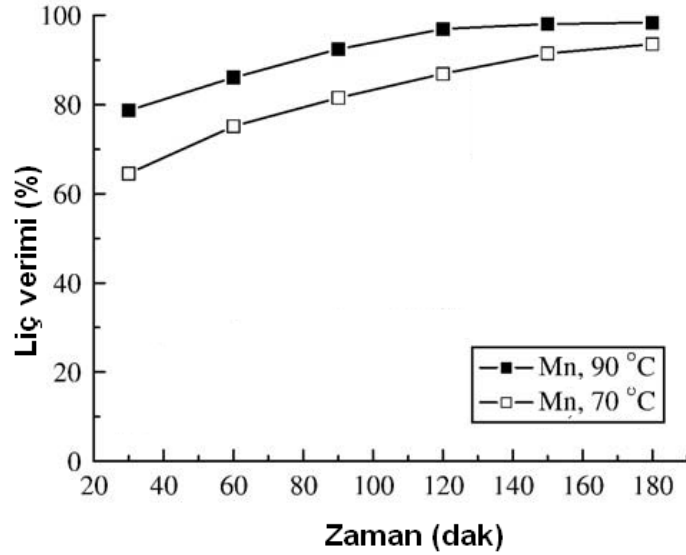


Şekil 3.11 Manganın liç verimine H₂SO₄ konsantrasyonunun etkisi (Haifeng Su vd. 2008)

Şekil 3.12 de liç sıcaklığının, Şekil 3.13'te liç süresinin mangan çözünürlüğüne etkileri verilmiştir. Liç sıcaklığının artması ile liç veriminin arttığı görülmüştür. Liç süresinin etkisini incelemek üzere 70 ve 90°C llerde liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç süresinin artması ile liç veriminin bir miktar arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.12 Liç sıcaklığının mangan verimine etkisi (Haifeng Su vd. 2008).



Şekil 3.13 Liç süresinin mangan verimine etkisi (Haifeng Su vd. 2008).

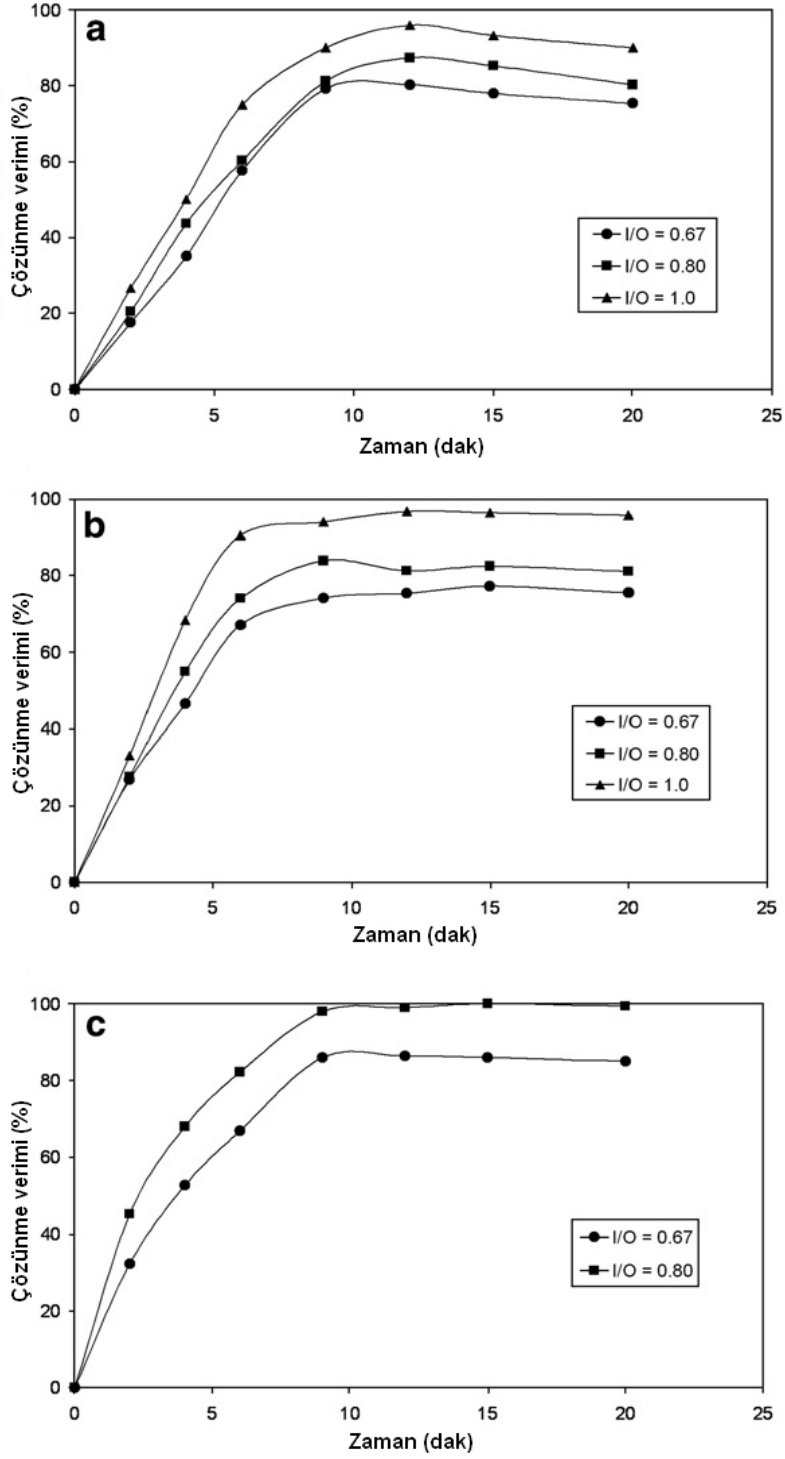
Sonuç olarak, sülfürik asitte çözünmesi zor olan mangan cevherinin, melas gibi bir redükleyici ilavesiyle çözüldüğü, liç sıcaklığının ve asit konsantrasyonunun manganın çözünmesinde en önemli faktörler olduğu ileri sürülmüştür (Haifeng Su vd. 2008).

Bir başka sülfürik asitle liç çalışmasında Bafghi vd. (2008), demir ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Cevherdeki manganın farklı asit/cevher oranları için çözünürlüğüne demir ilavesinin etkisi Şekil 3.14 de, farklı demir/cevher oranları için ise asit/cevher oranlarının etkisi Şekil 3.15 de verilmiştir.

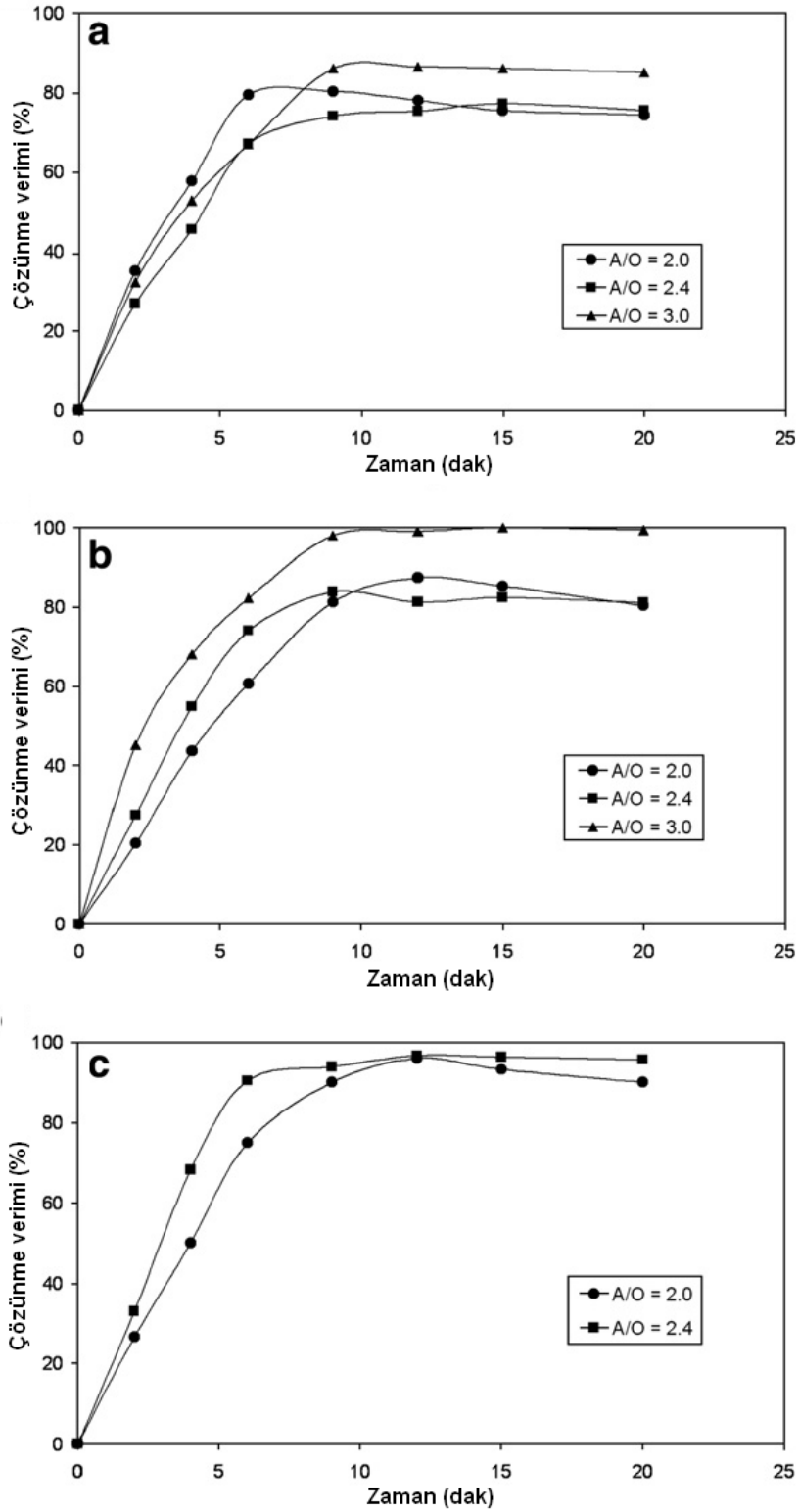
Şekillerden de görüleceği üzere, belirli bir asit konsantrasyonunda demir ilavesinin artması ile manganın çözünme verimi de artmıştır. Manganın çözünürlüğü ilk 5 – 10 dakika içinde yüksek oranda tamamlanmakta, daha uzun liç işlemleri verimi çok daha fazla arttırmamaktadır. Belirli bir demir ilavesinin olması durumunda ise asit miktarının mangan çözünürlüğüne etkisi daha az olmuştur.

Bu araştırmacılar liç sıcaklığının etkisini de incelemiş, sabit asit/cevher ve demir/cevher oranları kullanıldığında 20°C liç sıcaklığında elde edilen çözünme verimleri, 40° ve 60°C sıcaklıkta yapılan liç işlemleri sonucu elde edilen verimlerden çok fazla farklılık göstermemiştir.

Bununla birlikte kullanılan cevherin partikül boyutunun çözünme verimi üzerine oldukça etkili olduğu, redükleyici katkı olarak kullanılan demirin partikül boyutunun çok fazla önem arz etmediği sonucunu da ortaya koymuşlardır.



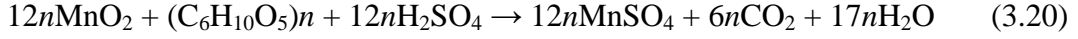
Şekil 3.14 Demir/Cevher oranının (I/O) mangan çözünürlüğüne etkisi (20°C, a- asit/cevher: 2, b- asit/cevher: 2.4, c- asit/cevher: 3) (Bafghi vd. 2008).



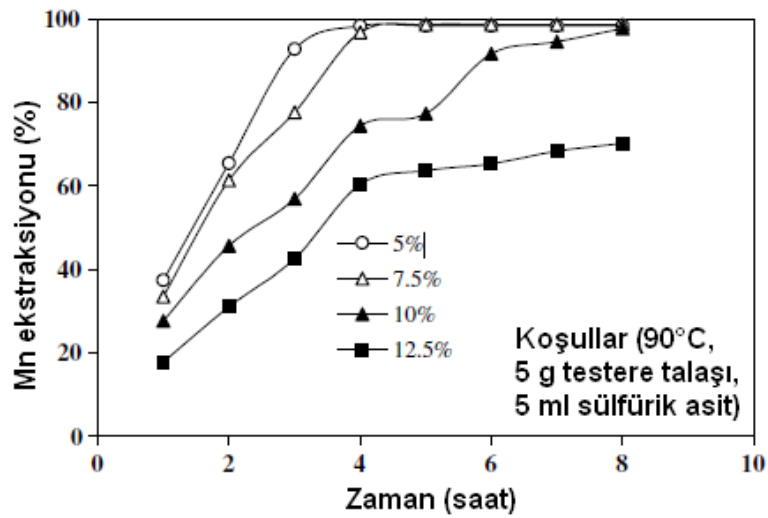
Şekil 3.15 Asit/Cevher oranının (A/O) mangan çözünürlüğüne etkisi (20°C, a- demir/cevher: 0.67, b- demir/cevher: 0.80, c- demir/cevher: 1) (Bafghi vd. (2008).

Bir başka çalışmada da Hariprasad vd. (2007) mangan cevherinin sülfürik asitle liç işleminde redükleyici katkı olarak testere talaşı $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ kullanmışlardır. Çalışmalarında pülp

yoğunluğunun, asit miktarının, sıcaklığın, partikül boyutunun ve testere tozu miktarının mangan çözünürlüğüne etkilerini araştırmışlardır. Cevherdeki mangan oksidin testere talaşıyla reaksiyonu aşağıda verilmiştir. $(C_6H_{10}O_5)_n$, testere talaşının selülozik kısmıdır.



Şekil 3.16'da pülp yoğunluğunun mangan ekstraksiyonuna etkisi verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere pülp yoğunluğunun artması ile mangan ekstraksiyonu azalmaktadır.



Şekil 3.16 Pülp yoğunluğunun mangan ekstraksiyonuna etkisi (Hariprasad vd. 2007).

Cevher partikül boyutunun artması mangan ekstraksiyonunu azaltmış, artan asit konsantrasyonu mangan ekstraksiyonunu önemli derecede arttırmıştır. Liç sıcaklığının 70°C den 90°C'ye çıkmasıyla verimin yaklaşık %56'dan %97'ye çıkmıştır (Hariprasad vd. 2007).

BÖLÜM 4

KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU

4.1. Giriş

Ostwald adlı bilim insanı, kimyasal enerji ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyle ilgili olarak ortaya aşağıdaki tanımlamayı yapmıştır;

“Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgilenmektedir.”

Alman bilim insanı Ostwald, mekanokimya terimini 1887 yılındaki çalışmalarında ilk defa kullanan kişidir. Mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur.

1920 den sonra mekanokimya konusunda daha fazla çalışma gözlenmektedir. 1928 yılında Pierce isimli bilim insanı, mekanokimyayı “fiziksel kimyada özelliklerin kullanımını kapsayan yeni mekanik dağılım (mekanik dispersiyon) bilimi” olarak tarif etmiştir. Yazar, mekaniksel yollarla dağılım (dispersiyon) veya deflokulasyon olduğu, bu yüzden hemen hemen koloidal dağılım meydana geldiği için bu bilime mekanokimya terimini kullandığını ifade etmiştir.

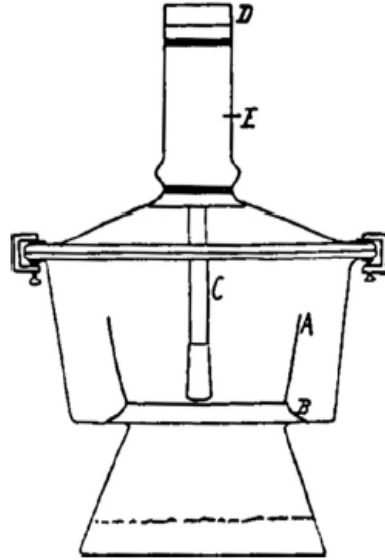
Bununla birlikte mekanik aktivasyonun kimyasal sonuçlara neden olabileceği henüz keşfedilmemiştir. İnsanlar tarafından sürtünme yoluyla ateşi elde etme benzeri birçok teşebbüs günümüze kadar yapılagelmiş, ancak kimyasal reaksiyonların mekaniksel yollarla başlatılabileceği konusundaki aydınlatıcı bilgiler Boldyrev isimli bilim insanı tarafından 1986 yılında da ortaya konmuştur. Diğer taraftan mekanokimyanın tarihi oldukça eski zamanlara dayanmaktadır.

Sülfürlü cevherlerin mekanokimyasal işlemi antik çağa kadar gitmektedir. Theophrastus of Eresus, Aristotle'nin bir öğrencisi olup ve M.Ö.322'den ölene kadar Atina'daki Lyceum'da

çalışmıştır. Kitabı “On Stones” veya “De Lapidipus”, mineraller üzerine yazılmış ilk bilimsel kitaptır. Bu kitapta “doğal cinnabar (HgS) sirke ile bir bakır havanda, bakır havan tokmağı kullanılarak sürtülmüş ve sıvı metal oluşmuştur” cümlesi verilmiştir. Bu ilk tarif edilen mekanokimyasal redüksiyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyonda sirke, genelde havada kuru öğütle meydana gelebilecek etkileri önlemek için dahiyane şekilde kullanılmıştır. Reaksiyon (4.1)’e göre cıvanın sülfürlü formundan mekanokimyasal olarak hazırlanma yönteminin ortaçağda neden unutulduğu bir sır olarak kalmıştır.



Şekil 4.1. İlk mekanokimyasal reaktör. A – havan, B – demir halka, C – havan tokmağı, D – tutamaç (sap), E – kauçuk boru (Balaz 2008).

Parker, Şekil 4.1’de verilen ilk mekanokimyasal reaktörün resmini yayınlamıştır. Reaktörde yan etkileri önlemek için, öğütme araçları olan havan ve havan tokmağını bir desikatöre yerleştirmiştir.

Mekanokimya üzerine yapılan birçok makalede Rus bilim insanı Flavickij anılmıştır. (Flavickij 1903, 1909) öğütme ile gerçekleştirilen katı hal reaksiyonları üzerine çalışmıştır. Daha sonraları inorganik katıların mekanokimyasında literatürde bir boşluk bulunmaktadır. Özellikle batı ülkelerinde, katılarda mekaniksel olarak tahrik edilmiş patlama reaksiyonları

hariç olmak üzere çok az çalışma gözlenmiştir. Bu tür reaksiyonlar ikinci dünya savaşında önem kazanmıştır. Bu araştırmalar genelde Almanya, Rusya ve İngiltere’de yapılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda mekanik hareket altında iki katının temas noktasında sıcaklığın lokal artışıyla patlamanın gerçekleştiği tezi ortaya konulmuştur.

1920’lerde mekanik enerjinin metaller üzerine etkisi Tammann tarafından araştırılmıştır. Tammann, bütün enerjinin ısıya dönüşmediğini, %5-15’lik enerjinin metalde potansiyel enerji olarak kaldığını, bunun da katının termodinamik potansiyelini arttırdığını ifade etmiştir. İşlemin sonucu olarak çözünme hızında önemli bir artış meydana gelmiştir. Daha sonra Tammann ve arkadaşları oksit ve karbonat sistemlerindeki toz reaksiyonlarını incelemişlerdir. Kuvartzın (SiO_2) sodayla (Na_2CO_3) mekaniksel teması sonucu monomoleküler Na_2SiO_3 tabakası oluştuğunu gözlemişlerdir.



Öğütmeyle sebep olunan katıların dönüşümleri 1941 de Clark & Rowan, 1960 da Dacheille & Roy tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki PbO dönüşümleri (massicot→ litharge, litharge→massicot) bilyalı değirmende öğütmenin sonucu olarak, değirmende oluşan hidrostatik basınca bağlı olarak gerçekleşmektedir (Balaz 2008).

4.2. Mekanokimyada Modeller ve Teoriler

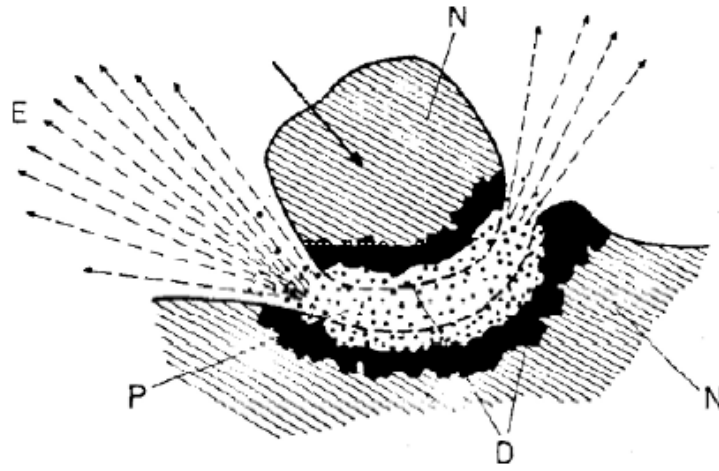
Mekanokimyadaki ortaya konan teoriler;

- a) Sıcak nokta (Hot-Spot) teorisi
- b) Magma plazma modeli
- c) Küresel model
- d) Dislokasyon ve fonon teorisi
- e) Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi
- f) Kinetik model
- g) Impulse (tahrik) modeli
- h) Enerji denge teorisi
- i) Kıyaslama (analogy) teorisi

Sıcak nokta teorisinde, kimyasal reaksiyonların mekaniksel olarak başlamasının sebebinin, $10^{-4} - 10^{-3}$ sn’lik sürtünme prosesiyle yaklaşık $1 \mu\text{m}^2$ lik yüzeylerde 1000 K üzerinde

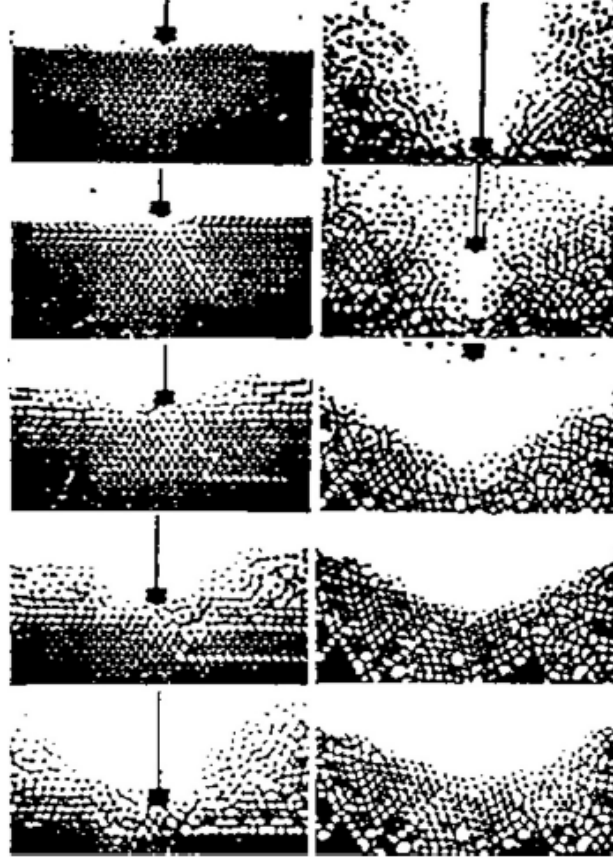
sıcaklıklar oluşabildiğini, bunun da mekaniksel olarak tahrik edilmiş reaksiyonların nedeni olduğu ifade edilmiştir (Balaz 2008).

Mekanokimyadaki ilk model olan Magma – Plazma modeli Thiessen ve çalışma arkadaşları tarafından 1967 de ileri sürülmüştür. Bu modele göre çarpışan partiküllerin temas noktasında büyük miktarda enerji serbest kalmaktadır. Bu enerji, katı maddenin oldukça tahrik edilmiş parçacıkların (kısa zaman sürecinde elektron ve fotonlar) emisyonuyla (yayınımı) karakterize edilen özel bir plazmatik halin oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Magma-Plazma modeli (E – exo-elektronlar, N – deforme olmamış katı, P – plazma, D – yüksek deforme olmuş yüzey tabakası) 5; (Balaz 2000 ,2008; Alp 2006, 2008).

Temas halindeki partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz olup lokal sıcaklıklar 10000 K nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, plazmada gerçekleşen reaksiyonları önemli şekilde tahrik edilmiş haldeki partiküllerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları ayırt etmiştir. Bu düşünce, mekanik aktive edilmiş reaksiyonlarda, reaksiyonların tek bir mekanizmayla gerçekleşmediği gibi önemli bir sonucu ortaya koymaktadır (Balaz 2008; Alp, 2006).



Şekil 4.3. Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri. (aşağıya darbe hareketi katının latisine penetrasyon, yukarı hareket ise fazın latis distorsiyonlu hale bozulması) (Balaz 2000, 2008).

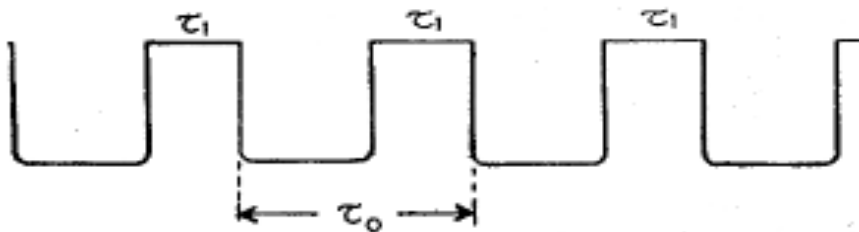
Berlin’de 1983 yılında yapılan ilk mekanokimya konferansında Thiessen isimli bilim insanı, bir küresel modelle darbe geriliminin kademelerini göstermiştir (Şekil 4.3). Bu basitleştirilmiş modelle darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu hal, triboplazma olarak nitelendirilen çok küçük aralıklarla ve çok kısa sürelerle sınırlıdır. Triboplazma kavramı daha sonra termodinamik ve kinetik açılarından geliştirilmiştir.

Dislokasyon terorisinde ortaya konan tez, katı maddelere uygulanan mekanik aktivasyonun dislokasyonları arttırdığı, bunların yüzeye doğru geldiği ve sonuçta kimyasal aktivitesi artmış yüzeyler oluştuğudur. Katı maddedeki dislokasyonların hareketi dislokasyonların diğer dislokasyonlarla, hatalarla, katkı maddeleriyle ve arayüzeylerle arasında gerçekleşen etkileşimler nedeniyle fononların oluşumuyla birlikte gerçekleşmektedir. Fonon teorisi katı maddelerin öğütmeyele düzensizleşmesinde fononların dağılımını, karşılıklı etkisini ve meydana gelmesini vurgulamaktadır.

Kısa ömürlü aktif merkezler teorisinde, mekanik işlem esnasında artan yeni yüzeyin $10^{-9} - 10^{-11}$ sn'lik termal tahrikte kararlı olmayacağı fikri yatmaktadır. Kararlılık için gerekli $10^{-4} - 10^{-7}$ sn'lik süreç esnasında kimyasal bağlar yeniden düzenlemeye eğilimlidirler. Kısa ömürlü merkezlerin bozulması aşırı enerjinin gevşemesiyle (hafifleme) ilişkilidir. Bu gevşeme, kimyasal bağların yeniden düzenlenmesi nedeniyle ancak kısa süreli merkezlerin etrafında bulunan moleküllerle etkileşimi, kimyasal olarak aktif ortamda gevşemenin sorumlusudur. Bu ekzotermik bir süreçtir.

Kinetik modelde, katı maddenin dekompozisyon prosesi aktivasyona, deaktivasyona ve uygun kimyasal reaksiyona göre değerlendirilmektedir. İki sınır durumunu seçebilmektedir: bozunma ya gevşeme ve bağ yarıma prosesleriyle (örneğin termal dekompozisyon) ya da takibindeki kademelerle (örneğin ilk kademede ortaya çıkan ara ürünlerin transformasyonu) sınırlıdır. Mekanokimyasal etkilerin iki karakteristik özelliği saptanmaktadır: vurum (pulse) hareketi ve hareketin lokal karakteri. Bu özellikler mekanik aktivasyonun kinetik modelinin temelini oluşturmaktadır.

Impulse (Tahrik) modelinin dayandığı temel fikir, katı maddeler üzerinde tahrik etkisine sahip olan değirmen bilyalarının katıyla temasta olduğu zamanla reaksiyon kinetiğinin tespit edilmesidir. Bu zaman toplam öğütme zamanından farklıdır ve tahrik esnasında sıcaklık artışıyla bağlantılıdır. Değirmenlerde gerilim alanlarının oluşumu ve gevşemesi, bir katının ardışık mekanik tahriklere maruz kalmasıyla düzenli aralıklarda meydana gelir. Bu tahriklerin şematik sunumu Şekil 4.4'de verilmiştir. Her bir tahrik, işlem gören bölgede gerilim alanlarının varlığını ve çeşitli fiziksel ve fizikokimyasal sonuçlara neden olan gevşemeleri karakterize etmektedir.



Şekil 4.4. Mekanik hareketin tahrik karakteri. (tahrikin sol tarafı gerilim alanı oluşumu, sağ tarafı gerilim gevşemesi) (Balaz 2000, 2008).

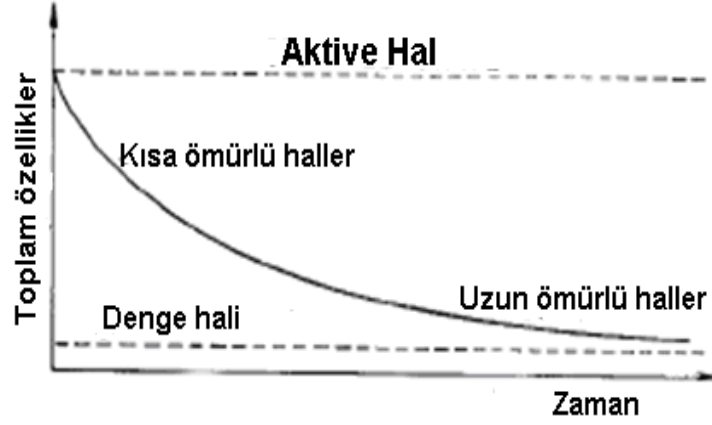
Enerji denge teorisinde farklı değirmen tipleri gibi değirmen parametrelerinin katıların kristal latislerinde karakteristik değişimlere neden olduğu ifade edilmiştir.

Kıyaslama (Analogy) modeli, değirmendeki enerji transferine dayanmaktadır. Kavram, birçok mineralde deneysel olarak kanıtlanmıştır ve katıların yapısal düzensizliğinin değişen enerjileri için mekaniksel hareketin bir tanımını kolaylaştırmıştır (Balaz 2000, 2008).

4.3. Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon terimi, kimyasal olarak değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlayan bir proses olarak tariflenmiştir. Aktivasyon işlemi kompozisyon veya yapıda bir değişim sağlarsa bu bir mekanokimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu hızlandırır ancak bu reaksiyonun sürecine (gerçekleşme düzenine) etki etmemektedir. Butyagin adlı bilim insanı, mekanik enerjinin etkisine maruz kalan katının davranışını üç görüş açısından ele almıştır: yapısal düzensizlik, yapısal gevşeme ve yapısal değişkenlik. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktivitesine (reaksiyona girme kabiliyeti) aynı anda etki etmektedir. Mekanik aktivasyon, katı yapısındaki stabil değişimler nedeniyle reaksiyona girme yeteneğinde bir artış olarak tanımlanmaktadır.

Bununla birlikte yapısal gevşeme, mekanik aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Mekanik kuvvetlerin hareketine ara verildikten sonra yavaşça değişim gösteren haller (yapısal hal) Lyachov (1993) tarafından tarif edilmiştir. Bu bilim insanı Şekil 4.5’de gösterildiği gibi, aktive olmuş katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisini ortaya koymuştur. Bu grafikte eğrinin belirli bölümleri farklı karakteristik gevşeme sürelerindeki proseslerle ilişkilidir.



Şekil 4.5. Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi (Balaz 2000, 2008).

Bu teoriyle gevşeme süresinin karakteristik reaksiyon süresinden daha küçük olduğu haller yoluyla aktive olmuş katıların reaktivitesine etki etme olasılığı bulunmamaktadır. Aksine bazı uzun ömürlü haller (örneğin yüzey alanı) reaksiyon süreci esnasında sabit olarak kabul edilebilir ve etkisi, mekanik aktivasyon çalışmalarının bir konusu olmalıdır.

Juhasz isimli bilim insanı, mekanik aktivasyon etkisi altındaki proseslerin primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılabilirliğini ifade etmiştir. Primer proses (iç ve yüzey enerjisinin artışı, yüzey alanının artışı, katıların birbirleriyle yapışma enerjisindeki azalış) genellikle maddenin reaktivitesini artırırken, sekonder prosesler (agregasyon, adsorbsiyon, yeniden kristallenme) aktive olmuş sistemlerde spontane olarak meydana gelir ve öğütme esnasında yada öğütme tamamlandıktan sonra görülebilir (Balaz 2000, 2008).

4.4. Öğütme Ekipmanları

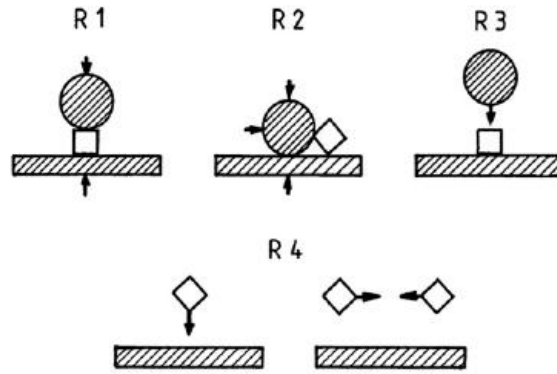
Partikül boyutunun küçültülmesi ya da parçacıklara ayırma işlemi birçok teknolojik operasyonda önemli bir kademedir. Prosesin kendisi, toplanma olmaksızın katıların daha küçük partiküllere mekaniksel yolla getirilmesi olarak tarif edilmektedir. Bu işlem, belirli boyut ve şekillerde partiküller oluşturmak, yüzey alanını arttırmak, kimyasal reaksiyon gibi daha sonra gerçekleşecek operasyonlar için gerekli olacak katılardaki hataların oluşumunu teşvik etmek amacıyla yapılmaktadır. Öğütme işlemi sadece katıların yüzey alanını arttırmaz, ayrıca yüzeyde yüksek aktifliğe sahip bölgelerin artmasını da sağlar. Bu artış gerçekten etkileycidir. Bir kübik katı daha küçük kübik katılara parçalanırsa, orijinal kübün yan

kısımlarının her biri $1/n$ olduğunda, spesifik yüzey alanı “n” kadar artarken, parçalanmış kütlede n^2 kadar orijinal kenar uzunluğunda artış ve n^3 kadar köşe sayısı artar.

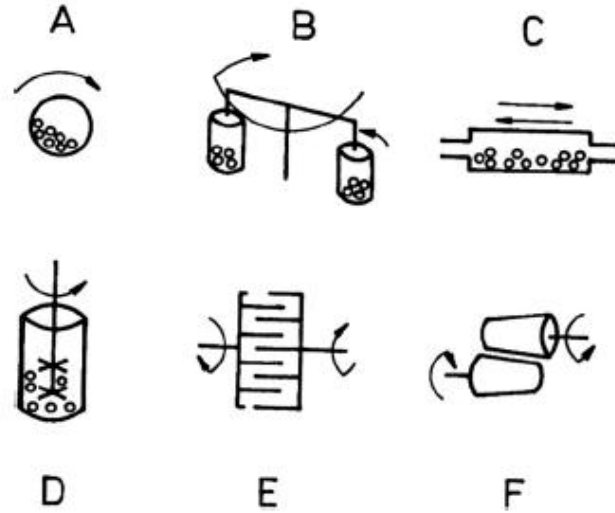
Katıların boyut küçültülmesi enerji yoğunluklu ve oldukça verimsiz proseslerdir. Üretilen bütün elektriğin %5’i boyut küçültmede kullanılır. Geleneksel olarak ince öğütme terimi (fine grinding) 100 μm boyut altı için kullanılmaktadır. 10 μm den daha küçük boyutlara öğütme işlemine de aşırı veya çok ince öğütme (ultra fine) terimi kullanılır. Mekanokimyadaki yüksek enerjili öğütme terimi ise daha çok uygulanan öğütme ekipmanının (değirmenin) karakteristiğini vurgulamak için kullanılmaktadır (Balaz 2008).

Enerji kıyaslamaları arasında özellikle yüksek enerjili öğütmede mekanik aktivasyonun bir formu olan plastik deformasyonla oluşturulan enerji önemlidir. Uygulanan temel gerilim tipleri Şekil 4.6’da gösterildiği gibi basma (sıkıştırma), yırtılma (aşındırma), darbe (çarpma) ve darbe (çarpışma) dir.

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip yüksek enerjili değirmenlerin kullanımını gerektirir. Yüksek enerjili öğütmede sıkça kullanılan değirmenler Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.6. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri. R1 – basma (sıkıştırma), R2 – yırtılma (aşındırma), R3 – darbe (çarpma) ve R4 – darbe (çarpışma). [Taralı alan değirmen duvarını, kare şarj malzeme kütlelerini ve küre öğütme ortamı kütlelerini sembolize etmektedir] (Balaz, 2008; Taşkın, 2005).



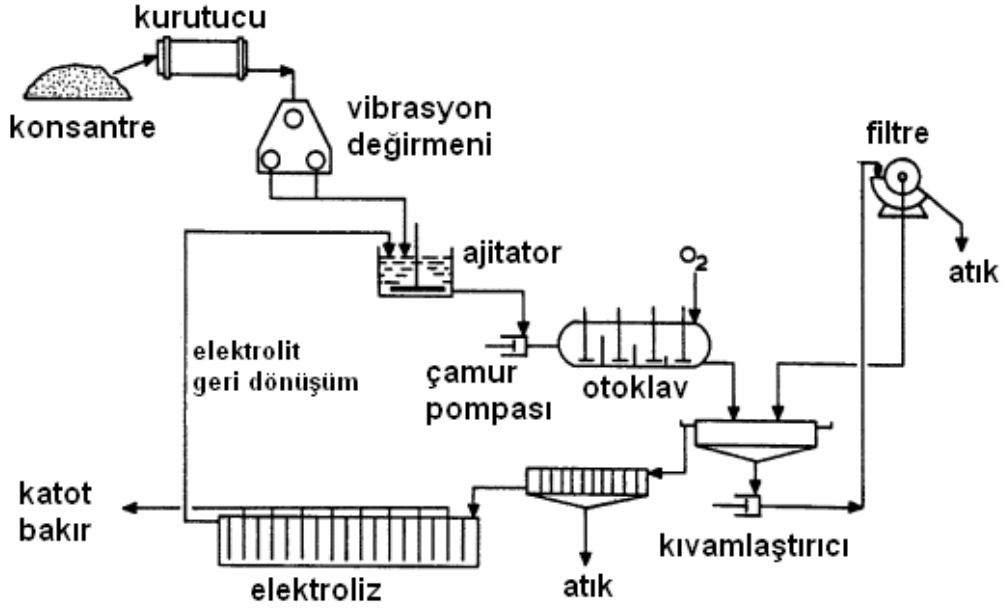
Şekil 4.7. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri. (A) Bilyalı değirmen, (B) Gezegenel değirmen, (C) Vibrasyonal değirmen, (D) Atritör – Karıştırılmalı bilyalı değirmen, (E) Mil değirmen ve (F) Haddeli değirmen (Balaz, 2008; Taşkın, 2005).

4.5. Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları

Reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözünürlük miktarının ve hızının artırılması, suda çözünebilen maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

4.5.1. Lurgi - Mitterberg prosesi

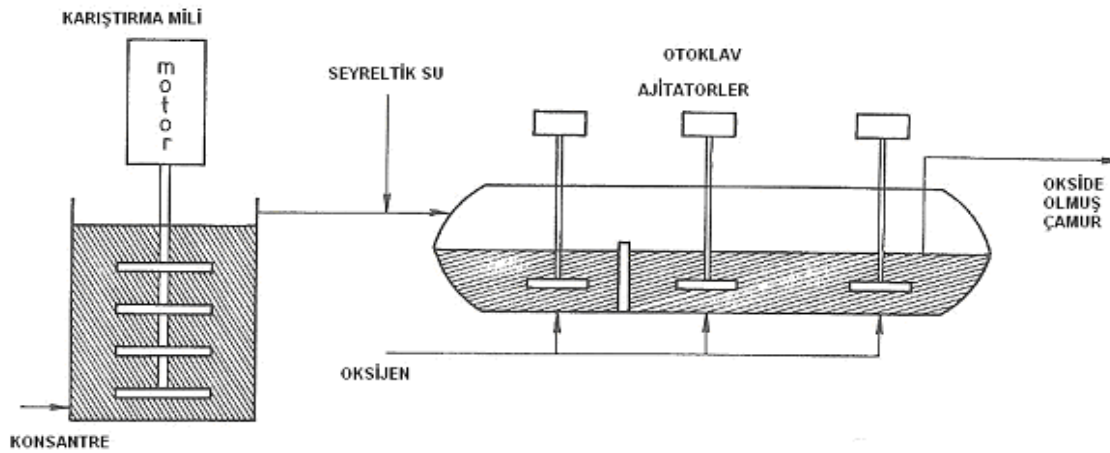
Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada LURGI-MITTERBERG prosesinde test edilmiştir (Şekil 4.8). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refraktör özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık %20 ler seviyesindedir. Bu proseste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle %96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. 70 li yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir (Balaz 2000, 2008; Tkacova, 1989).



Şekil 4.8. Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması (Balaz 2008,2009, Alp 2006).

4.5.2. Activox™ prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Tipik bir Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 4.9 da verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademe gerçekleşir. İlk kademedan gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer.



Şekil 4.9. Activox prosesinin şematik görünümü (Balaz 2000, 2008; Taşkın, 2005).

Activox prosesi, pentlandit konsantresinden nikelin liç edilebilirliğini arttırmada kullanılan bir metottur. Halen Batı Avustralya'da kullanılmaktadır. Proses ayrıca öğütülmüş sülfürlü minerallerde hapsolmuş altının serbest hale geçmesini sağlamada da (Balaz 2000, 2008; Taşkın, 2005).

4.5.3. Irigetmet prosesi

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, eski Sovyetler Birliği'nde IRIGETMET prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Öğütme işlemi önemlidir zira uzayan aktivasyon işlemiyle NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı %11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmıştır. İlginç olanı ise NaCN tüketiminde artma gözlenmemiştir (Balaz 2000, 2008; Taşkın, 2005).

4.5.4. Sunshine prosesi

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir (Balaz 2000, 2008; Taşkın, 2005).

4.5.5. Metprotech prosesi

Yoğun bir laboratuvar ve pilot çalışmaları sonrasında madencilik ve metalurjik uygulamalar için uygun bir öğütme işlemi METPROTECH tarafından geliştirilmiştir. Çok sayıdaki altın yatakları, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır.

METPROTECH prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda da hizmete girmiştir (Balaz 2000, 2008; Taşkın, 2005).

4.5.6. Melt prosesi

Tetrahedrit, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, en bilinen sülfürlü minerallerden biridir. Bu mineral bakır ve antimuan için önemli kaynak olup gümüş ve cıva içermeleri nedeniyle de özel bir öneme sahiptirler. Krompachy'de (Slovakya) bulunan endüstriyel bir komplekste bakır pirometalurjik yöntemle üretilmektedir. Bu proses için kalkopirit konsantreleri, atık bakır ve tetrahedrit konsantreleri kullanılmaktadır. Tetrahedrit konsantreleri flotasyon işleminden sonra yaklaşık %27 bakır, %16 antimuan ve 4000 g/t gümüş içermektedir. Bununla beraber Krompachy'deki tesiste işlenecek konsantrede antimuan miktarı %1'i aşmamalıdır. Bu amaçla uçucu kavurma, klorlayıcı kavurma gibi birkaç pirometalurjik işlem uygulanmış ancak antimuan miktarı bu sınırlara çekilememiştir. Bu tetrahedrit konsantresinden birçok değerli metali kazanmak için alternatif prosesler geliştirmek amacıyla hidrometalurjik prosesler de denenmiştir. Örneğin sodyum sülfür ortamında yapılan alkali liç işlemiyle seçici olarak çözünürken bakır ve demir katı çöktürülür kalmaktadır. Asidik oksitleyici liç işlemiyle de bakır ve demir çözeltiye geçerken antimuan kısmen çözünme göstermiştir. Alkali liçinde arsenik ve cıva da kompleks anyonlar oluşturarak çözünmektedir.

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel skaladaki atırörlerde denenmiştir. Bu proseste kullanılan mekanokimyasal işlemin şeması Şekil 4.10 da verilmiştir. Gerçekleştirilen mekanokimyasal işlemler sonrasında tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu Tablo 4.1 de sunulmuştur. Tablodan açıkça görülmektedir ki mekanokimyasal işlem sonrasında konsantredeki antimuan miktarı %1'in oldukça altına inmektedir (Balaz 2000,2008; Taşkın, 2005).

üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktivasyonla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek redüksiyon hızlarının sağlandığını ifade etmişlerdir.

Erdemoğlu (2009), selestit mineralinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktive edilmemiş Selestit–kok karışımının 700-1200°C sıcaklık aralığındaki kavurma sonrasında %40-50 aralığında bir ağırlık kaybı söz konusu olurken, mekanik aktivasyona tabi tutulması sonrasında 500°C’deki kavurma sonrasında aynı aralıkta ağırlık kaybı elde edilmiştir.

Karbası (2009), mekanik aktive edilmiş hematit–karbon–bakır karışımının karbotermik redüksiyonunu çalışmıştır. 1000-1100°C aralığında gerçekleşen redüksiyonun, mekanik aktivasyon sonrasında redüksiyon sıcaklığının 200°C’den fazla düştüğünü ortaya koymuşlardır.

Malek (2010) yüksek enerjili öğütme ile endüstriyel ferrotitanyumun grafitle karbotermik redüksiyonu ile titanyum karbür üzerine çalışmışlardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri mekanik aktivasyon sayesinde geleneksel karbotermik redüksiyonda kullanılan sıcaklıktan (1700-2000°C) daha düşük sıcaklıklarda (1000°C) titanyum karbür oluşumunu gerçekleştirmişlerdir.

Xi vd.(2008), mekanik aktive edilmiş alüminayı kullanarak karbotermal redüksiyonla Alüminyum nitür (AlN) üretimi üzerine çalışmışlardır. Öğütülmemiş alümina kullandıklarında karbotermal redüksiyon reaksiyonunun tamamlanması için 1600°C’den daha yüksek bir sıcaklık gerektiği, buna karşılık 20 saatlik yüksek enerjili öğütme sonrası karbotermal redüksiyon reaksiyonunun 1100°C’nin altına düştüğü ifade edilmiştir.

Xiang vd.(2009), başlangıç malzemesi olarak nano boyutta (>100 nm) anatase ve nano boyutta amorf karbon karası kullanmışlar, bu karışımı yüksek enerjili değirmende öğütmüşlerdir. Daha sonra CRN (karbotermal redüksiyon-Nitrüdasyon) reaksiyonu ile titanyum karbonitrür üretmeye çalışmışlardır. Çalışmaların sonucunda titanyum karbonitrür sıcaklığının 1300°C’den 1150°C’ye ve oluşum süresinin de 4 saatten 2 saate düştüğünü tespit etmişlerdir.

Ren vd.(1998), anatase-TiO₂'in grafitle karbotermal redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkilerini incelemiştir. Mekanik aktivasyonun TiO₂'nin TiC'e redüklenmesini yaklaşık 500°C düşürdüğünü aynı zamanda redüksiyon süresinde 1-2 saat kısalttığını belirtmişlerdir.

Naiheng vd.(2001), ticari Al ve Ti karışımlarının aktif karbon ile redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkilerini incelemiştir. Al, Ti ve karbon karışımlarının yüksek enerjili değirmenle öğüttükten sonra yaptıkları redüksiyon çalışmalarında öğütme süresinin artışına bağlı olarak aktivasyon enerjinin ve redüksiyon sıcaklığının düştüğünü belirtmişlerdir.

Welham, mangan cevherinin karbotermik redüksiyonuna aktivasyonun etkilerini incelemiştir. Normal koşullarda mangan cevherinin redüklenmesi 800°C'de 30 dakikada gerçekleşirken, 10 saatlik öğütme sonrasında 600°C'de 30 dakikada aynı redüksiyonun gerçekleştiğini belirtmiştir (Suryanarayana 2001)

Zhang vd. (2009) mekanik aktive edilmiş Panxi ilmenitinin (FeTiO₃) hidroklorik asitle liç davranışlarını incelemiştir. Bunlar yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonun yapısal değişikliklere neden olduğunu ve bu sayede, mekanik aktive olmuş ilmenitte kalsiyum, magnezyum ve demir ekstraksiyon daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Bafghi vd. (2010) minerallerin yoğun öğütülmesi esnasında amorflaşma olayının çeşitlerini matematiksel modellerle belirlemiştir. Yaptıkları model sonuçlarını da doğal bir kalkoprit minerali üzerinde denemişler ve olumlu sonuçlar almışlardır.

Sonuç olarak, mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal işlemler sadece ekstraktif metalurjide değil, ayrıca malzeme biliminde, seramik sistemlerinde, kömür endüstrisinde, inşaat sektöründe, ziraatta, kozmetikte ve atıkların işlenmesinde kullanılmaya başlanmış ve bu konularda araştırmalar yapılmaya gelmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Numunelerin temini ve hazırlanması

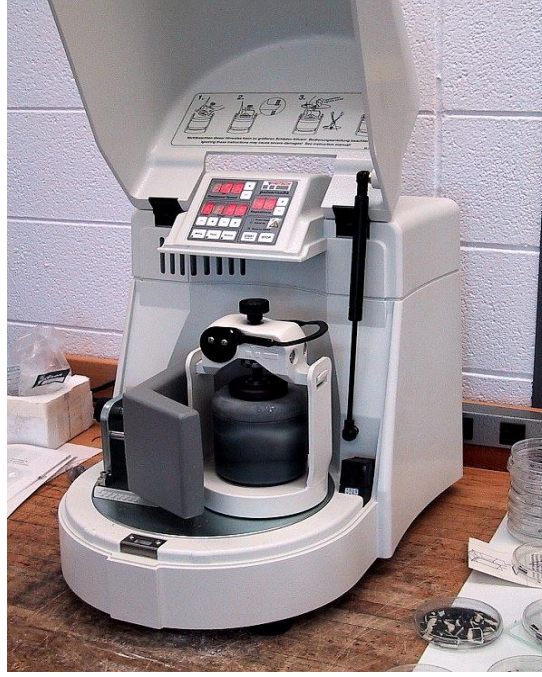
Asidik liç deneylerinde kullanılan Denizli-Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevheri Ereğli Demir Çelik (ERDEMİR) fabrikasından temin edildi. Cevher farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutularak 100 mikron elek altı olacak hale getirildi.

5.2 Mekanik aktivasyon işlemleri

Denizli-Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin mekanik aktivasyon işlemleri Şekil 5.1'de gösterilen, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan Fritsch marka Planetary Mono Mill Pulverisette 6 modeli cihazı ile aşağıda belirtilen şartlar altında yapılmıştır;

- 40 adet tungsten karbit (WC) bilyalarının sırasıyla ağırlığı ve çapı: 200 gr, 10 mm;
- Öğütme yapılan WC kase 250 ml;
- Öğütme süreleri 0, 15, 30, 60, 90,120 dk;
- Ana diskin hızı 600devir/dk ;
- Öğütme işlemi kuru yapıldı.
- Aktivasyon işlemlerinde bilya/cevher ağırlık oranı 40 olarak alınmıştır.

Öğütme işlemleri tamamlandıktan sonra numuneler paketlenerek liç işleminde kullanılmıştır.



Şekil 5.1 Planetary Mono Mill Pulverisette 6 cihazı

5.3 Karakterizasyon işlemleri

Karbonatlı mangan cevherinin kimyasal analizi, Kütahya Güral Porselen fabrikasında bulunan Spektro X-Lab XRF cihazı ile yapılmıştır. Hem karbonatlı mangan cevherinin hem de aktivasyon sonrası oluşan cevherlerin X-ışını difraksiyonu analizi (XRD) Sakarya Üniversitesi laboratuvarında Rigaku Ultima X-ray diffractometer ve Cu $K\alpha$ radiation cihazı ile yapılmıştır.

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında, Jeol JSM – 6060LV marka cihazla alınmıştır.

Aktive edilmemiş ve 30 dakika aktive edilmiş karbonatlı mangan cevherinin tane boyutu analizi Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan Mikrotrac S3500 tane boyutu ölçüm cihazında yapılmıştır.

Liç sonrası ürünlerin kimyasal analizi Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında bulunan sıvı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

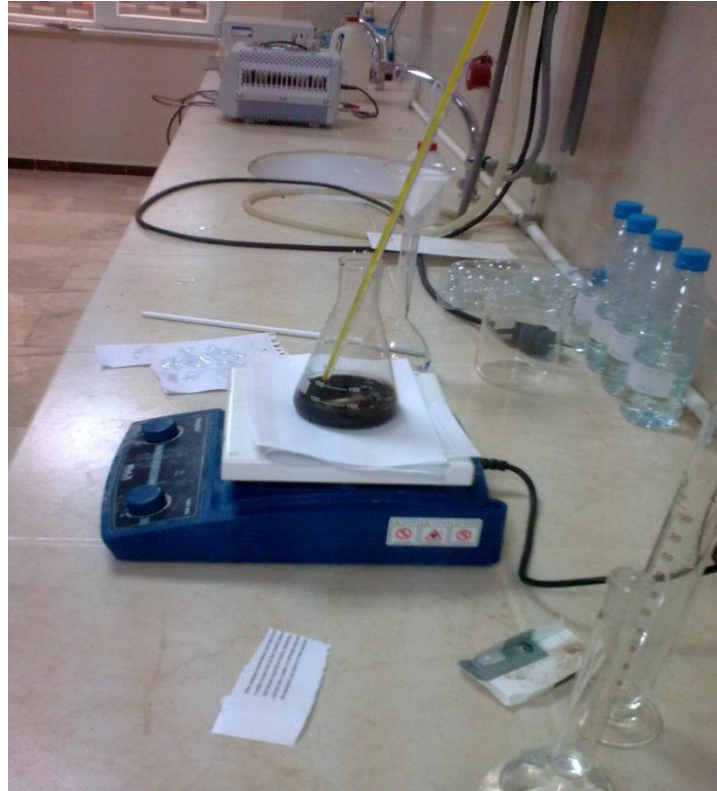
5.4 Asidik liç deneyleri

Denizli-Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin H_2SO_4 ile doğrudan liçinde deney parametreleri;

- Asit konsantrasyonu (0,5, 1, 1,5 ve 2 M)
- Liç süresi (15, 30, 45, 60, 90 ve 120)
- Liç sıcaklığı (20, 40 ve 70 °C)

Liç işlemleri 500 ml'lik erlende (cam kapta) yapıldı ve katı/sıvı oranı 1/50 alınmıştır.

Yoğunluğu 1,84 olan H_2SO_4 'den balonjojede 0,5 – 1- 1,5 ve 2 M 'lık asit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan asit çözeltisinden 50 ml ve numuneden 1 gr cevher 500 ml lik erlende manyetik karıştırma yapılmıştır. Bu deneylerin tamamı hem 30 dk aktive edilmiş, hemde aktive edilmemiş cevher ile yapılmıştır. Şekil 5.2'de termostatlı bir ısıtıcıda manyetik karıştırma ile yapılan liç işlemi gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Liç işlemi yapılan düzenek.

Liç işlemi sonrasında şekil 5.3’de gösterildiği gibi filtrasyonla katı/sıvı ayrımı yani süzme işlemi yapılmıştır. Katı/sıvı ayrımı bittikten sonra sıvı kısım 250 ml ye tamamlanarak Sakarya Üniversitesi Kimya laboratuvarında sıvı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analiz edilmiştir.



Şekil 5.3 Süzme işleminin yapılışı

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1 Mangan cevherinin kimyasal analizi

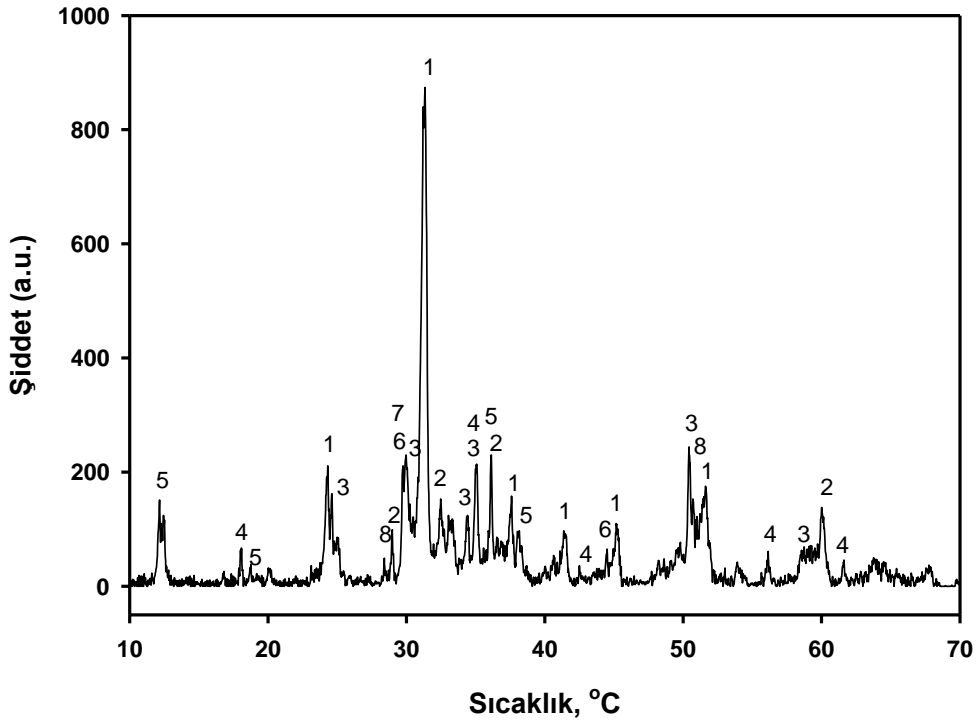
Kütahya Porselen Fabrikasında, Spektro X-Lab cihazı ile yapılmış olan mangan cevherinin analizinde % 42,45 Mn, % 5,87 Si, % 4,35 Ca, % 2,56 Fe, % 0,96 Mg ve % 0,83 Al olduğu görülmüştür. Bu cevherin oksitli haldeki kimyasal bileşimi Tablo 6.1’de gösterilmiştir.

Tablo 6.1 Mangan cevherinin XRF analizi

Bileşen (oksit halinde)	%
MnO	54,81
SiO ₂	12,58
CaO	6,09
Fe ₂ O ₃	3,66
MgO	1,595
Al ₂ O ₃	1,56
Na ₂ O	0,38
P ₂ O ₅	0,19
TiO ₂	0,11

6.1.2 Mangan cevherinin faz analizi

Mangan cevherinin X- ışını difraksiyonu analizi Sakarya Üniversitesi laboratuvarında Rigaku Ultima X-ray diffractometer ve Cu K α radiation cihazı ile yapılmıştır. Cevherin XRD analizi Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



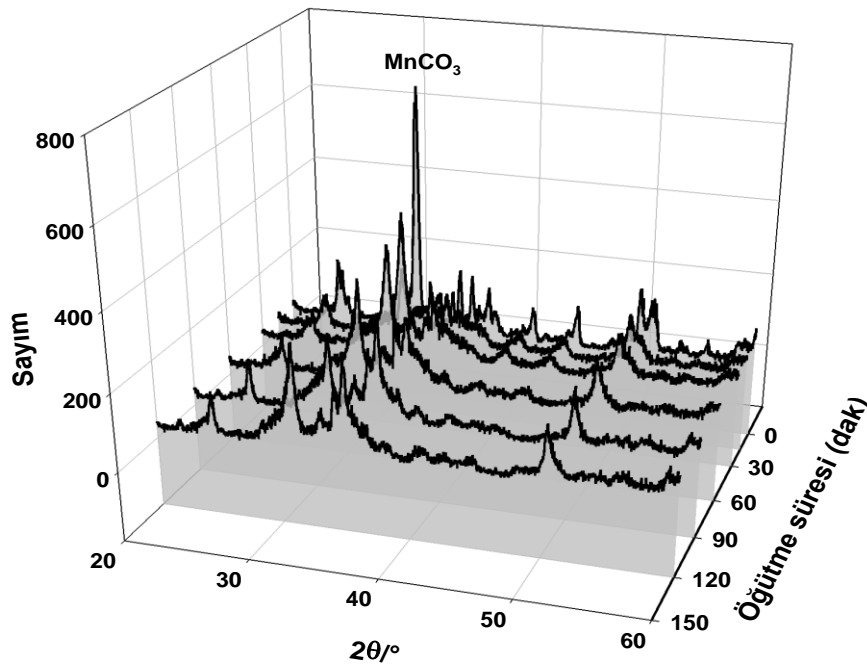
Şekil 6.1 Karbonatlı mangan cevherinin XRD analizi

- 1) Rhodochrosite, MnCO_3 , 00-044-1472
- 2) Hausmannite, Mn_3O_4 , 01-075-1560
- 3) Mangan silikat, Mn_2SiO_4 , 01-074-0716
- 4) Jacobsite, MnFe_2O_4 , 00-010-0319
- 5) Lizardite, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 01-084-1391
- 6) Kuvartz, SiO_2 , 01-070-2539
- 7) Kalsiyum alüminyum oksit, CaAl_2O_4 , 00-023-1036
- 8) Welinite, Mn_4SiO_7 , 01-076-1814

Şekil 6.1’de görüleceği üzere cevherin ana yapısını mangan karbonat (rhodocrosite, $MnCO_3$) oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra mangan farklı oksitli ve kompleks oksitli yapılarda da bulunmaktadır.

6.1.4. Aktivasyon Sonrası XRD Analizleri ve Amorflaşma Yüzdesi

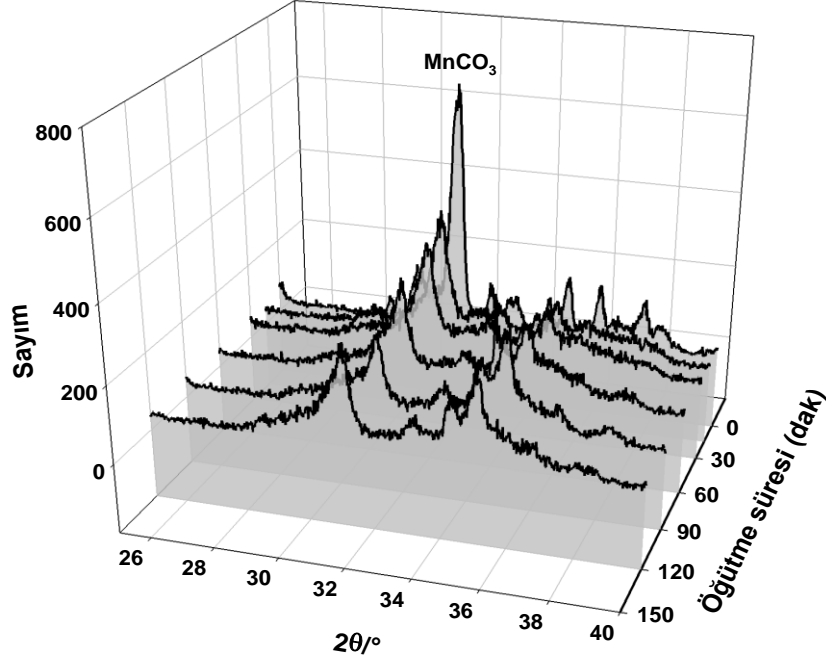
Karbonatlı mangan cevherinin farklı sürelerde (15, 30, 45, 60, 90, 120 dakika) öğütülme işleminden sonra X-ışınları analizi alınmış ve Şekil 6.2’de $2\theta=20-60^\circ$ aralığı, daha ayrıntılı olması içinde Şekil 6.3’de $2\theta=26-40^\circ$ aralığı gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin $2\theta=20-60^\circ$ aralığındaki XRD analizi.

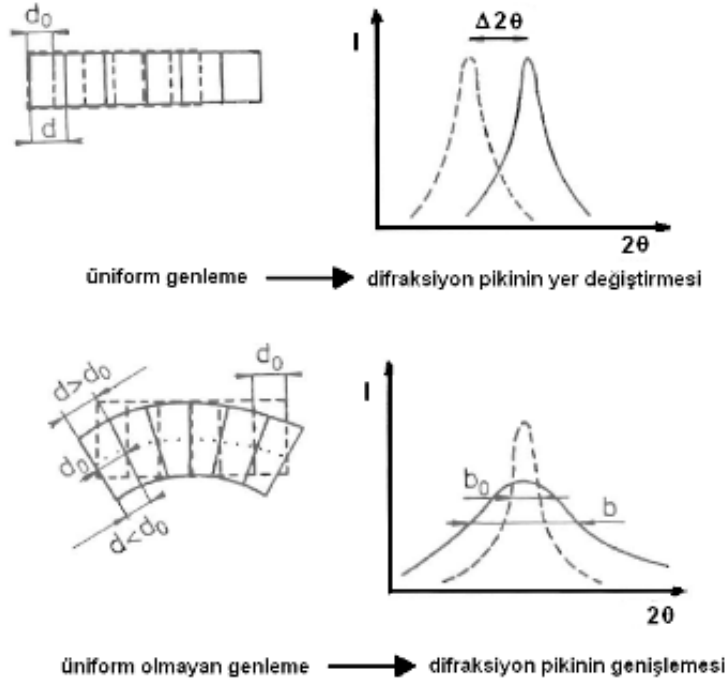
Şekil 6.3’te görüldüğü gibi aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevherin XRD difraksiyon pikleri karşılaştırıldığında $MnCO_3$ piki mekanik aktivasyon sonucu cevherdeki amorflaşma ve yapısal düzensizlikler sonucu kısılmıştır. (Tromans 2001; Balaz 2008) yaptıkları çalışmalarda mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinin amorflaşmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca mekanik aktivasyonun dislokasyon miktarını ve bununla birlikte iç gerilimleri arttırdığını, bu durumun da uzun mesafeli latis periyodikliğini azalttığı ifade edilmiştir. X-ışınları difraksiyon piklerinde küçülme gösteren bu yapıların yarı kararlı amorf

fazlar olarak kabul edilebileceğini belirtmişler ve sonuçta öğütme sonrası XRD paternlerinde azalma ya da kaybolma olabileceğini ifade etmişlerdir.



Şekil 6.3 Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin $2\theta=26-40^\circ$ aralığındaki XRD analizi

X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerini, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 6.4’de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir. Şekil 6.4’den görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genlemelerin (mikro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 6.4 X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi (Balaz 2001, 2008)

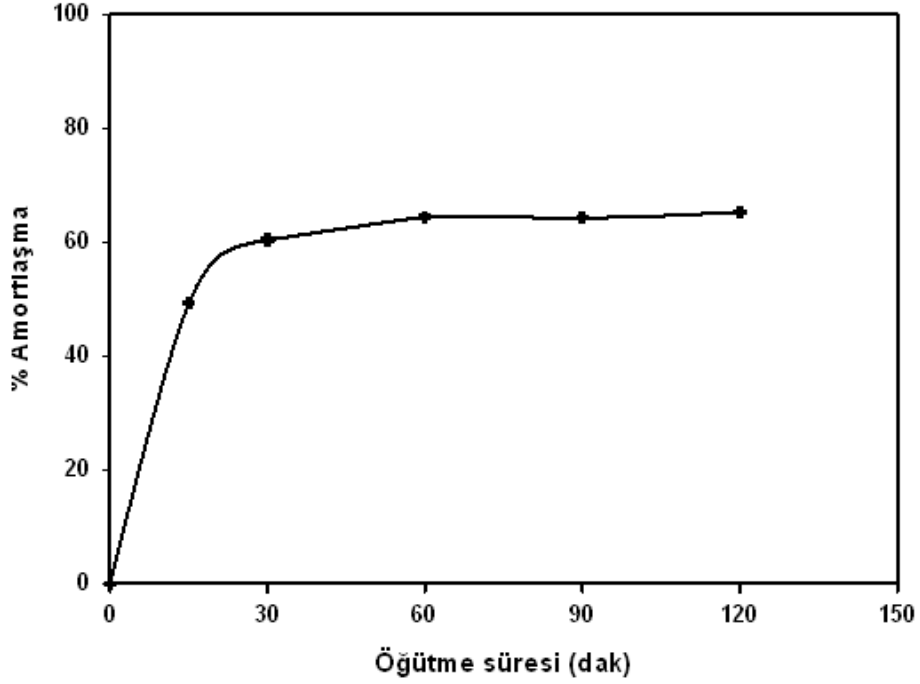
Pourghahramani (2006), aynı şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun oluştuğu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiği, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığı ifade etmiştir. Bu araştırımcı ideal bir pikin düz bir çizgiden ibaret olduğunu, ancak aletsel kaynaklardan, kristal hataları ve latis genişlemesi nedeni ile difraksiyonun pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini belirtmiştir.

Mekanik aktive edilmiş mangan karbonattaki amorflaşma derecesi (A), 6.1 bağıntısından hesaplanmıştır.

$$A = \left(1 - \frac{B_0 I_x}{B_x I_0}\right) \times 100 \quad (6.1)$$

Burada I_0 aktive edilmemiş mangan karbonat için difraksiyon pikinin yoğunluğunun integrali, B_0 aktive edilmemiş mangan karbonat için difraksiyon pikinin kaynağı. I_x ve B_x ise mekanik aktive edilmiş mangan karbonat için eşdeğerlerdir.

6.1 bağıntısı kullanılarak hesaplanan mangan karbonatın mekanik aktivasyon süresine bağlı amorflaşması Şekil 6.5’ de gösterilmiştir.

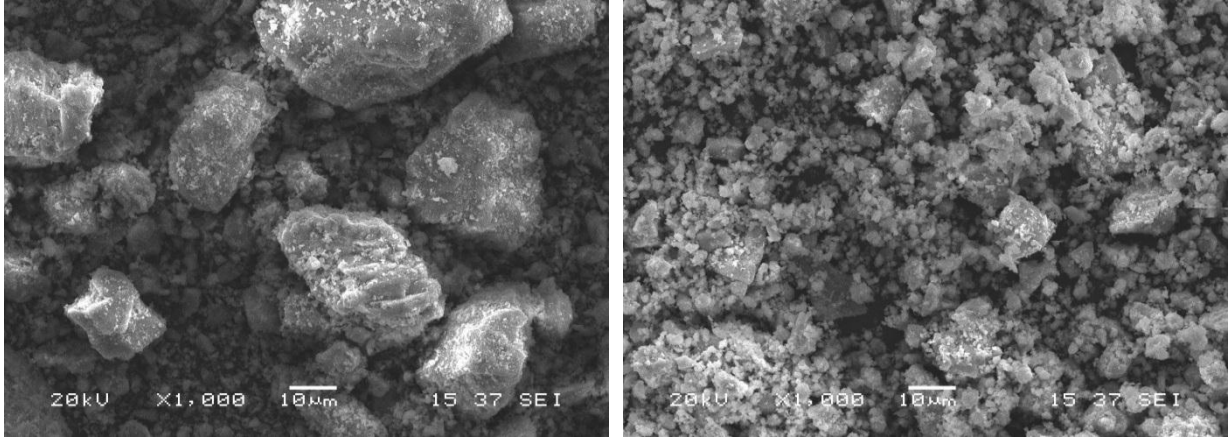


Şekil 6.5 Manganın amorflaşması üzerine mekanik aktivasyon süresinin etkisi (Balaz P. 2008)

Öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak karbonatlı manganın amorflaşma derecesi (6.1) deki bağıntıdan hesaplandı. 15 dakikalık aktivasyondan sonra amorflaşma miktarı % 49.5 olarak bulunmuştur. Bu değer sırasıyla 30, 60, 90 ve 120 dakika aktivasyondan sonra yaklaşık % 60.9, % 63.3, %63.2 ve %65.1’e kadar arttı. Cevherdeki düzensizlik mekanik aktivasyon süresiyle birlikte artmıştır. Mekanik aktivasyonun yüzey alanını arttırıp, yüzeyi aktif hale getirmesinin etkisi vardır. Buda karbonatlı manganın reaksiyona girme eğilimini arttırır.

6.1.5. SEM analizi sonuçları

Şekil 6.6 da orijinal cevher ve 30 dakika aktive edilmiş cevherin elektron mikroyapı taraması gösterilmiştir. Aktive edilmemiş cevherin partikül büyüklüğü 20 µm den fazla olduğu görülmüştür. Mekanik aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra cevherin partikül giddikçe küçülerek tane büyüklüğü 10 µm den daha az olduğu görüldü. Böylece artan yüzey alanı partiküllerin kinetiğini hızlandırdı.



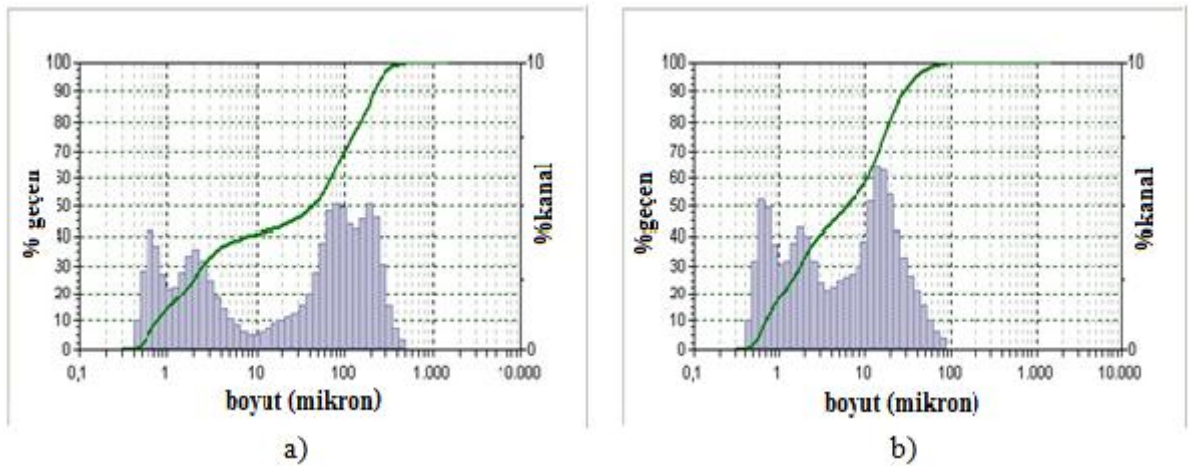
(a)

(b)

Şekil 6.6 (a) Aktive edilmemiş ve (b) aktive edilmiş (30dk) cevherin SEM mikroyapısı

6.1.6 Partikül boyut dağılım analizi sonuçları

%10, % 50, % 90 olarak belirtilen kümülatif partikül boyut dağılımları d_{10} , d_{50} ve d_{90} pratikte yaygın olarak kullanılan tane boyutu ölçüm yöntemidir. Bu değerler direk kütle miktarına esas alan kümülatif partikül boyut dağılımını esas alırlar. Buna göre aktive olmamış ve 30 dakika mekanik aktive olmuş karbonatlı mangan cevherinin partikül boyut dağılım analizi sonuçları Şekil 6.7 ve Tablo 6.2’de gösterilmiştir. d_{50} partikül boyut dağılımı 30 dakika mekanik aktivasyon sonucunda 43,90 dan 5,99’ a düşmüştür. d_{90} partikül boyut dağılımı ise 211,5 den 28,45’e düşmüştür. Mekanik aktivasyon tane partikül boyut dağılımını ciddi derecede düşürmüştür. Bu durum cevher de daha büyük reaksiyon yüzey alanı oluşumuna neden olmuştur.



(a)

(b)

Şekil 6.7 (a) aktive olmamış (b) 30 dakika mekanik aktive olmuş karbonatlı mangan cevherinin partikül boyut dağılım diyagramı

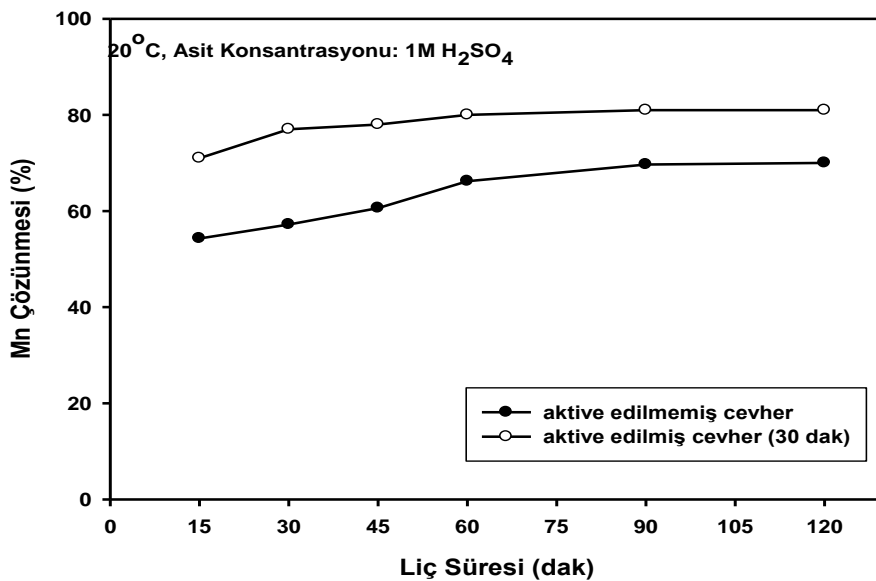
Tablo 6.2 Aktivasyon süresine bağı olarak karbonatlı mangan cevherinin partikül boyut dağılımının değişimi.

Aktivasyon süresi (dakika)	d ₁₀ (µm)	d ₂₀ (µm)	d ₃₀ (µm)	d ₄₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₆₀ (µm)	d ₇₀ (µm)	d ₈₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	d ₉₅ (µm)
0(Aktive olmamış)	0,752	1,499	2,523	8,33	43,90	70,62	99,35	147,6	211,5	257,0
30	0,701	1,083	1,768	2,839	5,99	10,64	14,59	19,21	28,42	39,12

6.2 Liç Çalışmaları Sonuçları

6.2.1 Liç süresinin mangan çözünmesine etkisi

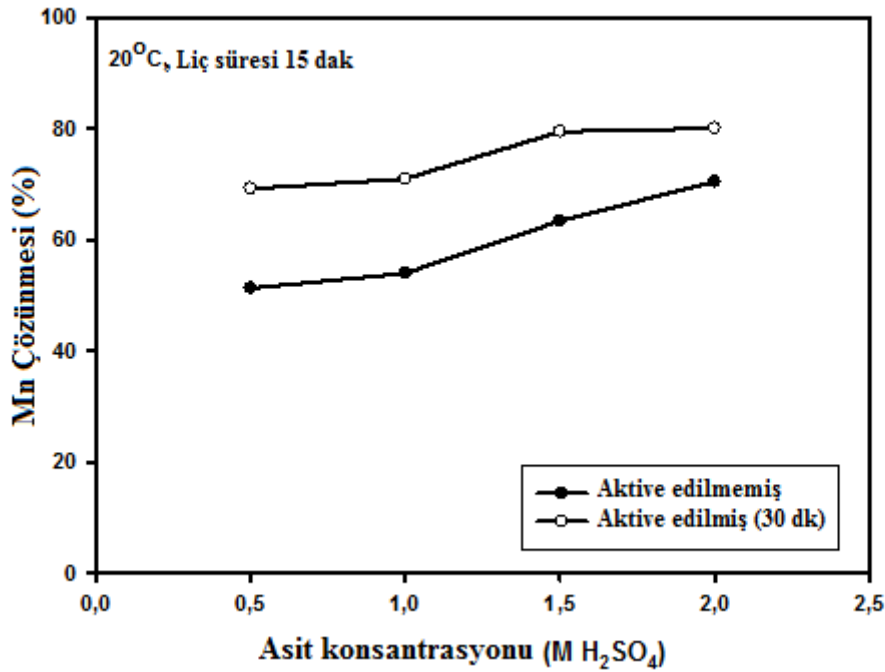
Liç süresinin mangan verimine etkisi şekil 6.8’de gösterilmiştir. Deney 20°C de, 1M H₂SO₄ çözeltisiyle yapılmıştır. Dikkat edersek manganın büyük bir kısmı ilk 15 dakikada çözünmüştür. Bu değer aktive edilmemiş cevherde % 53, 30 dakika aktive edilmiş cevherde % 70 dir. Daha sonra liç süresini 30 dakikaya çıkardığımızda aktive edilmemiş cevherde mangan çözünürlüğü % 57 ye çıkarken, aktive edilmiş cevherde % 77 ye çıkmıştır. 120 dakikalık en uzun liç süresinde mangan çözünürlüğünün aktive edilmemiş cevherde % 65 aktive edilmiş cevherde % 79 olduğu görülüyor. Özellikle aktive edilmiş cevherde daha uzun liç süresinin mangan verimine önemli bir etkisi olmamıştır. Bu sonuç karbonatlı mangan cevherinin amorflaşmasından dolayıdır.



Şekil 6.8 Liç süresinin mangan çözünmesinde etkisi

6.2.2 Asit konsantrasyonunun mangan çözünmesine etkisi

Asit konsantrasyonunun mangan verimine etkisi şekil 6.9’da gösterilmiştir. Deney 15 dk liç süresinde 20°C de gerçekleştirilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde mangan çözünmesi aktive edilmemiş cevherde %51, 30 dk aktive edilmiş cevherde %70 dir. Asit konsantrasyonunu arttırdığımızda bu değerler az da olsa arttığını görüyoruz. Aktive edilmemiş cevherde mangan çözünmesine asit konsantrasyonunun etkisi, aktive edilmiş cevhere göre daha fazla olmuştur. Aktive edilmemiş cevherde maksimum çözünme % 68 iken; aktive edilmiş cevherde %79 dur. Nihayetinde asit konsantrasyonunun etkisiyle mangan çözünmesi artmıştır.

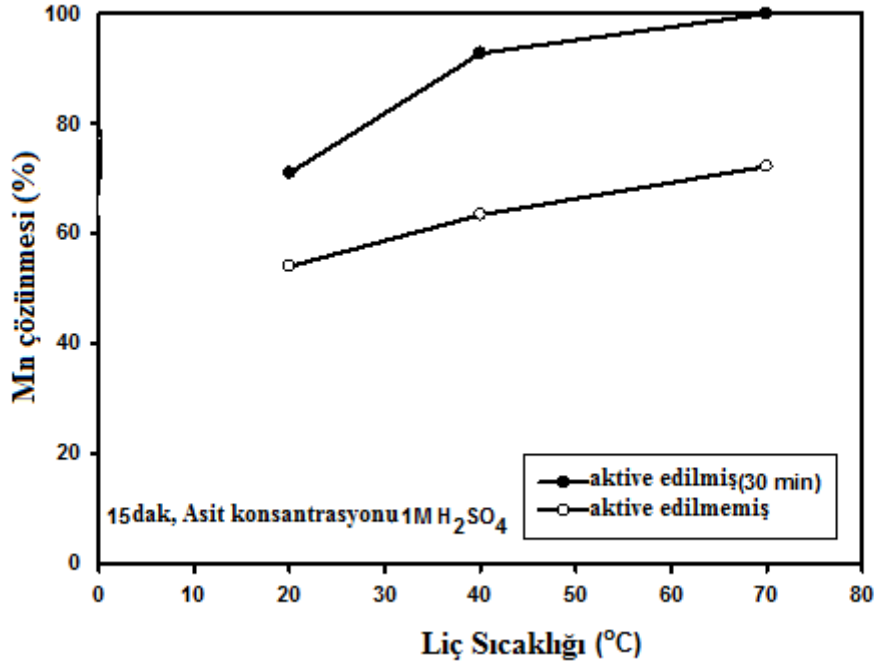


Şekil 6.9 Asit konsantrasyonunun mangan çözünmesinde etkisi

6.2.3. Liç sıcaklığının mangan çözünmesine etkisi

Şekil 6.9’da liç sıcaklığının mangan verimine etkisi gösterilmiştir. Liç deneyleri 1M H₂SO₄ ile 20, 40 ve 70 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Şekil 6.10’da görüldüğü üzere sıcaklık 20°C iken aktive edilmemiş cevherde mangan çözünürlüğü % 52; aktive edilmiş cevherde % 69 dur. Ortam sıcaklığı yavaş yavaş artırıldığında 40 °C de mangan çözünürlüğünün özellikle aktive edilmiş cevherde önemli derecede arttığını görüyoruz. Sıcaklığı 70°C ye çıkardığımızda ise

aktive edilmiş cevherde maksimum mangan çözünürlüğüne bu sıcaklıkta rastlanmıştır (%100). Aktive edilmemiş cevherde ise mangan çözünürlüğü % 69 seviyesinde kalmıştır.



Şekil 6.10 Liç sıcaklığının mangan çözünmesine etkisi

Demir (1996) tarafından yazılan yüksek lisans tezinde Denizli-Tavas cevherinin sülfürik asitle liçi incelenmiş fakat parametre olarak sadece liç süresi ve asit konsantrasyonu alınmıştır. 20°C sıcaklıkta 1M H₂SO₄ ile liç yapılmış ve liç süresine bağlı olarak mangan verimi %60 – 72 arasındaki değerlerdir. Asit konsantrasyonu arttıkça liç verimleri çok az artarken, daha uzun liç süresinde özellikle molaritesi yüksek çözeltilerde verim önemli bir şekilde artmıştır. Örneğin 20°C, 2M H₂SO₄ çözeltilinde 180 dk liç süresinde mangan verimi %99 a kadar çıkmıştır. Bu çalışmada da liç süresinin mangan çözünmesinde daha etkili olduğu görülmektedir.

Bunun yanında Yılmaz (1998) tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında 60°C sıcaklıkta 3M H₂SO₄ çözeltilinde, 120 dk liç süresinde yapılan liç te %76 mangan verimi elde edilmiştir. Yine 120 dk liç süresinde, 0.5 M H₂SO₄ çözeltilinde, sıcaklık 30°C iken %23, sıcaklık 60°C iken mangan verimi %36 dır. Bu çalışmada asit konsantrasyonu 3M olmasına rağmen verim ancak % 76 ya kadar çıkabilmiştir.

Hem Yılmaz (1998) hem de Demir (1996) yaptığı çalışmalarda mangan verimini farklı değerlerde bulmuştur. Bu tez kapsamında da liç süresinin mangan çözünmesine etkisi incelenmiş ve sonuç olarak deneyin ilk dakikalarında yüksek oranda verim elde edilmiş, daha sonra liç süresinin arttırılması ile çok az bir artış gözlemlenmiştir. Asit konsantrasyonunun mangan çözünmesine etkisi ise liç süresinden daha fazla olmuş, Asit konsantrasyonunun mangan verimi üzerinde etkisi oldukça fazladır. Liç sıcaklığının da mangan çözünmesinde oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Mekanik aktivasyonun mangan verimine etkisi ise tüm bu parametrelerden daha fazla olmuştur.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

1. Denizli-Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevheri farklı sürelerde (15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk) mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve 30 dakika aktivasyonun optimum sonuçları verdiği için ve daha uzun süre aktivasyonun hem zaman hemde enerji kaybı olacağı için deneylerde sadece 30 dk aktive edilmiş cevher kullanılmıştır.
2. Karbonatlı mangan cevherinin farklı sürelerde aktivasyonu sonucu amorflaşma derecesi % 49.5 - 65.1 aralığında bulunmuştur.
3. Asit konsantrasyonunun mangan çözünmesinde önemli derecede etkili olduğu deneysel çalışmalar sonucunda gözlemlenmiştir.
4. Liç süresinin mangan çözünmesinde etkisi ise ilk dakikalarda yoğun bir şekilde olduğu, daha uzun sürelerde çok az bir artış olduğu tesbit edilmiştir.
5. Liç sıcaklığının incelenmesinde de sıcaklığı arttırdıkça mangan çözünmesinin arttığı gözlemlenmiştir.
6. Mekanik aktivasyon sonucu cevherdeki yapısal düzensizlikler sonucu cevherdeki mangan çözünmesi artmıştır.
7. Aynı liç süresi, aynı liç sıcaklığı ve aynı asit konsantrasyonunda aktive edilmiş cevherin mangan üretimi aktive edilmemiş cevherden daha fazladır.

7.2 Öneriler

1. Mangan çözünmesinde etkili olabilecek farklı bir asitle benzer çalışmalar yapılabilir.
2. Vakumlu ortamda benzer çalışmalar yapılarak sonuçlar gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

Alp A., Yıldız K., Taşkın E., Cebeci A., Diasporik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, Tübitak Projesi 106M121, Temmuz 2006 - Temmuz 2008

Akı C. (2007) In partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science in metallurgical and materials engineering, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ January 2007. 3-4 s.

Andrews, D. (2000) Raychaudhuri, A., Frias, C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. Journal of Power Sources, 88, 124-129.

Atak S. (1974) Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması İ.T.Ü. yayını, sayı101, İstanbul

Bafghi M. S., Emami A. H., Zakeri A., Vahdati K. J., Development and verification of a mathematical model for variations of the specific surface area of mineral powders during intensive milling, Powder Technology 197 (2010) 87–90

Bafghi S.M., Zakeri A., Ghasemi Z., Adeli M. (2008) Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal, Hydrometallurgy 90, 207 – 212 s.

Balaz P., Mechanical activation in hydrometallurgy, International Journal of Mineral Processing, Vol.72, Issue 1-4, p.341-354, 2003.

Balaz P., Dutkova E., Fine milling in applied mechanochemistry, Minerals Engineering, Vol.22, p.681-694, 2009.

Bayat O. (2010) Metalik cevherleri zenginleştirme yöntemleri ders kitabı, yayınlanmamış.

Bernandes A.M (2004) Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S., Recycling of batteries:a review of current processes and Technologies. Journal of Power Sources,

Cyanamid (1980) Mineral dressing division, Manganez mineralleri bülteni.

Das S.C., Sahoo P.K., Rao P.K. (1980) Extraction of manganese from low grade manganese ores by ferrous sulfate leaching, Hydrometallurgy 8(1), 35 – 47 s.

Demir A. (1996) Denizli–Tavas mangan cevherinin asidik liçi ve proses optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. FBE.

DPT (1996) Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

DPT (2001) Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, DPT:2629, ÖİK:640, s.64-78, Ankara.

Erdemoğlu M., Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.92, Issue 3-4, p.144-152, 2009.

Hariprasad D., Dash B., Ghosh M.K., Anand S. (2007) Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant, *Minerals Engineering, Hydrometallurgy* 20, 1293 – 1295 s.

Hazek, M.N., Lasheen, T.A., Helal, A.S. (2006) Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H₂O₂ as reductant, *Hydrometallurgy*, 84, 187-191

Kaneko T. (1993) Matsuzaki, T., Kugimiya, T., Ide, K., Kumakura, M., Kasama, A. Improvement of Mn yield in less slag blowing at Bof by use of sintered manganese ore. *Tetsu to Hagane-Journal of the iron and steel Institute of Japan* 79 (8), 941-947.

Karakuş, N. (2011) Çözeltiye alma ders notları, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Mühendisliği Bölümü 2011-2012, 6-14 s.

Karbasi M., Saidi A., Tahmasebi M.H., Carbothermic reduction of mechanically activated hematite-graphite-copper mixture, *Ironmaking & Steelmaking*, Vol.36, No.2, p.82-86, 2009.

Kuşkonmaz, N. (2001) Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Metalurjik üretim prosesleri ve laboratuvarları Dersi, Deney föyleri, Çözeltiye alma deneyi. 5, 12 s.

Liangping W., Huiping H. , Qiyuan C., Jun T., Effects of mechanical activation on the HCl 39–44 130, 291-298.

Malek A., Basu P., Mechanochemical synthesis of nanostructured titaniumcarbide from leaching behavior of plagioclase, ilmenite and their mixtures, *Hydrometallurgy* 99 (2009) industrial Fe–Ti, *Journal of Alloys and Compounds* 491 (2010) 581–583

Momade F.W.Y., Momade Zs.G. (1999) A study of the kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol- sulphuric acid medium. Department of chemical engineering, University of Science and Technology, Kumasi, Ghana. *Hydrometallurgy* 54 25-39 s.

Nairheng M.A., Lian G., Fank X., Su J., Effect of Mechanical Activation on TiC

Synthesis reaction in Al-Ti-C powder mixture, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol.11 No.5, 2001.

Pagnanelli F.G., Furlani P., Valentini F., Veglio L.T. (2004) Leaching of low-grade manganese ores by using nitric acid and glucose; optimization of the operating conditions, Roma, Italy. *Hydrometallurgy* 75, 157-167 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Pourghahramani P. (2006) Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening, *Int. J. Mineral Processing*, 79, 106 – 119 s.

Ren R.M., Yang Z.G., Shaw L.L., Synthesis of Nanostructured TiC via Carbothermic Reduction Enhanced By Mechanical Activation, *Scripta Materialia*, Vol. 38 No.5 pp 735-741, 1998.

Sahoo, R.N., Naik, P.K., Das, S.C. (2001) Leaching of manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution, *Hydrometallurgy*, 62, 157-163

Salgado A.L (2003) Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 115, 367-373.

Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184

Su H., Wen Y., Wang F., Sun Y., Tong Z. (2008) Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H₂SO₄ using cane molasses as reductant, *Hydrometallurgy* 93, 136 – 139 s.

Şimşek S. (2011) Düşük tenörlü mangan cevherlerinin zenginleştirilmesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim dalı, Adana 2011, 9-20 s.

Taşkın E., Boksitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

Tkacova K., Mechanical activation of minerals, , Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.

Tromans D., Meech J.A. (1999) Enhanced dissolution of minerals: Microtopography and mechanical activation, *Minerals Engineering*, Vol.12, No.6, 609-625 s.

Tromans D., Meech J.A. (2001) Enhanced dissolution of minerals: Stored energy, amorphism and mechanical activation, *Minerals Engineering*, Vol.14, No.11, 1359-1377 s.

URL-1 (2010) <http://www.guvenmaden.com/Ürünlerimiz/Manganez>

URL-2 (2010) http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/713a23c14b5033a_ek.pdf

KAYNAKLAR (devam ediyor)

URL-3 (2006) www.manganese.org, Essential Manganese – Annual Review.

Veloso L.R.S (2005) Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A., Magalhaes, F.S., Mansur, M.B. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. Journal of Power Sources, 152, 295-302.

Welham N.J., Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, Int. J. Miner. Process. 67 (2002) 187– 198

Xi S., Liu X., Li P., Zhou J., AlN ceramics synthesized by carbothermal reduction of mechanical activated Al₂O₃, Journal of Alloys and Compounds 457 (2008) 452–456

Xiang D.P., Liu Y., Tu M.J., Li Y.Y., Chen W.P., Synthesis of nano Ti(C,N) powder by mechanical activation and subsequent carbothermal reduction–nitridation reaction, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 111–114

Yıldız K., Alp A. (2005) Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı:146, s.119-121, Temmuz 2005

Yılmaz M. (1998) Direct leaching of Denizli-Tavas manganese ore with sulphuric acid, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ FBE.

Zhang W., Cheng C.Y. (2007) Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, Hydrometallurgy 89, 137 – 159 s.

ÖZGEÇMİŞ

Volkan Murat YILMAZ 1988’ de Sakarya’ da doğdu. İlk ve orta öğretimini Sakarya’ nın Adapazarı ilçesinde tamamladı. Şehit Üsteğmen Selçuk Esedođlu Lisesi’ nden mezun olduktan sonra 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ ne girdi. 2011 yılında buradan mezun olduktan sonra aynı yıl Bartın Üniversitesi’ nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans’ a başladı. Halen Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ nde Yüksek Lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Hacıköy mah. Hacılar cad. No:91
Arifiye/SAKARYA

Tel: (537) 293 83 88

E-posta: v.muratyilmaz@hotmail.com

