

**MEKANİK AKTİVASYON İŞLEMİNE TABİ TUTULMUŞ DEMİRLİ MANGAN
OKSİT CEVHERİNDEN KARBOTERMİK YÖNTEMLE FERROMANGAN
ÜRETİMİNE KARBONİZE ÇAY ATIKLARININ ETKİSİ**

Elif ARANCI

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

TEMMUZ-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANİK AKTİVASYON İŞLEMİNE TABİ TUTULMUŞ DEMİRLİ MANGAN
OKSİT CEVHERİNDEN KARBOTERMİK YÖNTEMLE FERROMANGAN
ÜRETİMİNE KARBONİZE ÇAY ATIKLARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif ARANCI

(101130103)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18 Haziran 2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 09 Temmuz 2014

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ

Yrd. Doç. Dr. Y. Emre BENKLİ

TEMMUZ-2014

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında engin bilgilerinden faydalandığım, ilgi ve alakasını hiçbir zaman esirgemeyen, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI' ya, deneysel çalışmalarında yardımcı olan, fikir ve görüşlerini sunan Sayın Uzman Selçuk KARATAŞ'a ve Lisansüstü eğitimim esnasında emeği geçen tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çay tesis atıklarının temininde yardımlarını esirgemeyen ÇAYKUR Tesisi İşletme ve Üretim Dairesi Başkanı Sayın Sadullah AFACANLAR'a ve Ambarlık Çay Fabrikasının Üretim Müdürü Sayın Hakan BİRBEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatımın her anında desteklerini esirgemeyen anne ve babama teşekkür ederim.

Elif ARANCI

Elazığ-2014

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TABLolar LİSTESİ	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. MANGANEZ	3
2.1. Manganez ve Manganez Cevherleri.....	3
2.2. Mangan Cevheri Yatakları ve Rezerv Durumu.....	5
2.2.1. Dünya Mangan Cevheri Yatakları	5
2.2.2. Dünya Mangan Cevheri Rezerv Durumu	6
2.2.3. Türkiye Mangan Cevheri Yatakları	7
2.2.4. Türkiye Mangan Cevheri Rezerv Durumu	9
2.3. Mangan Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri	10
2.3.1. Elle Ayıklama ile Manganez Zenginleştirilmesi	11
2.3.2. Öğütme ve Sınıflandırma ile Manganez Zenginleştirilmesi	11
2.3.3. Jig ile Manganez Zenginleştirilmesi	12
2.3.4. Sallantılı Masalarla Zenginleştirme	12
2.3.5. Multi Gravite Ayırıcısı (MGS) ile Zenginleştirme	13
2.3.6. Flotasyonla Manganez Zenginleştirilmesi	13
2.3.7. Manyetik Özellik Farklarına Göre Manganez Zenginleştirilmesi.....	15
2.3.8. Kalsinasyon Kavurması ile Manganez Zenginleştirilmesi.....	17
2.3.9. Hidrometalurjik Yöntemler	18
2.4. Mangan Metali ve Ferromangan Üretim Yöntemleri	20
2.4.1. Mangan Metali Üretim Yöntemleri.....	20
2.4.1.1. Alüminotermik Üretim Yöntemi.....	21
2.4.1.2. Elektrolitik Mangan Üretimi.....	21
2.4.2. Ferromangan Üretim Yöntemleri.....	23

2.4.2.1.	Yüksek Karbonlu Ferromangan Üretimi	24
2.4.2.1.1.	Yüksek Fırında Ferromangan Üretimi.....	24
2.4.2.1.2.	Elektrik Fırınında Ferromangan Üretimi	25
2.4.2.2.	Orta Karbonlu Ferromanganez Üretimi	33
2.4.2.2.1.	Orta Karbonlu Ferromanganezin Silikotermik Üretimi.....	33
2.4.2.2.2.	Yüksek Karbonlu Ferromanganezin Oksijen Rafinasyonuyla Orta Karbonlu Ferromanganez Üretimi	34
2.4.2.3.	Düşük Karbonlu Ferromanganez Üretimi.....	35
2.5.	Manganez Oksitlerin Redüksiyon Termodinamiği	35
2.6.	Mangan Cevherinin Karbotermik Redüksiyonunun Mekanizması ve Kinetiği	41
2.7.	Manganez Alaşımları	45
3.	ÇAY TESİSİ ATIKLARI.....	52
4.	MEKANİK AKTİVASYON	54
4.1.	Öğütme Süreçlerini Etkileyen Faktörler	57
4.1.1.	Öğütücü Tipi	58
4.1.2.	Öğütme Haznesi	59
4.1.3.	Öğütücü Malzeme	59
4.1.4.	Öğütme Hızı	60
4.1.5.	Öğütme Süresi	60
4.1.6.	Bilye-Partikül Oranı	61
4.1.7.	Öğütme Haznesinin Doluluk Oranı.....	61
4.1.8.	Öğütme atmosferi.....	62
4.1.9.	Öğütme Sıcaklığı	62
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	67
5.1.	Çay Tesis Atıkları Karbonizasyon Deneyleri	69
5.2.	Mekanik Aktivasyon İşlemleri.....	72
5.3.	Peletleme İşlemleri.....	73
5.4.	Redüksiyon İşlemleri	75
6.	ANALİZLER.....	76
6.1.	XRD Analizleri	78
6.2.	SEM Analizleri	79
6.3.	DTA-TG Analizleri.....	85
7.	SONUÇLAR	91

8. ÖNERİLER	94
KAYNAKLAR.....	95
EKLER	101
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ÖZET

Bu çalışmada Karaman yöresinden temin edilen mangan cevheri, Elazığ- Keban yöresinden temin edilen manyetit cevheri ve Karadeniz bölgesinde bulunan ÇAYKUR tesislerinden temin edilen çay tesisi atıkları karbonizasyon ürünü karıştırılarak ferromangan üretimi incelenmiştir.

Çay tesis atıklarının karbonizasyon işlemleri sonucunda, en uygun sabit karbon ve kükürt oranı 400 °C’ de 2 saat işlem gören numunede, %70,63 C ve %0,32 S olarak elde edilmiştir. Karbonizasyon ürünüde yapılan proksimate analizlerinde %8,67 kül ve %20,38 uçucu olduğu belirlenmiştir.

Manganoksit ve manyetit cevherleri, stokiometrik oranlarda, karbonize edilmiş çay tesisi atıkları ile karıştırılarak 10-120 saat aralığında mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş, elde edilen aktifleşmiş numune, melas bağlayıcısı kullanılarak peletlenmiş ve 30-120 dakika arasında değişen sürelerde, 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda indirgenme işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerde XRD, DTA, TGA, SEM, EDX incelemeleri yapılmıştır. XRD analizlerinde, aktive edilmiş ve aktive edilmemiş olan pikler karşılaştırıldığında bütün difraksiyon piklerinde artan aktivasyon süresine bağlı olarak azalma görülmüştür. Piklerin boylarında meydana gelen değişimin karışımın yapısındaki amorflaşma ve yapısal düzensizlikten aktarılan mekanik enerji sayesinde oluştuğu, aktivasyonun ilerleyen sürelerinde kısmi alaşım oluşumlarının başladığı görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalarda 120 saat süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanan numunelerin, farklı sıcaklık ve sürelerde redüksiyon işlemi sonucunda, 1400 °C sıcaklıkta, 2 saat süre ile işlem gören numunede %62,22 oranında redüksiyonun gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu numunenin X-ışınları difraksiyon analizlerine bakıldığında Fe-Mn alaşımının elde edildiği görülmüştür.

Çalışmanın sonuçlarına göre, mekanik aktivasyon uygulaması, mangan oksit cevherinden, ferromangan üretiminin daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük sürelerde gerçekleşmesini sağladığı görülmüştür. Ayrıca karbotermik indirgeme proseslerinde, karbonize çay tesisi atığının redüksiyon işlemlerinde kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ferromangan, Mekanik aktivasyon, Karbonizasyon, Çay tesis atığı, Karbotermik redüksiyon

SUMMARY

Effect of Carbonized Tea Plant Wastes to Production of Ferromanganese by Carbothermal Method from Ferrous Manganese Oxide Ores Subjected to Mechanical Activation

In this study, obtained from Karaman region manganese ore, Elazığ-Keban region magnetite ore and carbonization product is obtained from located in the Karadeniz ÇAYKUR plants' tea wastes were examined by mixing reducibility.

As a result of the carbonization process of tea plant wastes, the most suitable fixed carbon 70.63 % and sulfur content 0.32 % were obtained at 400 C for 2 h treated in the samples. 8.67 % ash and 20.38 % volatile were determined in the Proximate Analysis of the carbonization product.

Manganese ore, magnetite ore mixed with used as a carbon source in stoichiometric proportions carbonized the tea plants' waste have been subjected to mechanical activation in the range of 10-120 h. The resulting activated sample pelletized using molasses binder. The pellets were subjected to the reduction process 1000-1400 C in the temperature range from 30 to 120 minutes.

The samples obtained as a result of the reduction process, the XRD, DTA, TGA, SEM, EDX studies are carried out. XRD analysis performed, the activated and unactivated peaks compared, in all the diffraction peaks decreased due to the increased activation time. Changes occurring in the height of peak is understood to be due to the structure of the mixture amorphization and structural irregularities transferred from the mechanical energy. Increasing time of activation that was the start of a partial formation of alloys.

In the experimental studies, samples of 120 h subjected to mechanical activation process, as a result of reduction processes at different temperatures and times, at 1400 ° C temperature for 2 hours on the samples treated with the reduction rate of 62.22% has been found to occur.

Mechanical activation process applied carbothermic reduction of ferrous oxide ores of manganese was performed less time and at lower temperatures. The activation process was influenced reducibility feature positively. Also in the carbothermic reduction process, carbonized tea plant's wastes were found to be used in the reduction process.

Keywords: Ferromanganese, Mechanical activation, Carbonization, Tea plants' waste, Carbothermic reduction

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Önemli Manganez Mineralleri.....	4
Tablo 2.2. Dünya Manganez Üretimi, Rezervleri ve Baz Rezervleri	7
Tablo 2.3. Türkiye Manganez Cevheri Rezervleri.....	10
Tablo 2.4. Minerallerin Manyetik Duyarlık ve Ayrılma Alan Şiddetleri	17
Tablo 2.5. ASTM Standardına Göre Ferromanganın Kimyasal Bileşimi.....	24
Tablo 5.1. Karaman Bölgesi Mangan Cevherinin Analizi.....	67
Tablo 5.2. Karbonize Edilmiş Çay Tesis Atıkları Analizi	68
Tablo 5.3. Elazığ-Keban Yöresi Manyetit Cevheri Analizi.....	69

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. 2011 Yılı İtibariyle Dünya Mangan Rezervleri.	6
Şekil 2.2. Elektrolizle Arıtılmış, %99,99 Safılıkta Mangan Parçaları ve Karşılaştırma İçin Yüksek Safılıkta (%99,99 = 4n) 1 Cm ³ Hacminde Mangan Bir Küp.	23
Şekil 2.3. İkili İşleme SiMn ve FeMn Üretimi Akım Şeması	26
Şekil 2.4. Daldırmalı Tip Elektrik Ark Fırını.	28
Şekil 2.5. Silikomangan Üretiminde Kullanılan Fırın İçindeki Bölgeler.	28
Şekil 2.6. Cevherin Kademeli Isıtılması Esnasında MnO ₂ Peleti İçin Reaksiyon İlerlemesi.....	30
Şekil 2.7. Fırında Gerçekleşen Ana Reaksiyonlar.....	31
Şekil 2.8. Mn-O Sisteminde Sıcaklıkla Oksijen Kısmi Basıncının Değişimi.	36
Şekil 2.9. (5.8.) ve (5.9.) Denklemleri için Sıcaklığa Karşı (Pco/ Pco ₂) Grafiği	38
Şekil 2.10. Mn-O-C Sistemi için Oksijen Potansiyeli Sıcaklık Diyagramı.	40
Şekil 2.11. Redüksiyon Sıcaklığının Redüksiyon Derecesine Etkisi.	42
Şekil 2.12. Tane Boyutu Değişiminin Redüksiyon Derecesine Etkisi.	42
Şekil 2.13. Fe-Mn Faz Diyagramı.....	45
Şekil 2.14. Mn-C Faz Diyagramı	47
Şekil 2.15. Mn-Si Sisteminin Faz Diyagramı	48
Şekil 2.16. Sıcaklıkla MnO Sisteminde Oksijenin Kısmi Basıncının Varyasyonu.....	49
Şekil 2.17. Mn-O Sistemi.....	49
Şekil 2.18. Ellingham Diyagramı	51
Şekil 4.1. Çarpışan Taneler İçin Magma-Plazma Modeli.	55
Şekil 4.2. Değirmenlerdeki Temel Gerilim Tipleri.	56
Şekil 4.3. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Değirmen Tipleri	59
Şekil 4.4. (A) Laboratuar Tipi Dikey Çalışan Atritör Değirmeni, (B) Değirmenin Şematik Gösterimi.....	64
Şekil 4.5. Mekanik Aktivasyonda Kullanılan Yatay Atritör.	64
Şekil 4.6. Atritör Değirmeninde Öğütme Esnasında Oluşan Hareketler.....	65
Şekil 4.7. Atritörde Toz Şarjı ile Bilyelerin Hareketi.....	66
Şekil 4.8. Atritörde Aktivasyon Esnasında Meydana Gelen En Büyük Aşınma Alanı	66

Şekil 5.1. Karbonizasyon İşlemleri için Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Deneylerde Elde Edilen Karbon ve Kükürt Oranları.....	71
Şekil 5.2. Karbonizasyon İşlemleri İçin Özel Yaptırılan Metal Pota.....	71
Şekil 5.3. Deneylerde Kullanılan Atritör.....	73
Şekil 5.4. Peletleme Cihazı.....	74
Şekil 5.5. 150 °C’de 2 Saat Kurutulması Denenmiş Peletler	74
Şekil 5.6. Redüksiyon Deneylerinin Yapıldığı Yüksek Sıcaklık Fırını	75
Şekil 6.1. Deneylerde Kullanılan -125 µm Boyutundaki Mangan Cevherinin SEM Görüntüsü.....	76
Şekil 6.2. Deneylerde Kullanılan Mangan Cevherinin EDX Analizi Görüntüsü.....	76
Şekil 6.3. Deneylerde Kullanılan Mangan Cevherinin XRD Analizi Görüntüsü	77
Şekil 6.4. Orijinal Karışımın XRD Görüntüsü	78
Şekil 6.5. Mekanik Aktivasyon Süresinin XRD Grafiklerinde Karşılaştırılması.....	80
Şekil 6.6. MA İşlemine Tabi Tutulmamış Numune ile MA İşlemine Tabi Tutulmuş Numunelerin SEM Görüntüleri.....	81
Şekil 6.7. 1300 °C’de 2 Saat Redüksiyona Uğramış Numuneler	83
Şekil 6.8. 1400 °C’de 2 Saat Redüksiyona Uğramış Numuneler	85
Şekil 6.9. Mekanik Aktivasyon Görmemiş Karışımın DTA-TG Analizi	86
Şekil 6.10. 10 Saat Mekanik Aktivasyon Görmüş Karışımın DTA-TG Analizi.....	86
Şekil 6.11. 120 Saat Mekanik Aktivasyon Görmüş Karışımın DTA-TG Analizi.....	87
Şekil 6.12. MA Sürelerine Göre TG Grafiklerinin Karşılaştırılması	88
Şekil 6.13. Redüksiyon Sıcaklıkları ve Sürelerine Göre Redüksiyon Yüzdeleri.....	89
Şekil 6.14. Farklı Sıcaklıkta ve Sürelerde Gerçekleştirilen Redüksiyon İşlemlerinden Sonra Numunelerin XRD Görüntüleri	90

SEMBOLLER LİSTESİ

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu

XRD : X-Ray Difraksiyon Analizi

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

MA : Mekanik Aktivasyon

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte yeni ve farklı özelliklere sahip hammaddelere gereksinim gün geçtikçe artmaktadır. İsveç'li kimyacı C.W. Scheele'nin 1774'te pirolusit minerali üzerinde çalışırken varlığını saptayınca kadar bir demir minerali olarak bilinen mangan, eski devirlerden beri cam ve seramik endüstrisinde çanak ve çömlek yüzeylerinin kahverengi olarak sırlanmasında kullanılmaktadır.

Yer kürede ortalama %0,1 oranında bulunan mangan, yer kabuğunda on ikinci en çok bulunan element olmakla birlikte demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. Dünya'da üretilen manganın %90-95'i demir-çelik endüstrisinde ferromangan ya da silikomangan olarak kullanılmaktadır. 1840'lı yıllarda mangan ilk olarak pota çeliklerinde kullanılmıştır. %25-30 mangan içeren "ferromangan" ticari amaç ile ilk defa 1865 yılında Henderson tarafından üretilmiştir. Ferromanganın, kükürdün olumsuz etkilerini önlemek amacıyla çeliğe ilavesi 1880'lerin sonunda patent almış, bundan kısa bir süre sonra aşınmaya dayanıklı çelik üretiminde manganın alaşım elemanı olarak kullanımı 1888 yılında Hadfield tarafından keşfedilmiştir. Metal halindeki mangan ilk olarak 1894 yılında alüminotermik işlem neticesinde elde edilmiştir (Chatterjee, 2007; Alekseev vd., 1968).

Dünya'da üretilen manganın %90-95'i demir-çelik endüstrisinde ferromangan ya da silikomangan olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de manganez kullanım alanları dünyadaki kullanım alanlarıyla paralellik gösterir. Ülkemizde tüketilen manganezin %95'e yakını parça manganez cevheri ve alaşımları şeklinde demir çelik sanayiinde kullanılır. Geriye kalan %5 kadarı ise kimya sanayiinde kullanılmaktadır.

Yurdumuzda düşük tenörlü manganez cevherlerinin mevcudiyeti bol olarak bilinmesine rağmen, söz konusu bu cevherlerden yüksek tenörlü (metalurjik cevherler, kimyevi cevherler ve batarya cevheri) manganez konsantresi elde edilmesi zenginleştirme işlemlerindeki zorluklardan dolayı oldukça problemlidir. Cevherlerin büyük bir çoğunluğu, oksit cevheri tipinde ve gang mineralleri ile iç içe geçmiş durumdadır. Basit zenginleştirme yöntemleri uygulanarak ayrılması neredeyse imkânsızdır. Yurdumuzdaki manganez cevherlerinin dağılımları göz önüne alınacak olursa, gerek rezerv ve gerekse diğer etkinlikler açısından en önemli ve dikkati çekecek manganez cevherleri Trakya Bölgesinde toplanmıştır. Cevher minerallerinin büyük bir çoğunluğunu pirolusit, psilomelan ve bazı

yerlerde manganit; gang minerallerini ise kalsit ve dolomit teşkil etmektedir. Silis oranı genellikle % 5-8 arası değişmektedir. Gang mineralleri üzerinde yapılan tane serbestleşme çalışmalarında ortalama serbestleşme boyutunun 75 mikron olduğu saptanmıştır.

Mangan cevherleri uzun yıllardan beri çoğunlukla pirometalurjik yöntemlerin kullanılmasıyla işlenmektedir. Bu yöntemler içinde, karbotermal redüksiyon yöntemi, mangan cevherlerinin işlem sürecinde bilinen ve yoğun olarak uygulanan en önemli endüstriyel metottur. Bu işlem sırasında redüksiyon süreci oldukça yavaş gelişmekte ve yüksek sıcaklıklara çıkılmasını gerekli kılmaktadır.

Ferromanganın ergime noktası 1250-1275 °C dolayındadır. Demir ve mangan birbirleri içinde tümüyle ergiyebilirler. %80'lik ferromanganın özgül ağırlığı 7.50 gr/cm³tür. Ferromangan, cevherlerden bileşime göre ya yüksek fırında ya da elektrik fırınında, C esaslı bir redükleyici ve cüruf yapıcılarla birlikte ergitme işlemine tabi tutularak üretilir. Redüklenme derecesi; tane boyutu, süre, sıcaklık ve redükleyici türü ile oranına göre değişmektedir.

Dünyada kabul görmüş Ferromanganez standardına göre Ferromanganez % 78 mangan içerirken; Silikomanganez % 65 Mangan, % 16 Silisyum içerir. Geri kalan elementler ağırlıklı olarak demir ve karbondur.

Türkiye'nin ilk ferrosilikomangan üretimi yapan tesisi, 2011 yılında Kastamonu - Tosya'nın Ortalıca beldesinde özel bir kuruluş tarafından kurulmuş olup ülke ihtiyacının ancak % 25'ini karşılayacak kapasitede olduğu belirtilmektedir (URL-1).

Mekanik aktivasyon işlemi ekstraktif metalurjide proses süreçlerini etkileyen önemli bir ön işlemdir. Spesifik yüzey alanındaki artış ve yapısal bozulmaların oluşması reaksiyonları hızlandırmaktadır (Yarkadaş ve Yıldız, 2010). Minerallerin mekanik aktivasyonu, yapısal düzensizlikler sağlayarak reaksiyon kinetiği üzerinde pozitif etkiler yapmaktadır. Yüksek enerjili öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyon, normalde daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonların oda sıcaklığında bile gerçekleşmesini sağlayabilmektedir (Yıldız, 2010).

Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş manyetit ve manganoksit cevherinden karbotermik yöntemle ferromangan üretimine karbonize çay tesisi atıklarının etkisinin araştırılmasının konu edildiği bu tez çalışmasında, ülkemizin ihtiyaçları göz önüne alınarak, Karadeniz bölgesinden temin edilen çay tesis atıklarıyla Elazığ bölgesinden temin edilmiş manyetit cevheri ve Karaman bölgesinden temin edilmiş manganoksit cevheri kullanılmıştır.

2. MANGANEZ

2.1. Manganez ve Manganez Cevherleri

Mangan (Mn), atom numarası 25, atom ağırlığı 54,94 olan bir elementtir. Periyodik cetvelde VIIA grubunda yer almaktadır. Manganın Mn^{2+} , Mn^{3+} ve Mn^{4+} olmak üzere 3 önemli iyonu bulunmaktadır. Doğada bol miktarda oksit, karbonat ve silikat halinde bulunabilen ve yer kabuğunun yaklaşık % 0,08'ini oluşturan, metalik bir elementtir. Ergime noktası 1245 °C, kaynama noktası 2150 °C' dir. Özgül ağırlığı 7,43 g/cm³ tür. En yaygın iyonu Mn^{2+} olup, derin ortam koşullarında Fe^{2+} iyonuna, yüzeysel ortam koşullarında ise Ca^{2+} iyonuna benzer özellikler ve dağılımlar göstermektedir. Manganın 4 ayrı allotropu vardır. Kimyasal açıdan genellikle demire benzer davranışlar gösterir. Metal halindeki mangan, açık havada yükseltgenir, nemli ortamda paslanır. Demire benzer bir şekilde yüksek sıcaklıklarda havayla ya da oksijenle yanar. 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 tuzlarından daha karardır.

Manganez doğada mineral şeklinde oluşur. 300'den fazla manganez içeren mineral olmasına rağmen, bunlardan sadece birkaçı yüksek mangan içeriğine sahiptir. Tablo 2.1.'de bazı mangan mineralleri ve özellikleri verilmektedir. Önemli maden yatakları, manganez bakımından zengin, başkalaşım kayalarının aşınması sonucu oluşmuştur. Bununla birlikte havanın etkisiyle ortaya çıkan kimyasal değişiklik sonucu, öteki mineraller çözünürken manganez çözünmeyen oksitler biçiminde kalır. Bu tür hava aşındırması özellikle tropik bölgelerde görünmekte ve bunun sonucu olarak da içinde manganeze ek olarak demir ve alüminyum bulunan artık filizler denilen yataklar yine bu bölgelerde oluşmaktadır. Manganez cevherleri genellikle kript - kristalin, masif ve amorf bileşikler halinde toprağımsı görünümündedirler. Renkleri çoğunlukla kahverengi ya da siyahtır. Pirolusit, Manganit, Rodokrosit, Wad, Kriptomelan, Hollandit, Koronadit ve Psilomelan yüzeysel koşullarda oluşan manganez mineralleridir. Rodonit ve Braunit metamorfizma geçirmiş Mn yataklarında izlenebilmektedir. Derin ortam koşullarında

Hausmanit ile birlikte ender olarak Jakopsit minerali de gözlenir (Rose ve Burt, 1979; Krauskopf, 1979; URL-3).

Tablo 2.1. Önemli Manganez Mineralleri (DPT, 1996; Çardaklı, 2010).

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	Mn%	Sertlik	Yoğunluk (ton/m ³)
Pirolusit	MnO ₂	Çelik grisi-siyah	63.2	6-7	5
Ramsdellit	MnO ₂	Koyu gri-siyah	63	3	4,7
Polianit	MnO ₂	Siyah-çelik grisi	-	6 - 6,5	5
Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	Siyah-çelik grisi	62	4	4,3
Kriptomelan	KMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik grisi	45 - 60	5 - 6	4,3
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₈ 2H ₂ O	Siyah-koyu gri	35 - 60	5 - 6	4,4 - 4,7
Hausmanit	Mn ₃ O ₄	Kahverengi-siyah	72	4,8	4,7 - 5
Braunit	3Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	Kahverengi-siyah	50 - 60	6 - 6,5	4,7 - 4,9
Bixbit	(Mn,Fe) ₂ O ₃	Siyah	30 - 40	6	5
Jakopsit	MnFe ₂ O ₄	Siyah	24	6	4,8
Hollandit	BaMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik grisi	24	6	4,5 - 5
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik grisi	24	5,2 - 5,6	4,5 - 5
Rodokrosit	MnCO ₃	Kırmızı-pembe-kahve	48	3,5 - 4,5	3,3 - 3,6
Rodonit	MnSiCO ₃	Pembe	42	5,5 - 6,5	3,4 - 3,6
Alabandit	MnS	Demir siyahı	Değişken (63,2)	3,5 - 4	3,95
Wad	Değişik	Siyah-esmer siyah	Değişken (63,2)	5 - 6	3 - 4,28

Manganez cevheri içerdiği manganez miktarına göre; manganezli demir (%5-10 Mn), demirli manganez (% 10-35 Mn) ve manganez cevheri (%35'den fazla Mn) olarak sınıflandırılırlar. Kullanım alanlarına göre; metalurjik manganez cevheri (%46-48 Mn), batarya sanayi manganez cevheri (%78-85 MnO₂), kimya sanayi manganez cevheri (%74-84 MnO₂) ve diğer amaçlarda kullanılan manganez cevheri olarak sınıflandırılır (URL-4; URL-3; Olsen vd., 2007).

Manganez genelde metalurji, kimya ve batarya endüstrisinde kullanılan önemli bir cevherdir. Çelik yapımında kullanılan yardımcı metallerin en önemli olanıdır; oksijeni ve kükürdü giderme amaçları için çeliğe manganez katılır. Böylece çelik, haddelenme ve dövülme özelliklerini kazanır. 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 (URL-4).

Kimya endüstrisinde manganez önemli bir yer tutar. Kimya laboratuvarlarında geniş bir şekilde kullanımı olan KMnO₄ bunun en güzel örneğidir. Yine, pil endüstrisinde de manganez cevherinin yeri önemlidir. Pilin çalışmasında anot karbon kutbun çevresinde

sıvanmış olarak bulunan MnO_2 bir polarizatör görevi görmektedir. Anotta bulunan MnO_2 , pilde akımın devamlılığını sağlar (URL-4).

2.2. Mangan Cevheri Yatakları ve Rezerv Durumu

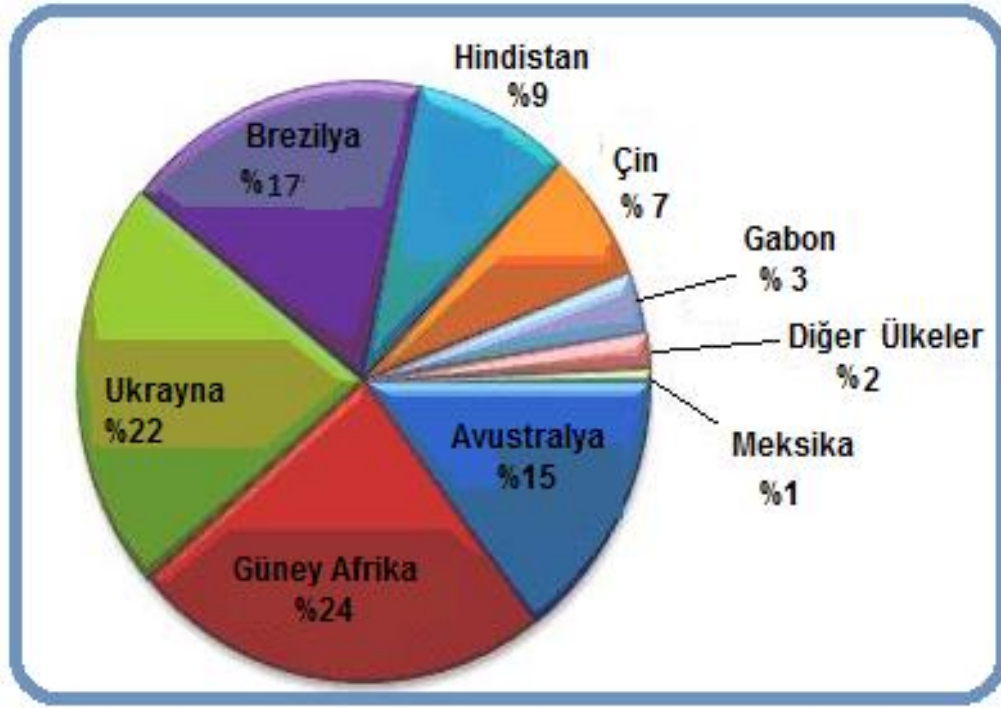
2.2.1. Dünya Mangan Cevheri Yatakları

Manganez yatakları değişik yollardan oluşmakta ve çeşitli tipte yataklanmalar vermektedir. Manganez yatakları jeolojik oluşum esasına göre dört gruba ayrılırlar (URL-4).

- a) Hidrotermal Manganez Yatakları: Bu yataklar genel olarak filon damar, mercek ve düzensiz şekiller halinde olup, epitermal safhaya aittirler. Plütonik ve sübvulkanik mağma ocaklarından türeyen hidrotermal gelişlerin sonucunda oluşurlar.
- b) 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 dentritik 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.
- c) 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 kullanılabilecek kalitede cevher üretilebilmektedir. Hindistan'daki Riher ve Orissa ile Gabon'daki Moando yatakları bu tür oluşumlara örnektir.
- d) 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.

Dünyada Şekil 2.1.' de gösterildiği gibi, sadece sınırlı sayıda işletilebilir mangan yatakları vardır. Sedimanter yataklar ticari olarak üretim yapılan ana kaynaklardır.

Dünyanın en geniş sedimanter mangan yatakları Ukrayna'da Nikopol bölgesinde, Gürcistan'da Chiatura bölgesi, Güney Afrika'da Kalahari bölgesi ve Avustralya'da Groot Eylandt bölgesinde bulunmaktadır. Bu yataklar karbonat fasiyeslerine benzese de çoğunlukla oksit yataklarıdır. Ayrıca, okyanus diplerindeki nodüller de çok önemli manganez kaynaklarıdır (Olsen vd., 2007).



Şekil 2.1. 2011 Yılı İtibariyle Dünya Mangan Rezervleri (URL-8).

2.2.2. Dünya Mangan Cevheri Rezerv Durumu

Dünya manganez rezervleri Tablo 2.2' de verilmiştir. Toplam manganez baz rezervleri yaklaşık 5 milyar tondur. Güney Afrika dünyanın en büyük manganez madeni üreticileri arasında yer almakta olup, manganez rezervleri 2011 yılında yaklaşık olarak 150 milyon ton olarak tahmin edilmiştir. Manganez statik rezervi ise 79 yıl olarak verilmektedir (URL-4; URL-8).

Tablo 2.2. Dünya manganez üretimi, rezervleri ve baz rezervleri

Ülke	Cevher Üretimi		Rezerv (ton)	Baz Rezerv (ton)
	2002	2003		
Avustralya	983	990	32.000	82.000
Brezilya	1.300	950	18.000	51.000
Çin	900	900	40.000	100.000
Gabon	810	1.000	20.000	160.000
Hindistan	630	630	34.000	50.000
Meksika	88	85	4.000	9.000
Güney Afrika	1.504	1.630	370.000	4.000.000
Ukrayna	940	830	140.000	520.000
Diğer Ülkeler	955	985	Az	Az
TOPLAM	8.100	8.000	660000	5.000.000

2.2.3. Türkiye Mangan Cevheri Yatakları

Özellikle son yıllarda manganez yataklarının oluşumu üzerine hızlı bir bilgi birikimi sağlanmış, çeşitli türdeki manganez yataklarının oluşum isimleri ve yatak tipleri yeniden tanımlanmıştır. Türkiye manganez potansiyeli olarak %0,11'lik bir paya sahiptir. Türkiye'deki yataklarda Mn tenörü fazla yüksek değildir. Demirli-mangan (% 10-35 Mn) cevherleri rezervlerin büyük bir bölümünü oluşturur. Manganlı demir cevheri demir çelik fabrikalarında sinterde kullanılarak manganez cevheri kullanımından tasarruf sağlar. Türkiye'de manganlı demir (%5-10 Mn) cevheri de bulunmaktadır. Türkiye'de bulunan manganez cevheri, genelde metalurjik manganez cevheri grubunda değerlendirilebilir. Türkiye'deki manganez yataklarının, bulundukları yaş konağı, oluşumları, yan kayaçları, kimyasal, mineralojik ve yapısal özelliklerine göre dört ana gruba ayrıldığı belirtilmektedir (Şimşek, 2011; URL-3).

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

Birinci grup, genellikle radyolaryalı çörtlere içindeki hidrotermal ve hidrojenetik türdeki manganez yatakları olduğu bildirilmektedir ki, bunların da, yüksek Mn-Si ve düşük Al-Fe içerikli, genelde katman yapılı olarak Paleotethis, Karakaya, İzmir-Ankara-Erzincan-Kars ve Güneydoğu Anadolu suture kuşağının epiofiyolitleri içinde yaygındırlar. Genellikle düşük rezervli bu yatakların en tipik olanı Çayırli manganez yatağı olduğu belirtilmektedir.

İkinci grup, Batı Toroslarda Alt Kretase yaşlı karbonatlar içindeki siyah şeyllerle ilişkili yataklar olduğu yine bunların da, rodokrosit gibi mangan karbonatlar ve bunların oksitlenme ürünlerinden oluştuğu ve yüksek rezervler içerdiği belirtilmektedir. En tipik örneklerinin ise, Denizli-Ulukent ve güney alanlarında bulunduğu ve Diyajenetik oluşumlu bu yatakların Fe içeriğinin radyolaryalı çörtlere ilişkili yataklardan yüksek, Si içeriğinin ise düşük olduğu belirtilmektedir.

Üçüncü grup, Karadeniz kıta yayının volkano tortulları içindeki hidrotermal oluşumlu yataklar olup, Karadeniz kıyısı boyunca yaygınca gözlenen bu yatakların en önemlileri Ocaklı, Güce, Ebuhemşin ve Çiftlikşanca'dır. Damar, stok ve katman yapılı cevherleşme volkanitler ile ardalanmalı çökellerin çeşitli düzeylerinde bulunur.

Dördüncü grup, Trakya Havzası'ndaki Oligosen çökelleri içinde bulunan ve Karadeniz'i çevreleyen Chiatura, Nikopol, Varna yataklarıyla benzerlikler gösteren yataklardır. Transgresyon, regresyon salınımlarına bağlı, diyajenetik süreçlerle oluşan ters derecelenme pizolitik cevher, düşük Mn-Si içerikli ancak yüksek rezervlidir.

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 çörtlere 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 oluşuklardır. Ankara çevresindeki cevherleşmeler Üst Kretase yaşlı ofiyolit karmaşığının radyolaritleri ve Tersiyer volkanizmasının tüfleri içinde volkano sedimanter olarak oluşmuşlardır, önemsizdirler.

Trakya bölgesindeki manganez cevherleşmeleri Eosen yaşlı kireçtaşları üzerine transgressif olarak gelmiş Oligosen yaşlı marnlar içerisinde 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 (URL-3; URL-4; URL-5; Şimşek, 2011).

2.2.4. Türkiye Mangan Cevheri Rezerv Durumu

Tablo 2.3.' de 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.

Manganezin en büyük tüketim alanı çelik endüstrisidir. Tüketim esas olarak ferromanganez, silikomanganez veya manganez metali şeklindedir. Son yıllarda ikame maddeler devreye girmiş olmakla birlikte, elektrolitik mangandioksitin kullanıldığı pil endüstrisi bir diğer tüketim alanını oluşturur. Bu alanlar dışında tüketim miktarı düşüktür.

Türkiye’de bilinen ilk manganez üretimi 1925 yılına aittir. 1950 yılına kadar inişli çıkışlı bir seyir izleyen üretim, bu tarihten sonra nispeten istikrarlı bir düzeye ulaşmıştır. En yüksek üretimler yaklaşık 90 000 ton olarak 1953 yılı ile 68 184 ton olarak 1978 yılında yapılmış, ancak 1984 sonrasında üretimde ani düşüşler görülmüştür.

Tablo 2.3. Türkiye Manganez Cevheri Rezervleri (URL-4).

Yatak Adı	İli ve ilçesi	Rezerv Görünür+Muhtemel (Bin ton)	Tenör (%)	Metal İçeriği	Açıklama
Dokuz tekne	Adana-Selimiye	76.5	20.0	15.30	25 Fe+18.14 SiO ₂
Kontromtaşı	Artvin-Ardanuç	10.0	38.5	3.85	6.30 Fe+1.38 SiO ₂
Paşalık	" "	8.0	21.0	1.68	13.0 Fe+19.0 SiO ₂
Balçı	" -Borçka	20.0	42.17	8.43	5.6 Fe+10 SiO ₂
Seçkiyat	" "	28.8	34.09	9.82	1.67 Fe+21.51SiO ₂
Korucular	" "	18.75	42.8	8.02	
"	" "	20.25	22.9	4.64	
Çavdarlı	" - 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	22.30 SiO ₂
Karlıca	" "	8.4	34.73	2.91	
Zülfıkar	" "	30.0	32.62	9.78	36.29 SiO ₂
Y.Kalecik	" - Musabeyli	9.0	30-48	3.6	15.40 SiO ₂
K.Mustafapaşa	" "	145.0	53.65	7.78	21.50 SiO ₂
Suçıkan	Muğla-Fethiye	5.0	32.9	1.65	
Mendos	" "	23.0	49.35	11.35	
Çancıkorum	Rize-Fındıklı	5.0	46.90	2.35	4.70 SiO ₂
Çayırüzü	Rize-Çamlıhemşin	4.5	40.0	1.8	
Çubuklu	Trabzon-Araklı	18.0	45.0	8.1	
Kızırnas	" "	3.6	49.23	1.77	
Çağlayan	" - Maçka	1.5	45.3	0.68	4 Fe
Küçükyaz	" "	3.75	51.0	1.92	3 Fe
Ocaklı	" "	28.0	35.0	9.80	3 Fe
Kızılamba	Zonguldak-Ereğli	19.0	35.0	6.65	
Düzpelit	" "	5.0	25.0	1.25	
TOPLAM		4 561.75	34.54	1 576	

2. 3. Mangan Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri

Dünyada yıllık tüketilen yaklaşık 25 milyon ton mangan cevherinin; %90' ı metalurji sanayinde geri kalanı ise batarya üretiminde ve kimya sanayinde kullanılmaktadır. En çok kullanılan mangan çeşitleri ferromangan (%78 Mn), silikomangan (%65-70) alaşımlarıdır. Diğer yandan, genel mangan çelikleri %1,5 ve özel mangan çelikleri %14' ün üzerinde mangan içerir (DPT, 2001).

Metalurjik Mangan Konsantreleri:

Mn	: %44'ten fazla (%44-60 Mn)
Mn/Fe	: 6'dan fazla
Fosfor	: %0,15-0,2'den az (her % Mn için %0,003'den az fosfor)
Cu+Pb+Zn	: %0,1-0,3'den az
Al ₂ O ₃ +SiO ₂	: %15'den az
Tane iriliği	: 100 mm'den ince olmalıdır.

Cevher hazırlama işlemleri, bir cevherdeki çeşitli minerallerin kimyasal yapılarını bozmadan, endüstrinin gereksinimine en uygun hammadde haline getirebilmek ve ekonomik değer taşıyanları taşımayanlardan ayırmak için yapılan işlemlerdir.

Mn tenörünü ve Mn-Fe oranını yükseltmek ve istenilmeyen zararlı elementleri (fosfor, silis, Al₂O₃, Cu, Zn, Pb, As) cevherden uzaklaştırmak için düşük tenörlü mangan cevherleri zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaktadır. Cevherlerin, fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinden faydalanılarak yapılan zenginleştirme yöntemleri, basit zenginleştirme yöntemlerinden (ufalama, eleme, klasifikasyon, akıntıda yıkama, elle ayıklama) başlamakta, cevherin yapısına göre farklı yöntemler uygulanabilmektedir. Fakat bu basit yöntemlerin Mn kazanma verimleri %60-80 civarında olmaktadır. Bu nedenle bu yöntemler, rezervin yeterli olması durumunda gravite zenginleştirme, manyetik zenginleştirme, flotasyon yöntemleriyle desteklenmektedir. (Önal ve Ateşok, 1994; Şimşek, 2011).

2.3.1. Elle Ayıklama ile Manganez Zenginleştirme

Elle ayıklama yöntemi iri tanede serbestleşebilen, yüksek tenörlü mangan cevherlerinin zenginleştirilmesinde, küçük kapasiteli ocaklarda uygulanmaktadır. Yatırım maliyetleri yok denecek kadar az olmasına rağmen Mn kazanma verimleri düşüktür. Daha sonraki zenginleştirme yöntemlerinden önce bir ön zenginleştirme işlemi olarak da uygulanmaktadır (Şimşek, 2011).

2.3.2. Öğütme ve Sınıflandırma ile Manganez Zenginleştirme

Kırma-öğütme-sınıflandırma işlemleri sonucu gang minerallerinin ve mangan minerallerinin farklı tane sınıflarında toplanmaları halinde uygulanmaktadır. Bol killi,

pirolusit, vernadit minerallerinin zenginleştirilebilmesiyle, satılabilir konsantreler üretilmektedir. Ayrıca ileri aşamadaki zenginleştirme işlemlerinde (gravite, manyetik, flotasyon zenginleştirme) zarar verecek şlamın atımında bir ön zenginleştirme yöntemi olarak uygulanmaktadır (Önal ve Ateşok, 1994).

2.3.3. Jig ile Manganez Zenginleştirme

Jig ayırma yöntemi, kazanılacak mineral ve gang mineralleri arasındaki yoğunluk farkından yararlanarak yapılan ayırmalardır. Ekonomik mangan minerallerinin çoğunun yoğunlukları 3 g/cm^3 ten yüksektir. Yoğunluk farkına dayalı zenginleştirme yöntemleri iri tanede serbestleşen taneleri zenginleştirebildiklerinden ve iri taneli konsantrelerde metalurji sanayinde tercih edildiklerinden jig zenginleştirilmesi mangan cevherlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle pirolusit, braunit, hausmanit, mangan cevherlerine jig zenginleştirme uygulanmaktadır. Ayrıca oluşum nedeniyle yoğunlukları $3,2 \text{ g/cm}^3$ ten fazla olan wad, psilomelan ve rodokrozit cevherleri de zenginleştirilebilmektedir (Önal ve Ateşok, 1994; Şimşek, 2011; Wills ve Munn, 2006).

2.3.4. Sallantılı Masalarla Zenginleştirme

Sallantılı masa, cevheri oluşturan minerallerin özgül ağırlık farkından yararlanarak zenginleştirme işlemini gerçekleştiren bir ayırma cihazıdır. Sallantılı masa, hafif eğimli ve eğimi ayarlanabilen, paralel kenar, dikdörtgene yakın yamuk veya V şeklinde bir tabladır. Tablanın üzerinde belli yükseklikte ve düzende çıtalar vardır ve burada tabaka halindeki akan akışkan (su) akımında ayırım yapan aygıtlardır. Masanın çalışmasında; serbest akış, engelli çökme, asimetrik hareket gibi fiziksel olaylar etkili olmaktadır. Sarsıntılı masa yüzeyine beslenen mineral taneleri, tabaka halinde akan akışkan ortamın hareketi ile buna dik olan ileri-geri hareketin bileşkesi doğrultusunda diyagonal olarak hareket ederek ağır mineraller hafif minerallerden ayrışırlar. Tabaka halinde akan akışkan ortamda zenginleştirme yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan sarsıntılı masada etkin bir ayırma sağlanmaktadır. Sallantılı masalar, krom cevherlerinin gravite yöntemi ile zenginleştirilmesinde günümüzde en çok kullanılan aygıtlardır (Kıdıman, 2009; Şimşek, 2011).

2.3.5. Multi Gravite Ayırıcısı (MGS) ile Zenginleştirme

Multi Gravite Separatör (MGS), klasik gravite zenginleştirme yöntemleriyle zenginleştirilemeyen, çok ince boyuttaki malzemeyi zenginleştirmek için kullanılan bir cihazdır. Klasik zenginleştirme yönteminde, kıymetli metal işe yaramayan yan taştan ayrılırken, artık içinde çok ince boyutta metal de kaybedilmektedir. Bu da uzun vadede işletmeler için ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Son yıllardaki ekonomik sıkıntılar sebebiyle, verimlilik hiç olmadığı kadar önem arz etmeye başlamıştır. Artık içindeki kıymetli metalin geri kazanılması amacıyla yapılan çalışmalar bu sebeple başlamıştır. İngiliz Teknoloji Grubu desteğiyle Richart Mozley tarafından ince ve çok ince boyutlu minerallerin ayrılması amacıyla geliştirilmiş ve endüstriyel ölçekte kullanımı gerçekleştirilen bir gravite ayırıcısı olan multigravite cihazı, sallantılı masa yüzeyinin bir tambur şekline dönüştürülmesiyle üretilmiştir. Temel kullanım alanı; çok ince malzemeden oluşmuş olan artıkların tekrar zenginleştirilmesiyle, içindeki kıymetli metalleri kazanmaktır.

MGS' nin belli bir hızda dönmesi sonucu, tanecikler üzerine uygulanan merkezkaç kuvveti, yerçekimi kuvvetinden daha büyüktür. Bu kuvvetlerin etkisiyle, kıymetli metal tanecikleri, tambur içinde birikerek, belirli kalınlıkta bir tabaka oluşturur. Sonuçta tamburun altından, malzemenin beslendiği noktaya yakın olan açıklıktan konsantre alınır (Kıdıman, 2009; Şimşek, 2011; URL-7).

2.3.6. Flotasyonla Manganez Zenginleştirilmesi

Flotasyon işlemi, minerallere uygun reaktiflerle muamele ettikten sonra bazı minerallerin yüzeylerinin suya, bazılarının da havaya karşı selektif yaklaşmalarından yararlanılarak mineralin birbirinden ayrılması işlemidir. Flotasyon çok ince öğütülmüş, ayrılması mümkün olan mineralleri ayıran fizikokimyasal bir yöntemdir. Diğer zenginleştirme yöntemlerine oranla verimliliği nedeni ile flotasyon (köpüklü yüzdürme) yöntemi yaklaşık 50 yıldan beri bütün dünya ülkelerinde düşük tenörlü manganez cevherlerinin zenginleştirilmesi amacı ile özel bir ilgi toplamıştır (Şimşek, 2011; Atak, 1974; Wills ve Munn, 2006).

Yurdumuzdaki manganez cevherlerinin büyük bir çoğunluğunun toprak görünüşlü oksit cevheri tipinde oluşları, kırma-öğütme işlemleri sırasında bol miktarda ince malzeme meydana getirmeleri, manganez mineralleri ile gang minerallerinin çok iyi karışmış

olmaları ve tane serbestleşmesi için öğütme işleminin gerekli olması nedeniyle, flotasyon yöntemi zenginleştirme yöntemleri arasında yurdumuz manganez oksit cevherlerinin değerlendirilmesinde en önemli yöntem olarak ortaya çıkmaktadır.

Mekanik özellik farkına, yoğunluk farkına, manyetik özellik farkına dayalı zenginleştirme yöntemi uygulanan tesislerin artıklarındaki (şlam artığı ve diğer artıklar), mangan kaçaklarını azaltıp tesisin genel verimini yükseltmek için, bu artıklardan flotasyon yöntemiyle mangan konsantreleri kazanılır. Ayrıca yukarıdaki yöntemlerle zenginleştirilemeyecek özellikte, mangan oluşumu içeren cevherler ekonomik olması koşuluyla yalnız başına flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedirler (Kıdıman, 2009; Şimşek, 2011; Wills ve Munn, 2006).

İnce boyutta serbestleşmeleri sebebi ile oksitli mangan cevherlerinin zenginleştirilmesinde flotasyon yöntemi ön plana geçmiştir. Manganez oksitler genellikle sabun köpüklü yüzdürmesi ile iyi sonuç verirler. Bu genelleme, cevher çok az miktarda gang şlamı veya zararlı çözülebilir tuzlar ihtiva ettiği zaman özellikle doğrudur. Fakat bu ideal durum dünya manganez cevherlerinde ve ülkemiz cevherlerinde nadiren rastlanır. Manganez oksitlerin köpüklü yüzdürülmesindeki en büyük problem belirli gang mineralleri ve manganez minerallerinin şlamlaşmaya yönelmesidir. Kil ve demir oksitler yaygın olarak manganez oksit mineralleri ile birlikte ve şlam meydana getirirler. 10 mikrondan daha ince boyutlu olan şlam köpüklü yüzdürmeye menfi yönde tesir etmektedir. Öncelikle bu engeli ortadan kaldırmak için de çamurlaştırmak gerekir. Şlamı alınmış numunede köpüklü yüzdürme selektivitesi daha da artar. Ancak şlamsızlaştırma yararlı olmasına rağmen, yüzen kısımda mangan kaybı böyle bir yöntemde genellikle çok fazladır. Bu nedenle, zararlı şlamı bertaraf etmek için yapılan şlamsızlaştırma işlemi her zaman ekonomik olmaz. Oksit manganez cevherlerinden elde olunan şlamların köpüklü yüzdürme çalışmaları son yıllar içinde geniş bir şekilde yapılmıştır. Bazı konsantrasyon tesislerinde manganez şlamlarının (boyut 20 mikron altı) köpüklü yüzdürülmesi; Emulsol, motorin ve tall oil (1:4:1), tall oil, motorin ve alkil sülfat gibi emülsiyonlar ile sağlanmıştır (Dolotova, 1973).

Genellikle manganez oksit köpüklü yüzdürmesinde anyonik toplayıcılardan olan oleik asit kullanılmaktadır. Bu toplayıcı emülsiyon halinde veya sabun olarak kullanılmaktadır. Ancak çeşitli araştırmacılar zaman zaman petrol ürünlerine de yer vermişlerdir. Şlamlı manganez oksitlerin köpüklü yüzdürülmesinde, gang içeriği önemli rol oynamaktadır. Kil, demir oksitler, silis ve silikat mineralleri içeren manganez oksit

cevherlerinin köpüklü yüzdürülmesi oldukça basit sayılır. Ancak kalsit gangı içeren cevherlerin köpüklü yüzdürülmesi imkansızdır. Bu tür mangan oksit cevherlerine tersinir köpüklü yüzdürme uygulanır. Mangan oksitlerden kalsiti köpüklü yüzdürme ile seçerek ayırmada, mangan oksitlerin yüzmesini önlemek için yeterli miktarda NaOH ve Na₂SiO₃ kullanılmaktadır. Kalsitin yüzdürülmesi için emülsifiye edilmiş oleik asit kullanılmaktadır (Ateşok, 1977).

Mangan karbonat mineralleri özellikle rodokrozit içeren mangan cevherleri, oksitlerden çok daha fazla flotasyona uygundur. Bu cevherler genellikle zararlı şlam içermezler, daha basit flotasyon koşullarında kolaylıkla kazanılabilirler. Anaconda, Montana (A.B.D.) cevherinde sülfürler ve silikatlarla birlikte MnCO₃ vardır. Flotasyonla mangan karbonat kolaylıkla alınabilmektedir.

Rodokrozit flotasyonla kolayca zenginleştirilerek yüksek tenörlü konsantreler üretilmektedir. Na₂CO₃ (500 g/t) ile pH' ı ayarlanan pulptaki gang mineralleri, (2.000 g/t) sodyum silikatla bastırılarak, (2.000 g/t) sabun ile rodokrozit yüzdürülüp yüksek tenörlü mangan konsantresi üretilir. Cevherde metalik sülfür mineralleri varsa, önce sülfür mineralleri bakır sülfatla canlandırılarak potasyum amil-ksantat (25 g/t) ile yüzdürüldükten sonra, mangan karbonat flotasyonu uygulanır (Gaudin ve Ergunalp, 1946).

Mangan silikat cevherleri genellikle flotasyona uygun değildir. Bu konuda yayınlanmış bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Ancak uygun koşullarda katyonik toplayıcıların rodoniti (MnSiO₃) silikat minerallerinden ve diğer gang minerallerinden seçerek alabileceği bilinmektedir.

2.3.7. Manyetik Özellik Farklarına Göre Mangan Zenginleştirilmesi

Manyetik ayırma ile zenginleştirme, özellikle demir cevherlerinde uzun yıllar en etkin zenginleştirme yöntemi olarak kullanılmıştır. Yaklaşık 30 yıldan bu yana da hızlı bir ivme ile gelişme gösteren tekniklerle yeni prosesler ortaya çıkmıştır. Dünya genelinde teknolojiye gelişmeler ve artan rekabet koşullarına ek olarak hızla artan pazar talebi, cevher endüstrisinde daha kaliteli ürünlerin daha düşük maliyetle üretilmesini zorunlu kılmaktadır. Günümüzde başta endüstriyel hammaddelerin zenginleştirilmesi olmak üzere pek çok sanayi kolunda kullanılan manyetik ayırıcılar, yoğun olarak yürütülen çalışmalara bağlı olarak giderek daha yüksek verimlerle çalıştırılmakta ve artan kullanım alanları bulmaktadır (Kurşun vd., 2005).

Katıların manyetik özellikleri, atomlarının manyetik momentlerinin dizilimlerinden kaynaklanmaktadır. Manyetik moment ise atomların dış yörüngelerindeki çiftleşmemiş elektronların dönüş hareketleriyle oluşmaktadır. Katı içindeki manyetik momentler değişik yönlerde ise toplam manyetik momentler vektörel olarak düşük bir değere sahip olacaktır. Bu tür katılara paramanyetik maddeler denilmektedir. Yüksek manyetik alanda ya da ön işlem sonrasında bu maddeler manyetik özellik göstererek ayrılabilirler. İlmenit (FeTiO_3), rutil (TiO_2), volframit ($(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$), siderit (FeCO_3), pirotit (FeS), kromit (FeCr_2O_4), ve hematit (Fe_2O_3) paramanyetik minerallere örnektir. Katı içindeki manyetik momentler aynı yönde ise toplam manyetik moment yüksek olmakta, bunun sonucunda da madde yüksek manyetik duyarlılık gösterebilmektedir. Ferromanyetik adı verilen bu tür maddeler düşük manyetik alanda manyetik özellik kazanabilmektedir (Kuşun vd., 2005).

Yüksek alınganlıklılı veya yüksek gradyanlı manyetik ayırıcılar, kimya, biyokimya, çevre, nükleer ve diğler endüstri kollarında da karmaşık problemlere çözümler getirebilmektedir. Bu kadar eski ve bu denli yaygın pratik kullanım alanı bulmuş yüksek alan şiddetli manyetik ayırma yönteminin fiziksel temellerinin, ayırmada etkili olan parametrelerin ve bu parametreler arasındaki ilişkilerin incelenebilmesi ise son 20 senedir mümkün olmuştur.

Bazı cevherlerde, manganca fakir olan ferromanyetik duyarlılığa sahip minerallerle, manganca zengin paramanyetik duyarlılığa sahip mangan minerallerinin birlikte bulunduğ görülür. Bu tip cevherlere yüksek alan şiddetinde manyetik zenginleştirme uygulandığında fakir-zengin, ağır-hafif mangan mineralleri topluca yüksek kazanma verimleri ile konsantreye alınabilmektedir. Fakat bu konsantrelerin tenörleri fazla olmamaktadır. Böyle cevherlere önce yoğunluk farkına dayalı zenginleştirme uygulandığında yoğunlukları yüksek ($3,5 \text{ g/cm}^3$ ten fazla) mangan mineralleri konsantreye geçerek zengin mangan konsantreleri oluşturmaktadır. Fakat $3,3 \text{ g/cm}^3$ ten daha düşük yoğunluğa sahip, manganca fakir mangan mineralleri atığa kaçıklarından yoğunluğ dayalı zenginleştirmesinin kazanma verimleri yetersiz olmaktadır. Bu durumda önce yoğunluk zenginleştirmesiyle yüksek mangan tenörlü konsantre, sonra bu yöntemin artıklarına yüksek alan şiddetli manyetik zenginleştirme uygulanarak biraz daha az tenörlü bir konsantre üretilerek, mangan kayıpları çok düşük düzeylere indirilmektedir. Manganez cevherlerinin manyetik

zenginleştirilmesi 5000-25000 Gauss şiddetindeki yüksek manyetik alanlarda gerçekleştirilir (Şimşek, 2011).

Tablo 2.4. Minerallerin Manyetik Duyarlık ve Ayrılma Alan Şiddetleri

Alan Şiddeti Gaus	Manyetik Mineraller	Duyarlılık
KUVVETLİ MANYETİK		
500	Demir	100.00
ZAYIF MANYETİK		
10.000	Hematit	4.64
	Limonit	3.21
	Pirokizit	2.61
	Rodokrasit	1.93
18.000	Manganit	1.36
ÇOK ZAYIF MANYETİK		
18.000	Dolomit	0.96
	Kuvars	0.57
23.000	Kalsit	0.08

Mangan minerallerinin manyetik duyarlılıkları 1.36 ila 2.61 arasında değişmektedir. Genellikle manganez oksitleri ile birlikte bulunan silis ve kalsitin manyetik duyarlılıkları 0.37 ile 0.03'dür. Manyetik duyarlılık farklarının fazlalığı nedeni ile manyetik yöntemlerin (yüksek alan şiddetli) dünya üzerindeki endüstriyel uygulamaları oldukça gelişmiştir. Bu yöntem -2.00 ile +0.075 mm boyutları arasında uygulanabilmektedir (Ateşok,1977).

2.3.8. Kalsinasyon Kavurması ile Manganez Zenginleştirilmesi

Kalsinasyon kavurması en fazla, karbonat veya hidrat içeren mangan cevherlerine ya da konsantrelerine uygulanır. Karbon dioksiti (CO₂) ve bünye suyu uzaklaştırılan cevher ve konsantrelerin mangan tenörleri yükseltilebilmektedir. Bunun yanı sıra bol miktarda kalsit ve çok az kuvars içeren iri taneli MnO₂ cevherlerinden yalnız kalsit kalsine edilip, su ile muamele edildikten sonra Ca(OH)₂ şlamı atılarak mangan konsantresi de üretilebilir. Bunun için cevher yapısının uygun olması ve kalsine edilen ürünündeki mangan minerallerinin işlem sırasında şlam inceliğine ulaşmaması gerekir (Şimşek, 2011).

2.3.9. Hidrometalurjik Yöntemler

Manganez, özellikle çelik endüstrisi başta olmak üzere, birçok alanlarda önemli bir rol oynar. Bu nedenle, düşük dereceli mangandioksit cevherlerinden ekonomik olarak manganez kazanmak için pek çok çalışma yapılmıştır. Mangandioksit, asit ya da oksitleyici alkali ortamda kararlı olduğundan manganez liçi redükleyici şartlar altında gerçekleştirilmelidir (Cheng vd., 2009; Zhang vd., 2013).

Geleneksel hidrometalurjik ekstraksiyon çalışmalarında, mangandioksiti sülfirik asit içinde çözünebilen manganoksite dönüştürmek için redükleyici olarak kömür kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler 900 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmayı gerektirir ve büyük ölçüde çevre kirliliğine neden olur (Song vd., 2010). Bu geleneksel yöntemlerin alternatifi olarak, sakaroz redüksiyon liçi (Beolchini vd., 2001), HCl içinde peroksit liçi (Hazeq vd., 2006), melas redüksiyonu liçi (Su vd., 2008), asidik ortamda glikoz redüksiyonu liçi (Trifoni vd., 2001; Vegliò vd., 2001; Pagnanelli vd., 2004; Furlani vd., 2006) gibi bazı yeni redüksiyon metotları da geliştirilmiştir.

Dünyada manganeye olan talebin çok hızlı artmasından dolayı yüksek tenörlü manganez cevherlerinin yanı sıra düşük tenörlü manganez cevherleri ve ikincil manganez kaynaklarının ekonomik değerlendirilebilmesi için sürekli yeni metotlar geliştirilmektedir. Düşük tenörlü manganez cevherlerinin değerlendirilmesi için ferrik iyonları, kükürt dioksit, hidrojen peroksit, nitrik asit, organik reduktanlarla liç işlemi dahil, biyo ve elektro redüksiyon işlemleri de geliştirilmiştir. Bu prosesler arasında ucuz olan kükürt dioksit ve ferrik iyonlarıyla liç işlemi en fazla önerilen ve pilot ölçekte gerçekleştirilen yöntemlerden biridir (Zhang ve Cheng, 2007 a).

İkincil kaynaklardan manganez kazanılmasına yönelik yapılan liç çözeltilerine uygulanabilen çözeltilerden manganezin geri kazanılması ve ayrılması için geliştirilmiş farklı metotlar vardır. Bu metotlardan en önemlileri, solvent ekstraksiyonu, sülfür çökeltmesi, iyon değişimi, hidroksit çökeltme ve oksidatif çökeltmedir. Bu metotlardan SO₂/O₂ gibi ucuz bir oksidantla gerçekleştirilebilen oksidatif çökeltme manganezin selektif olarak geri kazanılmasında en popüler yöntemlerden biridir (Zhang ve Cheng, 2007 b).

H₂SO₄ çözeltisi içinde Fe²⁺ iyonları ile MnO₂ redüksiyon kinetiğinin hidrodinamik koşullar altında incelendiği bir çalışmada, liç reaksiyonları, doymuş kalomel elektrot ve bir Pt elektrot kullanarak potansiyometrik olarak izlenmiştir. Liç işlemine, karıştırma hızı, partikül boyutu, liç sıcaklığı, Fe⁺² ve H⁺ iyonları konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, yüksek karıştırma hızlarında, difüzyonel dirençlerin önemsiz olduğu ve hızın kimyasal reaksiyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Kinetik verilerden çözünmenin küçülen çekirdek modeli denkleminde uyduğu belirlenmiş, çözünme hızının, $[Fe^{2+}]^{0,5} \cdot [H^+]^{0,5}$ ile orantılı olduğu, aktivasyon enerjisinin de 28 kJ/mol olduğu belirlenmiştir (Tekin ve Bayramoğlu, 1993).

Organik bir malzemeye kavurma işlemi takip eden liç işlemlerinin yapıldığı birçok çalışma vardır. Biyokütle (Song vd., 2010), mısır sapı (Cheng vd., 2009), mısır koçanı (Tian vd., 2010) ve melas (Su vd., 2008) gibi organik bir malzemeye kavurma işlemi takip eden sülfürik asit liçi bir çok araştırmacı tarafından çalışılmış ve önemli sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmalarda kavurma işlemi sonucu elde edilen ürün, farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit çözeltisi içinde, katı/sıvı oranı, liç süresi, liç sıcaklığı, karıştırma hızı gibi parametreler incelendikten sonra manganez ve demir ekstraksiyon verimlerine bakılmıştır.

Elektro kazanımla çinkonun hidrometalurjik ekstraksiyonunda anot çamuru olarak adlandırılan katı bir atık üretilir. Bu atık %55- 80 arasında mangan oksit ve %6-16 arasında ise kurşun oksit içermektedir. Bu atıklar yüksek oranda kurşun içerdiğinden dolayı tehlikeli atıklar sınıfına girmekte ve güvenli sahalarda bertaraf edilmesi gerekmektedir. Ancak bu anot çamuru manganez başta olmak üzere değerli metaller içermektedir. Bu metallerin geri kazanılması için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri de düşük yoğunluklu yağ kullanılarak karbotermal bir işlemi takip eden sülfürik asit liçidir (Chandra vd., 2011).

Çinkonun elektrolitik kazanımında, düşük miktarlarda mangan (1-5 g/lt) mevcudiyeti, anotların korozyon oranını en aza indirir ve katodik çinkonun kurşun ile kirlenmesini azaltır, ancak fazla miktardaki manganez verimi önemli ölçüde azaltmaktadır. Manganezi kontrol etmek için az miktarda asit içeren çözeltiye nötralize çinko beslenmekte, oksidatif çökeltme ve solvent ekstraksiyonu gibi yöntemler denenmektedir (Zhang ve Cheng, 2007 c).

Son yıllarda, yüksek tenörlü manganez cevheri kaynaklarının azlığı nedeniyle düşük kalite manganez oksit cevherlerinin kullanımı söz konusudur. Bir çalışmada düşük tenörlü mangan oksit cevheri, kimyasal saflıkta kükürt kullanılarak redüksiyon kavurması yapılmış, daha sonra sülfürik asit liçine tabi tutularak manganez ekstrakte edilmiştir. Çeşitli parametrelerin incelendiği bu çalışmada, %95,6 Mn ve %14,5 Fe ekstrakte edildiği belirtilmiştir (Zhang, vd., 2013).

Yine düşük tenörlü mangan cevherleri üzerinde Mısır'da yapılan çalışmalarda H_2O_2 'li ortamda hidroklorik asit liçi yapılarak manganın %97 verimle kazanıldığı belirtilmiştir (Hazeq, vd., 2006).

Hem oksalik asit hem de sitrik asidin kullanıldığı düşük tenörlü cevherlerden manganezin geri kazanılmasına yönelik başka bir çalışmada 2 M oksalik asit çözeltisinde %66 oranında Mn kazanılırken, sitrik asitte 6 günde %40 Mangan kazanma verimi elde edildiği belirtilmiştir (Das, vd., 2012).

Zengin mangan cevheri yataklarında da hidrometalurjik işlemlerin avantajlarından dolayı çalışmalar yapılmaktadır. Chalkidiki (Yunanistan) zengin mangan cevherleri, sulu SO_2 'li ortamda atmosferik şartlarda liç işlemine tabi tutulmuş, 10 dakikalık liç işleminden sonra manganın %95'i ekstrakte edilmiştir (Grimanelis, vd., 1991).

2.4. Mangan Metali ve Ferromangan Üretim Yöntemleri

2.4.1. Mangan Metali Üretim Yöntemleri

Mangan oksit cevherlerinin karbotermik redüksiyonu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda cevher önce belirli tane fraksiyonlarına ayrılıp karbon içerikli bir redükleyici ile, farklı sıcaklıklarda ve farklı gaz atmosferlerinde işlem yapılmaktadır (Tereyama vd., 1996; Ostrovski vd., 2004; Ostrovski vd., 2006; Tranell vd., 2007; Kononov vd., 2008).

%0.06' dan az P içerikli metalik mangan üretmek için, P/Mn oranı en fazla 0.0003 olan mangan cevheri gereklidir. Bu oranı elde etmek için cevher ön işlemlerden geçirilerek fosfordan temizlenmelidir.

MnO ' in karbon tarafından redüklenme reaksiyonunun teorik başlangıç sıcaklığı 1200 °C civarındadır. Hâlbuki P_2O_5 'in redüklenmesi 750 °C sıcaklık civarında başlar. Buna ilaveten fosfor pentoksit, mangan tarafından kolaylıkla redüklenir. Bu nedenden ötürü fosfor pentoksit mangan oksitten daha fazla redüklenecektir.

Cürufu kirecin mevcudiyetinde bir elektrik fırınında kristal silisyum tarafından daha ileri bir redüklemeye tabi tutarak bazı ülkelerde, kimyasal bileşimi aşağıda verilen metalik mangan üretilmiştir:

%96 Mn, %0.10-0.13 C, %0.14-0.17 P, %0.5-1.0 Si

Bu durumda nihai cüruf bileşimi: %15 P, %50 Mn, %22 SiO_2 ' dir.

Metalik mangan izabesinde redükleyici etken olarak kristal silisyum kullanıldığında, malzeme ve elektrik enerjisi sarfıyatı artacaktır. Bu nedenle metalik mangan üretimi daha sonra organize edilmiş ve dört basamaktan meydana gelen bir plana göre tatbik edilmiştir:

- a) Yüksek manganlı cüruf izabesi,
- b) Karbon mangan üretimi,
- c) Yüksek nitelikli mangan, silisyum izabesi,
- d) Cüruf oksitlerinin, mangan-silisyum tarafından redüklenmesi.

2.4.1.1. Alüminotermik Üretim Yöntemi

Zengin mangan cevheri (peroksitler), daha düşük oksitleri meydana getirmek için kalsine edildikten sonra metalik manganın alüminotermik üretiminde kullanılır. Cevherin kalsine edilmesi arzu edilir zira MnO_2 alüminyum tarafından aşağıdaki denkleme göre redüklendiğinde, fazla miktarda ısı açığa çıkar:



MnO_2 kalsine edildikten sonra, esas olarak bir ara okside (Mn_3O_4) dönüşür. Bu ara oksidin, aşağıdaki denkleme göre alüminyum tarafından redüklenmesi, farkedilir derecede düşük bir ısınin açığa çıkmasıyla meydana gelir:



Cevherin oksitlenme derecesinin, işlemin diğer karakteristikleri üzerine olduğu gibi harcanan alüminyum miktarı üzerine de etkisi vardır.

Mangan üretiminde en yüksek verim, 0.2-0.4 mm boyutunda alüminyum tozu kullanıldığında gerçekleştirilebilir. Böyle bir durumda alaşımın alüminyum miktarı % 0.5' i aşmaz.

2.4.1.2. Elektrolitik Mangan Üretimi

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. Bununla beraber elektrolitik mangan üretiminde en iyi sonuçlar, mangan sülfatın ($MnSO_4$) amonyum tuzları ile elektrolizi sonucu elde edilmiştir (Yıldız, 2010). Cevher öğütüldükten sonra, %10 oranında taş kömürü ve %10 oranında akaryakıt ile karıştırılarak, özel bir fırın içinde kalsine edilir. Kalsine edilmiş cevher, daha önce elektrolit ile doldurulmuş tanklar içine şarj edilir. Bu tanklara, litrede 40 grama kadar asit ve litrede 150 grama kadar amonyum sülfat ilave edilir.

Cevherin bu şekilde muamelesi neticesinde, mangan $MnSO_4$ tuzu şeklinde çözünür ve demir elektrolit çamurunda hidroksit olarak kalır.

Elde edilen bu çözelti bir müddet dinlendirildikten sonra elektrolize yollanır. Hazırlanmış olan elektrolitin bir litresi, 33-35 gr Mn ve 150-160 gr $(NH_4)_2SO_4$ ihtiva eder.

Elektrolitik banyolar, 1,5 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik katotlar ve 8 mm kalınlığındaki anot plakaları ile dizayn edilmişlerdir. Elektroliz, banyodaki voltajın 4,9-5,2 V ve katottaki akım yoğunluğunun 300- 350 amper/ m^2 olduğu zaman geliştirilir. Mangan, katot üzerinde kırılğan bir tabaka teşkil ederek toplanır. Katot üzerinde 1,5-2 mm kalınlığında mangan toplanır toplanmaz, katot çerçevesi banyodan çekilir, potasyum bromat çözeltisi ile temizlenir ve iyi bir şekilde yıkanıp kurutulur.

Bu safhadan sonra, katotlar üzerinde birikmiş metalik mangan katotlardan sıyrılır, elektrik endüksiyon fırınında ergitilir ve çubuklar halinde dökülür. Elektrolitik mangan %99.98 Mn (min), %0.001 Fe (max), %0.004 C içerir, S ve P yoktur.



Şekil 2.2. Elektrolizle arıtılmış, %99,99 saflıkta mangan parçaları ve karşılaştırma için yüksek saflıkta (%99,99 = 4N) 1 cm³ hacminde mangan bir küp(URL-2).

2.4.2. Ferromangan Üretim Yöntemleri

Ferromanganın ergime noktası 1250-1275 °C dolayındadır. Demir ve mangan birbirleri içinde tümüyle ergeyebilirler. %80' lik ferromanganın özgül ağırlığı 7,50 gr/cm³ tür. Ferromangan cevherlerden bileşime göre ya yüksek fırında ya da elektrik fırınında elde edilir.

Demir içeren mangan cevherleri, %10 ile %50 arasında mangan ve %30' a kadar demir içerirler. Cevheri ergitmeden önce kısmen de olsa gangı ayırmak zordur. Bu yüzden ergitme-redüksiyon prosesindeki gangın büyük bir kısmı, üretilmiş ferromangan alaşımlarından sıvı cüruf olarak ayrılmak zorundadır ki bu da genellikle 1600°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda mümkündür ve bu nedenle istenmeyen miktarda yüksek enerji kullanımına sebep olur.

Ferromangan niteliğine ve karbon içeriğine göre düşük karbonlu (aşırı arıtılmış), orta karbonlu (arıtılmış) ve yüksek karbonlu ya da standart (karbürize edilmiş) olmak üzere üç bölüme ayrılır. Tablo 2.5.'de ASTM standardına göre ferromanganın kimyasal bileşimi görülmektedir.

Tablo 2.5. ASTM Standardına Göre Ferromanganın Kimyasal Bileşimi (ASTM Standarts)

	Standart Ferromangan			Orta Karbonlu Ferromangan				Nitrürlenmiş Orta C'lu Ferromangan	Düşük C'lu Ferromangan	
	Derece			Derece					Derece	
%	A	B	C	A	B	C	D		A	B
Mn	70-82	76-78	74-76	80-85	80-85	80-85	80-85	75-80	85-90	80-85
C	7.5	7.5	7.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	*	0.75
Si	1.2	1.2	1.2	1.5	1.0	0.70	0.35	1.5	2.0	5.0-7.0
P	0.35	0.35	0.35	0.30	0.30	0.30	0.30	0.3	0.20	0.30
S	0.050	0.050	0.050	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
N	-	-	-	-	-	-	-	min %4	-	-

*Düşük karbonlu A dereceli ferromanganın maksimum karbon yüzdesi 0.75, 0.50 ve 0.10 olabilir.

2.4.2.1. Yüksek Karbonlu Ferromangan Üretimi

Yüksek karbonlu ferromangan, ticari olarak genellikle daldırmalı tip elektrik fırınlarında mangan oksit cevherlerinin karbotermik redüksiyonuyla üretilir. Üretilen ferromangan yaklaşık olarak %78 Mn ve %7 C içerirken cüruf (Yüksek MnO' lu cüruf uygulamasında) yaklaşık %40 MnO içerir (Olsen vd., 2007).

Yüksek karbonlu ferromangan hem yüksek fırın yöntemiyle hem de elektrik ark fırın yöntemiyle üretilebilmektedir.

2.4.2.1.1. Yüksek Fırında Ferromangan Üretimi

II. Dünya Savaşı'ndan önce yüksek karbonlu ferromangan üretiminin neredeyse tamamı yüksek fırınlarda yapılmıştır. Ancak yüksek maliyet, yüksek fırın kokunun nadir olması ve elektrik ark fırınının nispeten daha düşük kurulum maliyetinin olması yüksek fırında mangan üretiminin son 50 yılda önemini yitirmesine neden olmuştur. Bugün dünya

üretiminin $\frac{3}{4}$ ' ü elektrik ark fırınlarında geriye kalanı ise yüksek fırınlarda yapılmaktadır (Olsen vd., 2007).

Yüksek fırında kullanılan kok, enerji kaynağı olmanın yanı sıra, bir redükleme elemanı olarak da hizmet görür. Yüksek fırın yönteminin aşırı kok tüketimi, cüruf ve baca gazlarındaki yüksek Mn kayıpları gibi ciddi dezavantajları vardır. 1 ton alaşım için neredeyse 2 ton kok tüketilir ki bu oran elektrik ark fırınından 5-6 kat daha fazladır.

Yüksek karbonlu ferromangan ve aynalı pik yüksek fırında pik demire benzer yöntemle üretilir. Ferromangan üretimi ile pik demir üretimi arasındaki büyük farklılık en çok bulunan mangan cevheri olan MnO_2 ayrışma ısıları arasındaki farktır. Manganın ayrışması için gerekli olan ısı demirinkinden yaklaşık 1.25 kat fazla olduğundan, ferromangan üretimi için gerekli olan ısı da, pik demir için gerekli olan ısıнын 1.25 katı olduğu düşünülebilir.

Yüksek fırında enerji, ısıtılmış kokun ısıtılmış hava ile yakılmasından elde edilir. Havanın aynı ocakta ısıtılmasına karşın kok, cevherlerin indirgendiği fırında ısıtılır. Bu nedenle tepkimeler indirgeme ürünleri ile yanma için ısıtılmış kok arasında olmaktadır. Yüksek fırında, bütün demir oksitleri karbon monoksit ile metalik duruma indirgenmesine karşın mangan oksitleri için bu tepkime olmamaktadır. Yüksek oksitlerden MnO, yüksek fırında CO ile indirgenmemekte, C ile doğrudan indirgenebilmektedir.

Manganın indirgenmesi sıvı cürufta olduğundan, metal cürufufla asılı olarak çok ince taneler halinde bulunur (Bu, demirin katı durumda indirgendiği ve sonra eriyip cürufun içinden geçtiği bazik pik demir fırınlarından farklıdır). Bu nedenle, Mn taneciklerinin birbirleriyle birleşeceği ve cüruftan ayrılacağı biçimde bir cüruf akışkanlığı elde etmek önemli olmaktadır (Olsen vd., 2007).

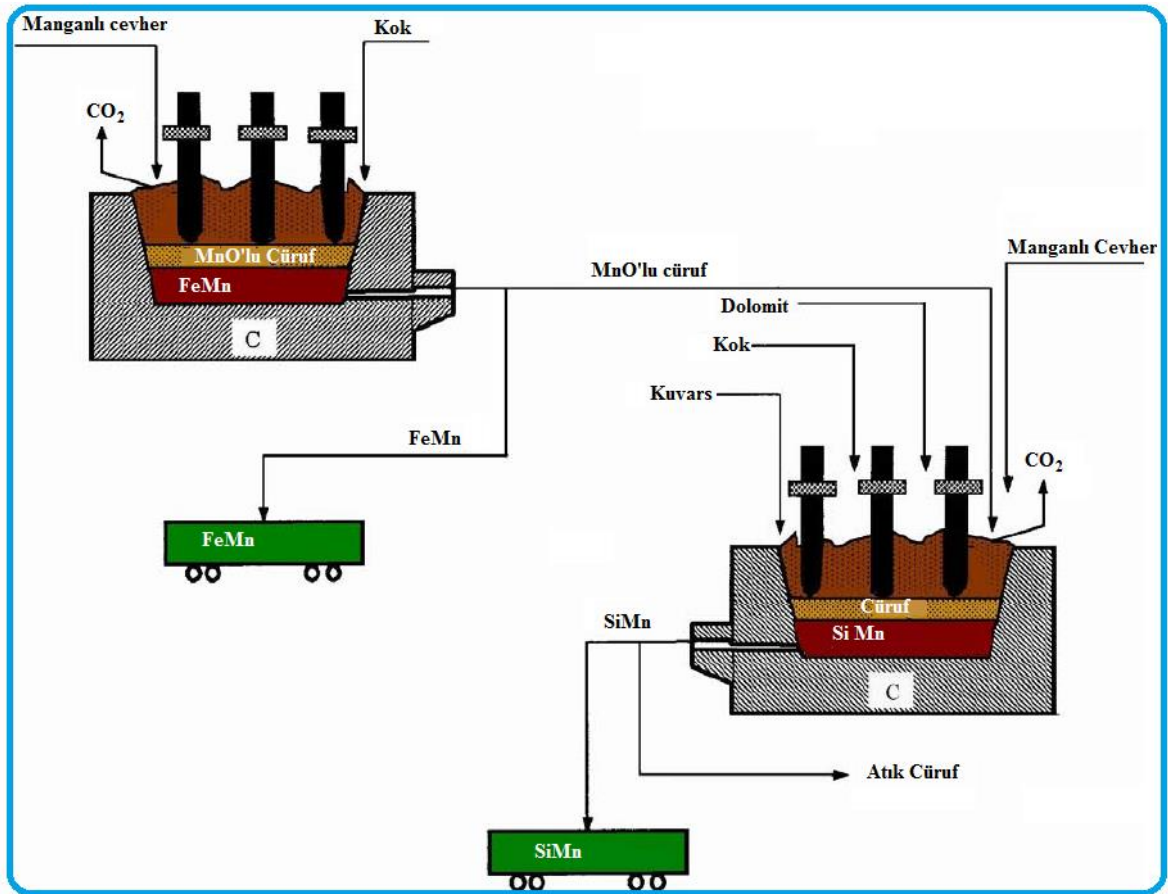
2.4.2.1.2. Elektrik Fırınında Ferromangan Üretimi

Elektrik fırınında ferromangan üretimi atık cüruf uygulaması ve yüksek MnO uygulaması olarak iki şekilde yapılmaktadır.

İlk metot olan atık cüruf uygulaması, yüksek fırın uygulamasına çok benzemektedir. Cevher yüksek karbonlu ferromangan üretimi için tek işlem basamağında redüklenir ve %15-20 MnO' lu cüruf uzaklaştırılır. Alınan metal içerisinde Mn kazanımı %80 olur. Cüruf fazında kayıp %15-20 ve baca gazlarında ise %5 Mn kaybedilir. Atık cüruf yöntemi uygulaması temel Mn cevherlerinin ve/veya yeteri kadar flaks ilavesini

gerektirdiğinden (CaO, MgO) genellikle temel cüruf operasyonu olarak adlandırılır. Bu işlem yüksek karbon ve elektrik tüketimine neden olmaktadır.

Flakssız uygulama olarak adlandırılan yüksek MnO' lu cüruf uygulaması ferromangan üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metotta ya çok sınırlı miktarda ya da tamamen flakssız şarj malzemeleri fırına beslenir. Genellikle istenilen metal ve cüruf bileşimlerini sağlamak için birkaç farklı cevher harmanlanır. Cüruf %30-50 kadar MnO içerir. MnO' ca zengin cüruf ikili işlemde (duplex processing) siliko mangan üretmek için tekrar işleme tabi tutulur. Bu yolla atık cüruftaki MnO içeriği %5' e kadar azaltılabilir ve tüm manganezin kazanımı %85-90' lara ulaşır. Bu işlemde çok az kok kullanılır (URL-6).

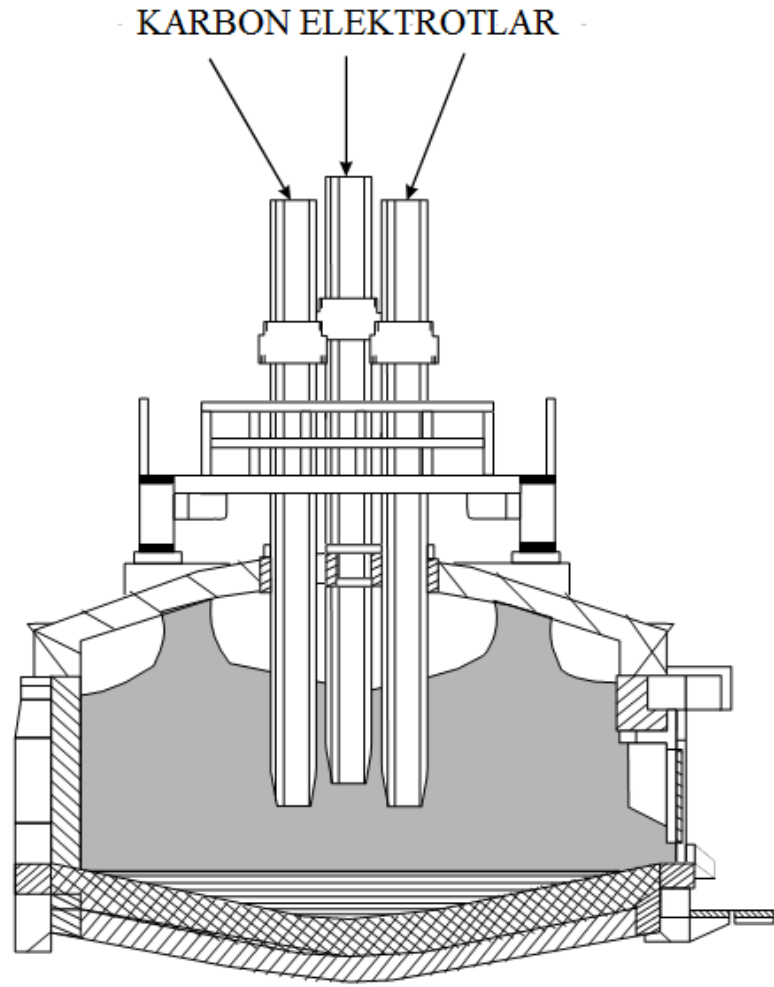


Şekil 2.3. İkili işlemle SiMn ve FeMn üretimi akım şeması (Olsen vd., 2007).

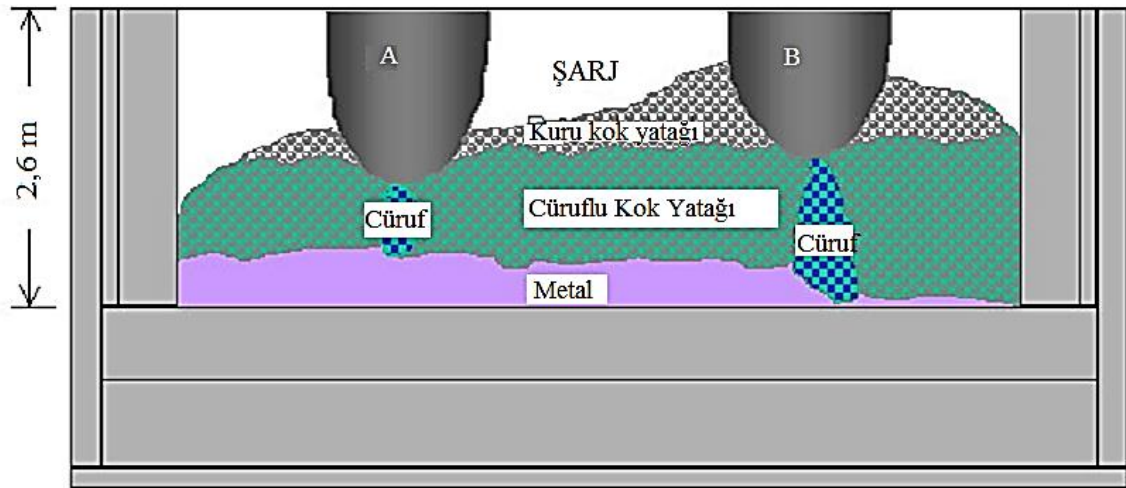
Mangan alaşımlarının üretilmesinde kullanılan fırınlar 3 elektrotlu fırınlardır. Elektrotlar şarja batırılır ve elektrik akımı elektrotların altındaki kısma elektrotların uç kısmı ile iletilirken burada elektrik enerjisi ısıya dönüşür ve şarj ergir (Şekil 2.3.).

Cüruf ve metal ya aynı oluktan ya da farklı oluklardan dışarı akıtılır. Modern tesislerde arzu edilen alaşım ve cüruf bileşiminin sağlanması için karbonlu malzeme (genellikle kok), flaks ve farklı bileşimlerdeki cevherler, tartılarak harmanlanır ve fırının üst kısmında bulunan hopperlere gönderilir. Karbon kaynağı olarak genellikle kok kullanılırken, flaks olarak da kireçtaşı ve dolomit kullanılır. Mangan cevheri içinde, mangan dışında, demir, silika, alümina, magnezit ve fosfor bulunur. Cevherde manganın demire oranı önemli bir parametredir. Bu nedenle farklı kaynaklardan gelen cevherler uygun Mn/Fe oranında harmanlanarak fırınlara verilirler. Fosfor mangan cevherleri içinde önemli bir empüritedir. Cevher içinde bulunan fosfor, cevher hazırlamadan metal üretimine kadar geçen safhada giderilebilir ancak defosforizasyon metal üretim maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır (Olsen vd., 2007).

Ferromangan üretiminde kullanılan fırın, ön redüksiyon bölgesi ve kok yatak bölgesi olarak ayrılmaktadır. Ham malzemeler ön redüksiyon bölgesinde aşağı doğru hareket ederken, yüksek mangan oksitleri krater bölgesinde oluşan CO gazıyla MnO ve Mn_3O_4 'e indirgenirler.



Şekil 2.4. Daldırmalı Tip Elektrik Ark Fırını (Olsen ve Tangstad, 2004).



Şekil 2.5. Silikomangan üretiminde kullanılan fırın içindeki bölgeler (Olsen vd., 2007).

Ön redüklenmiş cevher flaks ilavesi yapıldıktan sonra 1250-1350 °C sıcaklıklarda ergimeye başlar. Kok katı olarak kalır, bu nedenle bu bölgenin alt kısmında sabit bir kok yatağı vardır. Flaks ve cevherin birlikte ergimesi ve cürufta çözünmüş MnO' nun redüksiyonu kok yatak bölgesinde meydana gelir. Metal fırının alt kısmında toplanır ve buradan cürufla birlikte dışarı akıtılır (Olsen vd., 2007).

Fırın içinde meydana gelen olayları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

Cevher içindeki mangan, demir, silisyum gibi oksitler koktaki karbon ile indirgenir. Yüksek mangan oksitleri, 425 °C' nin üzerinde ısı (termal) bozunma ile çözülmeye başlar. Mangan oksit (MnO₂) bu sıcaklığın üzerinde aşağıdaki eşitliğe göre mangan (III) okside dönüşür:



Mangan (III) oksit 950°C' de hausmanite ayrışır:



1172 °C' de, Mn₃O₄ tamamen mangan diokside dönüşür:



Bununla birlikte yüksek mangan oksitlerin bir kısmı, demir oksidin elektrik fırınında pik demire redüksiyonuna benzer şekilde fırın gazlarının CO ile de daha düşük oksitlere indirgenir. MnO' nun mangana bu şekilde indirgenmesi fırın içerisine hakim olan koşullardan dolayı teorik olarak arzu edilmez. CO ile gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



Cevher yüksek sıcaklık bölgesine ininceye dek bu indirgeme tepkimeleri gerçekleşir. MnO' nun indirgenmesi 1420 °C'de direkt olarak karbonla gerçekleşmektedir:

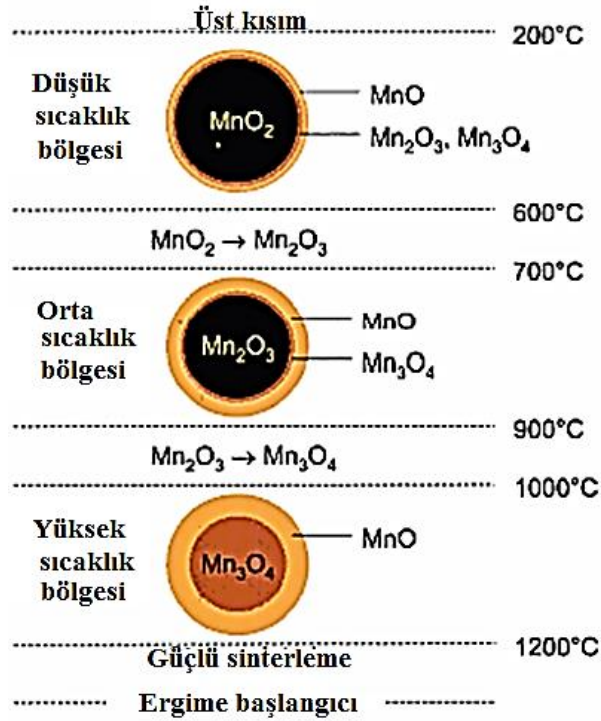


Daha düşük sıcaklıklarda (1223 °C) Mn_3C oluşur ki bu daha sonra metale dönüşür:

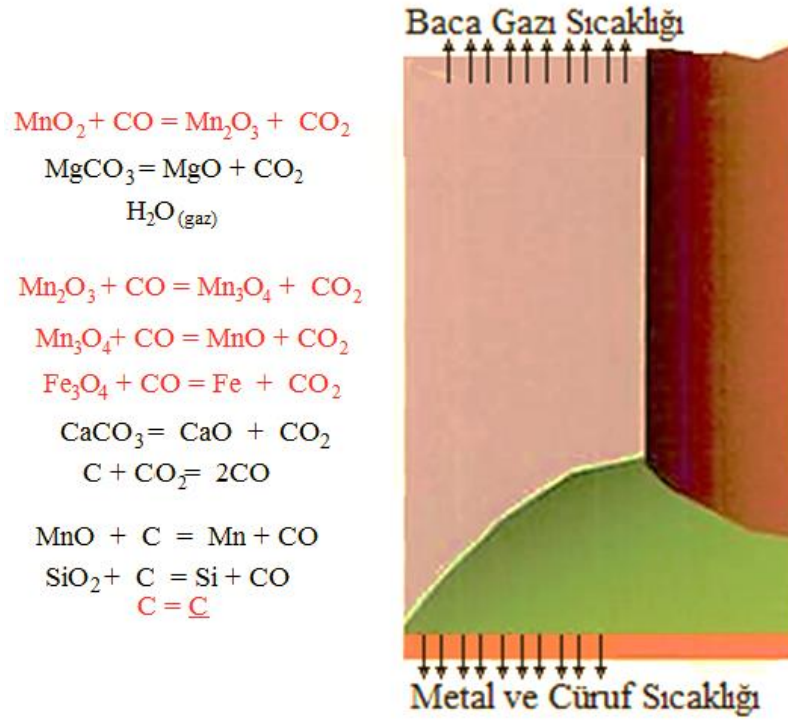


Reaksiyon (2.9) ve (2.10) redüksiyonun Mn_3C 'ye doğru daha mümkün olduğunu göstermektedir ve redükleyici olarak karbon kullanarak düşük karbonlu ferromangan elde etmenin zorluğunu açıklamaktadır.

Aşağıda yüksek karbonlu ferromangan üretiminde farklı sıcaklık seviyelerinde MnO_2 'nin CO ile nasıl redüksiyona uğradığını göstermektedir.



Şekil 2.6. Cevherin kademeli ısıtılması esnasında MnO_2 peleti için reaksiyon ilerlemesi (Olsen vd., 2007).



Şekil 2.7. Fırında gerçekleşen ana reaksiyonlar (Olsen vd., 2007).

Fırın içerisinde oluşan reaksiyonlar kompleks ve değişken olabilir. Cevher içerisindeki mangan tamamen serbest oksitlerle birlikte bulunmazken genellikle kompleks silikatlar, karbonatlar ve diğer bileşiklerle, çoğunlukla da kil, boksit ve diğer minerallerle bileşik haldedir. Mangan cevherinin ayrışma işlemleri fırın içerisindeki koşullardan ve sıcaklık aralıklarından etkilenir.

Cevherin yumuşamaya başladığı sıcaklık ve ilk cürufun olduğu sıcaklık, üretilen cürufun özelliklerini etkiler.

Emeksiz ve Sevinç (1993), %41.45 mangan tenörlü Denizli-Tavas yöresi mangan cevheri numunesi üzerinde 1600 °C sıcaklıkta grafit potalar içerisinde gerçekleştirdikleri ergitme çalışmalarında bu cevherden yüksek karbonlu ferromangan üretilebileceği sonucuna varmışlardır. 1/2 ile 4 saatlik ergitme zamanları aralığında en uygun süre 2 saat olarak belirlenmiştir. Kireç katımı ile bazikliğin artırılması mangan metali-cüruf dağılım oranını artırmış, silisyum metali-cüruf oranını azaltmıştır. Artan fluspat miktarı mangan metali-cüruf dağılım oranını artırmış, silis cüruf-metal oranını azaltmıştır. Ergitme sırasında kokun stokiometrik oranı 0.2 ve altındaki değerlerde, mangan ve silisyum dağılım oranları üzerinde daha etkili olmuştur.

İmer, Kalfaoğlu, Sevinç ve Geveci (1997), 1600 °C sıcaklıkta süre, kireç ve fluspat katkı miktarları ile kok tozu miktarının deneysel değişkenler olarak kullanıldığı Denizli-

Tavas mangan cevherlerinden ergitme yolu ile yüksek karbonlu ferromangan üretimini araştırdıkları çalışmada, sistemde bulunan demir oksitlerin indirgenmesinin 1 saatten daha kısa bir sürede tamamlandığını belirtmişlerdir. Ancak MnO ve SiO₂' nin indirgenmesinin 4 saat sonunda dahi tamamlanmadığını ve mangan kazanımının süre, baziklik ve kok/cevher oranı ile arttığını göstermişlerdir. Deney sonuçlarından bu cevherlerden %70-80' in üzerinde mangan kazanımı ile % 70' in üzerinde mangan içeren yüksek karbonlu ferromangan üretilebileceği anlaşılmıştır.

Nagoya ve arkadaşları (1981), yüksek kaliteli, yüksek saflıkta ferromangan üretimi için doğrudan bir yöntem geliştirmeyi başarmıştır. Yöntem, ergimiş Mn içerikli malzemeyi, karbonsuz bir redükleme elemanı ve cüruf yapıcı malzemeyi bir reaksiyon kazanı içerisine şarj etmek ve yatay eksantrik (dış merkezli) dairesel bir hareketle reaksiyon kazanındaki malzemelerin karışmasını ve Mn içerikli malzeme içerisindeki mangan oksitlerin karbonsuz redükleme elemanı ile redüklenmesini sağlamak esasına dayanır. Üretilen ferromangan %90 Mn (min.), %1,5 Si (max.), %0,1 C (max.) ve %0,05 P (max.) içermektedir. Böyle bir kimyasal özelliğe sahip ferromangan üretimi için 1500 °C ve üzerinde sıcaklığa sahip Mn içerikli malzeme içerisindeki Mn miktarının % 10-40 arasında olması, düşük Fe ve P miktarı içermesi gerekmektedir. Karbonsuz redükleme elemanı olarak Si içerikli, Al içerikli, Ca içerikli ya da bunların kombinasyonuna sahip bir alaşımın kullanılabileceği belirtilmektedir.

Doerr vd. (1986) tarafından, demir içerikli mangan cevherinden karbon miktarı %0,05 ile 8 arasında değişen ferromangan üretimi ile ilgili bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, bir döner fırın içerisinde mangan cevheri, katı karbon içeren yakıt ve cüruf yapıcı maddelerden oluşan bir karışımı ısıtmak ve döner fırından çıkartılan soğutulmuş reaksiyon ürününden ferromangan ergitmeyi sağlamaktadır.

Silindir gövdeli bir fırın içerisinde gerçekleştirilen işlemlerde, mangan ve demir bakımından %90 ile %98 arasında bir redüksiyon derecesinin başarılmış olduğu gözlenmiş olup ferromangan alaşımının oluşmasına karşın, redüksiyon sırasında mangan karbür oluşumunun gözlenmediği belirtilmiştir.

Channon ve See (1977), içerisinde sürekli argon geçirilen bir molibden sargılı rezistans fırınında, MnO içeren cürufların silikotermik redüksiyonu ile orta karbonlu ferromangan üretmişlerdir. Reaksiyonlar yüksek ekzotermik yapıda olduklarından 1450°C ile 1600°C arasındaki sıcaklık artışında, cüruf fazından Mn kazanımının ve cürufa Si taşınımının azaldığı görülmüştür. Alaşım/cevher oranı arttığında Mn kazanımı da artmıştır.

Rankin ve See (1978), yüksek karbonlu ferromangan üretiminde cüruf-metal dengesine yönelik çalışmalarında cüruftaki SiO₂ miktarının alaşımdaki Si içeriğinin artışı ile arttığını ve 1450 °C' de MnO ve SiO₂ içeren cüruflardaki SiO₂ çözünürlük limitinin kabul edilebilen değerden daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Yüksek karbonlu ferromangan alaşımı ile dengede olan cüruftaki MnO içeriği, alaşımdaki Si içeriğinin artışı ve cüruftaki CaO, MgO ve Al₂O₃ miktarlarının artışı ile azalmıştır. Alaşımdaki Fe içeriğinin %0' dan 30' a yükselmesi cüruftaki denge MnO içeriğini önce yükseltmiş, sonra da düşürmüştür.

Eric, Hejja ve Stange (1991), sentetik ferromangan cüruflarındaki sıvı sıcaklıklarının 1300°C ile 1380°C arasında değişimini incelemişler ve baziklik oranının artışı ile yükseldiğini bulmuşlardır. Baziklik oranının 0.55'den 1.1' e artışı ile cürufların elektriksel direnci azalmıştır. 1.1' in üzerindeki baziklik oranlarında direnç MnO içeriğine bağlı olarak artma eğilimi göstermiştir.

2.4.2.2. Orta Karbonlu Ferromanganez Üretimi

Orta karbonlu ferromanganez, %1-1,5 karbon, %75-85 mangan içermekte olup ya yüksek karbonlu ferromanganın oksijen ile rafinasyonu ya da silikomanganez içindeki silis vasıtasıyla silikotermik bir yolla üretilebilir.

2.4.2.2.1. Orta Karbonlu Ferromanganezin Silikotermik Üretimi

Orta karbonlu ferromanganezin silikotermik üretiminde, yüksek tenörlü cüruf ya da manganez cevheri ve kalsiyumoksit içeren bir ergiyik, %16-30 silis içeren silikomanganez ile işleme tabi tutulur. Alaşım içindeki silis, ergiyik içinde bulunan manganez oksidi aşağıdaki reaksiyona göre redükleyen bir redükleyici eleman olarak rol oynar.



Kalsiyumoksit, ergiyikteki SiO₂' nin aktivitesini azaltarak, yukarıdaki reaksiyonun mümkün olduğu kadar sağ tarafa ilerlemesini sağlamaktadır. SiO₂' nin aktivitesini yeterli miktarda düşürmek için cüruftaki CaO' in SiO₂' ye oranının, 1,4' den daha büyük olması gerekir. Silikomangan içinde prosese giren karbon tamamen metal faz içine geçer ve bu

nedenle ürün içinde kalır. Böylece %1 C içeren ferromanganez üretmek için %20 Si içeren silikomanganez gerekir.

Silikotermik indirgenme ile üretilen ısı, süreci sürdürmek için yeterli değildir bu nedenle, işlem genellikle bir elektrik ark fırını içinde gerçekleştirilir. Bu fırınlar yüksek derecede bazik cüruflara karşı oldukça dayanıklı manyezit tuğlalar ile kaplıdır. Silikotermik redüksiyon yöntemi yüksek karbonlu ferromanganezin dekarbürizasyon işleminden daha fazla enerji gerektirmesine rağmen, son ürünlerdeki karbon içeriğinin başlangıç silikomanganezdeki karbon içeriği ile sınırlı kalması gibi avantajı vardır (Olsen vd., 2007).

2.4.2.2.2. Yüksek Karbonlu Ferromanganezin Oksijen Rafinasyonu Orta Karbonlu Ferromanganez Üretimi

“Union Carbide” tarafından patentlenen MOR prosesinde (Manganese Oxygen Refining) yüksek karbonlu ferromanganez bazik oksijen fırınlarında çelik üretim proseslerine benzer bir yolla dekarbürize edilir. Ancak burada birkaç önemli farklılıklar vardır. Bu farklılıkları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

- 1) Çelik üretiminde sıcaklığın 1550°C olmasına karşın, bu işlemde 1750 °C’dir.
- 2) Refrakterler daha hızlı aşınır.
- 3) Son alaşımın dökümü zordur.
- 4) Daha yüksek mangan buhar basıncı vardır.
- 5) Baca gazlarının hacmi ve sıcaklığı daha yüksektir.

MOR prosesinde, ergiyik haldeki yüksek karbonlu ferromanganez içine oksijen üflenir ve sıcaklık 1300 °C değerinden 1750 °C değerine yükselir. Gerekli ısı karbonun karbon monoksit, manganın manganezoksit oksidasyonu ile sağlanır. Üfleme işleminin başlangıcında oksijenin çoğu manganın oksidasyonu için tüketilir ve ergiyiğin sıcaklığı 1300’ den 1550 °C’ ye yükselir. Bundan sonra, karbon hızlı bir şekilde oksitlenir ve sıcaklık 1650 °C’ ye yükselir. Bu sıcaklığın üzerinde, karbon giderilme hızı düşer ve mangan tekrar oksitlenir. Daha fazla karbon giderimi, önemli mangan kayıplarına neden olduğundan, işlem karbon içeriğinin %1,3 olduğu 1750 °C sıcaklıkta durdurulur. MOR prosesinde %80 verimle çalışılırken elde edilen ürünlerin yaklaşık değerleri aşağıdaki şekilde oluşur.

Orta karbonlu ferromangan alaşımı % 80 Mn

Buharlaştırma ile oluşan duman %13 Mn

Mangan oksidasyonu ile oluşan cürufta % 5 Mn

Diğer kayıplar (sıçrama vb.) % 2

Proses, silikotermik prosese göre düşük enerji tüketimi, düşük yatırım maliyeti, düşük üretim maliyeti ve daha esnek olması gibi birkaç avantaja sahiptir. Prosesin en büyük dezavantajı ise karbon içeriğinin %1,3' ün altına düşürülebilmesidir.

2.4.2.3. Düşük Karbonlu Ferromanganez Üretimi

Düşük karbonlu ferromanganez, %76-92 Mn ve % 0.5-0.75 C içerir. Düşük karbonlu ferromanganezin aşırı kayıp vermeden yüksek karbonlu ferromanganezin dekarburizasyonu ile üretilmesi mümkün değildir. Buna uygun olarak, bir silikotermik indirgeme işlemi yapılmalıdır. İşlem silikotermik yöntemle orta karbonlu ferromanganez üretimine benzer şekilde yapılır. Özellikle demir ve fosfor bakımından fakir olan yüksek saflıkta mangan cevherleri kullanılır. Bu işlemde düşük empürite içeren ve bütün manganezin MnO olarak bulunduğu yüksek dereceli cüruf oluşturulur.

Manganezin tamamının MnO halinde bulunması nedeniyle, manganezin yüksek oksitlerinin redüksiyonuna gerek kalmamaktadır. %75 manganez kazanım verimiyle çalışan işlemde 1 ton %85 – 92 Mn, %0.1 C ve % 1 Si içeren ürün için,

Kalsine mangan cevheri, 1250-1350 kg

Silikomanganez, (%32-33 Si) 800-850 kg

Sönmemiş kireç, 1000-1100 kg

Elektrot, 10-12 kg

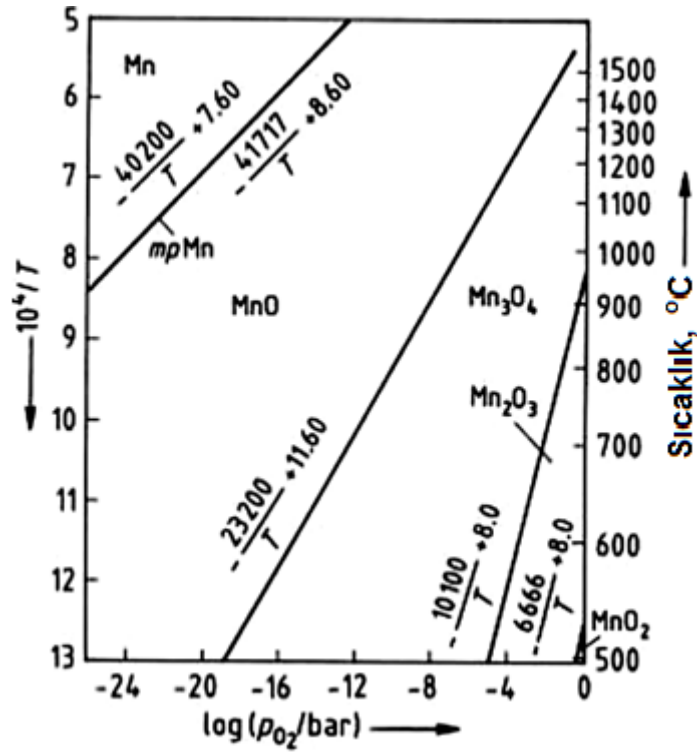
Elektrik enerjisi, 1800-2500 kWh gerekmektedir.

2.5. Manganez Oksitlerin Redüksiyon Termodinamiği

Doğada manganezin oksitli halleri MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ve MnO olarak bilinir. Yüksek oksitliler yüksek sıcaklıklarda aşağıdaki reaksiyonlara göre parçalanırlar.



Oksitli fazların, birinden diğerine dönüşümü, sıcaklık ve oksijenin kısmi basıncına bağlıdır. Bir çalışmada Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO sistemi incelenmiş, (2.13) reaksiyonunun 845-1029 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştiği, (2.14) reaksiyonunun ise 1248-1562 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştiği bildirilmiştir (Hahn ve Muan, 1960). Dressel ve Kenworthy (1961) yaptıkları çalışmalarda; oksitlerin, minerallerin kimyasal bileşimlerine ve sistemin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak farklı parçalanma sıcaklıklarını buldular (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Mn-O sisteminde sıcaklıkla oksijen kısmi basıncının değişimi (Dressel ve Kenworthy, 1961).

Bütün bu araştırmacılara göre, yüksek mangan oksitlerin gazla redüksiyonu yaklaşık 425 °C sıcaklıkta mangan oksitteki MnO_2 'nin parçalanmasıyla başlamaktadır. Bundan sonra Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 oksitlerinin redüksiyonu, Mn-C-O sistemi içinde karbon,

karbon monoksit gibi redükleyiciler yardımıyla aşağıdaki reaksiyonlarda olduğu gibi gerçekleşir.



$$\Delta G^0 = -0.25 - 0.17T, \quad \text{kJ/mol} \quad (25-1100 \text{ }^\circ\text{C})$$



$$\Delta G^0 = -170.71 - 0.004T, \quad \text{kJ/mol} \quad (25-1100 \text{ }^\circ\text{C})$$



$$\Delta G^0 = 110.96 - 0.21T, \quad \text{kJ/mol} \quad (25-1244 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^0 = 84.35 - 0.20T, \quad \text{kJ/mol} \quad (1244-1700 \text{ }^\circ\text{C})$$



$$\Delta G^0 = 110.96 - 0.21T, \quad \text{kJ/mol} \quad (25-1244 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^0 = 84.35 - 0.20T, \quad \text{kJ/mol} \quad (1244-1700 \text{ }^\circ\text{C})$$

Yüksek manganoksitlerin MnO'ya redüksiyonundan sonra, redüksiyon reaksiyonlarının CO ile devam edebilmesi için çok yüksek CO kısmi basıncı gerekir. MnO'nun redüksiyonu aşağıda verilen reaksiyonlar yoluyla gerçekleşir (Akdoğan, 1992; Çardaklı, 2010).



$$\Delta G^0 = 102.29 - 0.01T, \quad \text{kJ/mol} \quad (25-1227 \text{ }^\circ\text{C})$$

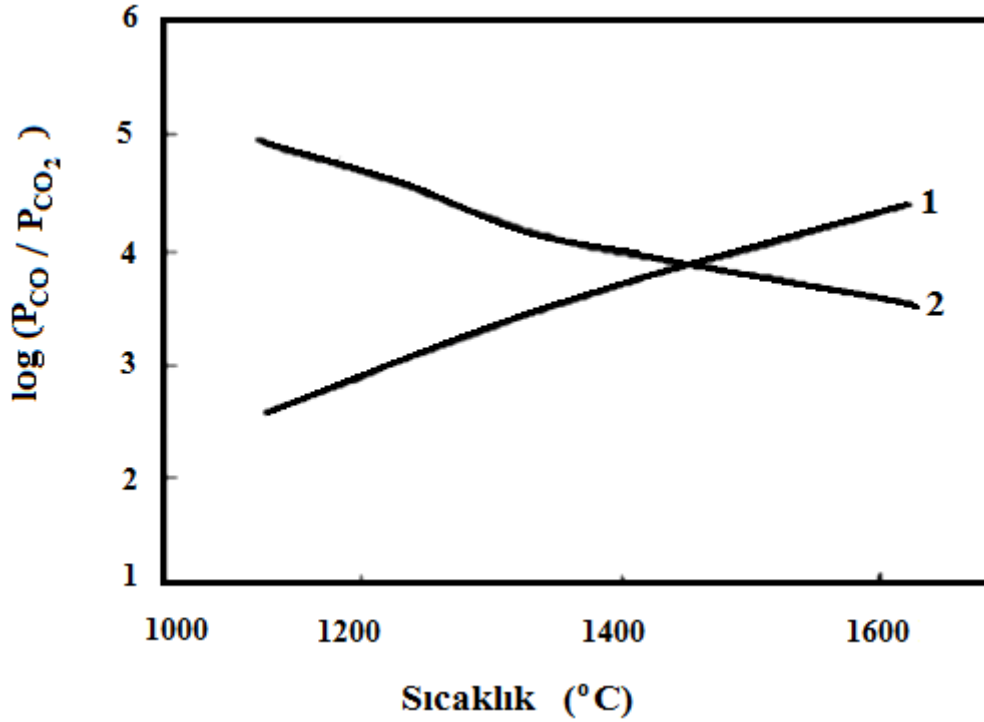
$$\Delta G^0 = 116.73 - 0.01T, \quad \text{kJ/mol} \quad (1227-1777 \text{ }^\circ\text{C})$$



Şekil 2.9' da (2.19) ve (2.20) reaksiyonlarına ait reaksiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

Bu grafikten, reaksiyon (2.19.)'daki MnO ve Mn'nin aktiviteleri 1420 °C sıcaklığın üzerinde ve 6600'den büyük $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ oranında bir kabul edilerek, MnO' nun karbon

varlığında CO ile redüklenebileceği sonucu çıkarılabilir. CO' in kısmi basıncının yüksek olması gerektiğinden dolayı MnO' in karbonmonoksitle redüksiyonu gerçekleşmez.



Şekil 2.9. (5.8.) ve (5.9.) denklemleri için sıcaklığa karşı (P_{CO}/ P_{CO2}) grafiği
1) MnO + CO = Mn + CO₂, 2) CO₂+ C = 2CO (Akdoğan, 1992).

MnO' nun katı karbon veya demir karbürle redüksiyonu aşağıdaki reaksiyonlarda olduğu gibi gerçekleşir.

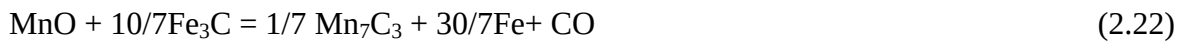


$$\Delta G^\circ = 284.22 - 0.18T, \quad \text{kJ/mol (717-1087 } ^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = 282.01 - 0.18T, \quad \text{kJ/mol (1087-1137 } ^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = 280.22 - 0.18T, \quad \text{kJ/mol (1137-1244 } ^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = 280.35 - 0.18T, \quad \text{kJ/mol (1244-1700 } ^\circ\text{C)}$$



$$\Delta G^\circ = 246.09 - 0.15T, \quad \text{kJ/mol (717-840 } ^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = 269.42 - 0.17T, \quad \text{kJ/mol (840-1087 } ^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = 267.21 - 0.17T, \quad \text{kJ/mol (1087-1137 } ^\circ\text{C)}$$

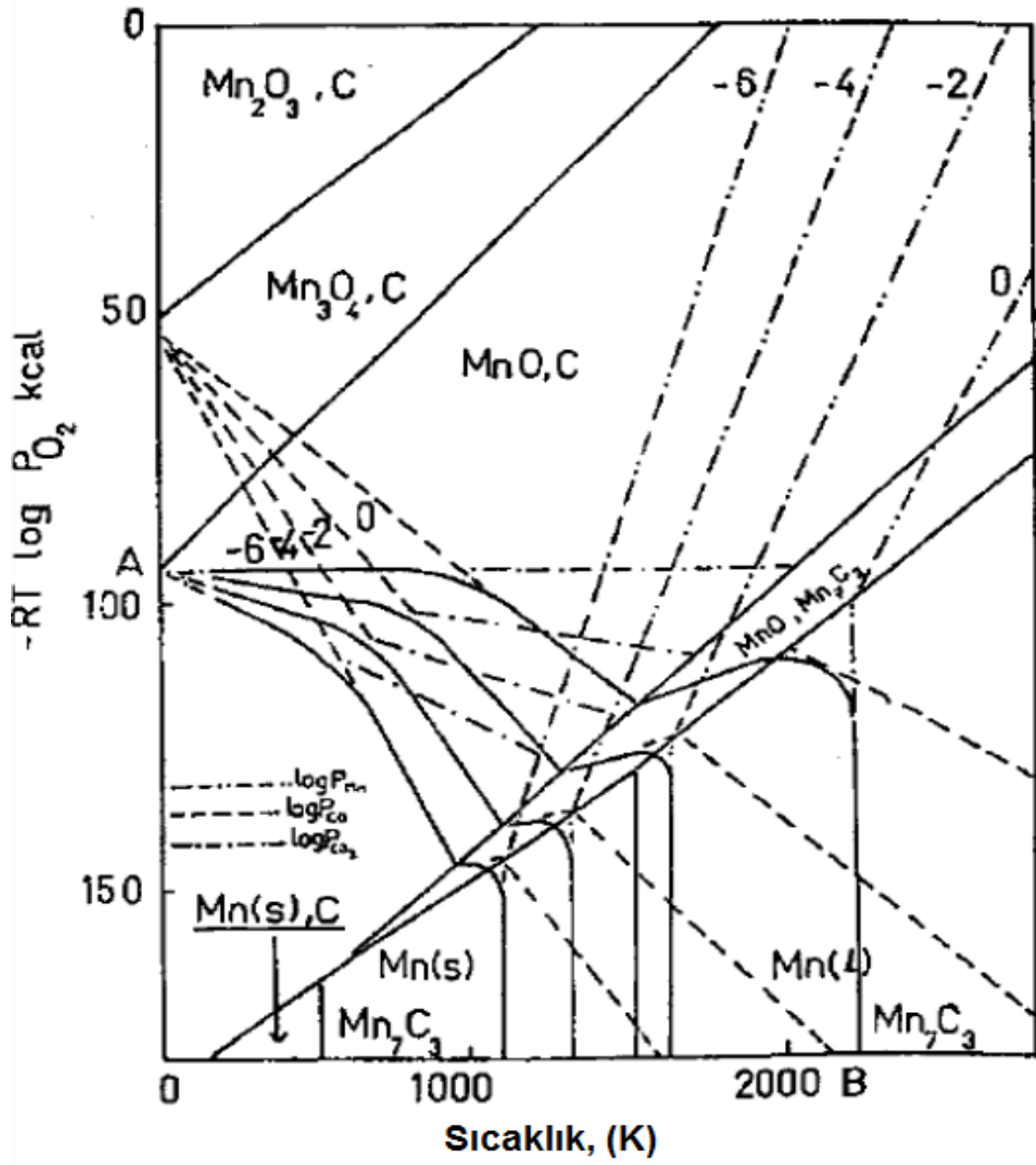
$$\Delta G^\circ = 265.42 - 0.17T, \quad \text{kJ/mol (1137-1244 } ^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G^\circ = 271.15 - 0.17T, \quad \text{kJ/mol (1244-1537 } ^\circ\text{C)}$$

MnO' nun karbonla veya Fe₃C ile metal veya karbüre redüksiyonu için standart serbest enerji değişimi, 800 °C ile 1300 °C arasında neredeyse eşittir ve genellikle oluşması muhtemel ürün Mn₇C₃' dir.

Şekil 2.10' da Mn-O-C sistemi için Downing tarafından çizilen ve belirli sıcaklık ve oksijen kısmi basıncında mangan oksitlerin kararlılık bölgelerini gösteren Pourbaix diyagramı verilmiştir (Rankin ve Van Deventer, 1980; Çardaklı, 2010).

Gaz fazı CO, CO₂ ve manganez buharından oluşmakta, diyagramda herhangi bir noktadaki toplam basınç, bu gaz bileşenlerinin kısmi basınçlarının toplamına eşittir. Grafikte 1, 10⁻², 10⁻⁴, 10⁻⁶ atm sabit toplam basınç değerleri için doğrular çizilmiştir. Diyagramdan, karbon varlığında, manganezin Mn₂O₃, Mn₃O₄ gibi yüksek oksitlerinin bütün toplam basınç ve sıcaklıklarda kararsız oldukları ve MnO' ya redüklendikleri görülmektedir. 1 atm toplam basınçta karbonla MnO' nun redüksiyon sıralaması AB eğrisi ile gösterilmektedir (Çardaklı, 2010). MnO' nun redüksiyonu, yaklaşık olarak 1267 °C, Mn₇C₃ oluşturmak üzere başlamakta ve bu artan MnO ile yaklaşık 1727 °C' de sıvı manganez metali oluşturmak için reaksiyona girmektedir (Çardaklı, 2010).



Şekil 2.10. Mn-O-C Sistemi İçin Oksijen Potansiyeli Sıcaklık Diyagramı (Rankin ve Van Deventer, 1980).

2.6. Mangan Cevherinin Karbotermik Redüksiyonunun Mekanizması ve Kinetiği

MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ ve MnO gibi mangan oksitler kapsamlı çalışmalara tabi tutulmuş ve dengelilik derecelerinin sıcaklığa ve oksijenin kısmi basıncına bağlı olduğu saptanmıştır.

Eric ve Burucu (1992), Mamatwan mangan cevherinin karbotermik redüksiyon mekanizması ve kinetiğini 1100°C ile 1350°C sıcaklıkları arasında argon atmosferi altında çalışmışlardır. Redüksiyon oranı ve derecesinin sıcaklığın artması ve tane boyutunun azalması ile arttığı gözlenmiştir. Buna ait grafikler Şekil 2.11. ve Şekil 2.12.'de verilmiştir. Redüksiyon ürünleri olarak 1300 ve 1350°C sıcaklıkta mangan-demir karbür (Mn,Fe)₅C₂ ve kalsiyum silikat elde edilmiştir. Değişik sıcaklıklarda, zaman redüksiyon değişimleri üç önemli basamağı göstermektedir.

Redüksiyon oranının çok hızlı olduğu, yaklaşık %30 redüksiyon değerine kadar olan birinci basamakta metalik fazın hiç oluşmadığı saptanmıştır. Bu durum sadece oksitlerin oksidasyon hallerinde değişiklik olduğunu işaret eder. Redüksiyon prosesi muhtemelen, "Me" nin Mn ve Fe' yi temsil ettiği aşağıdaki reaksiyon uyarınca, karbon ile oksit tanelerinin teması ile başlamaktadır.



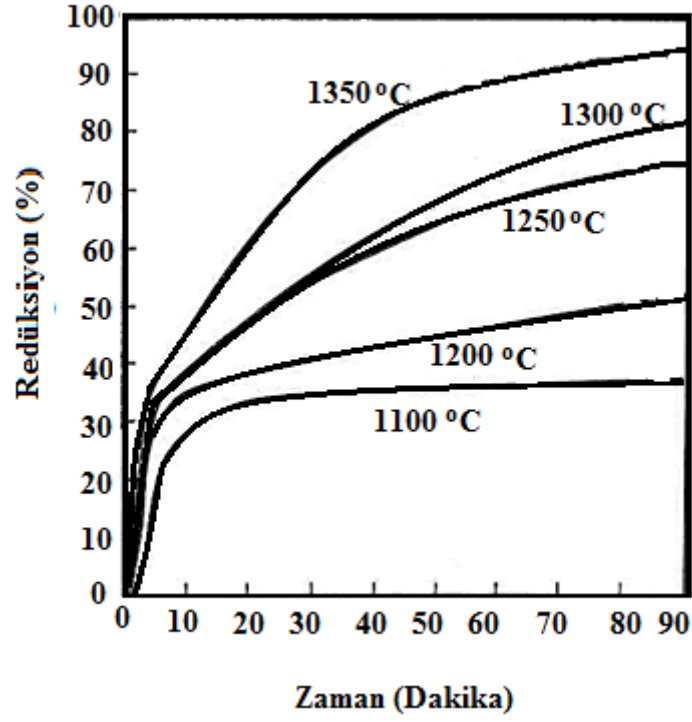
Bunu CO ile olan redüksiyon izlemektedir:



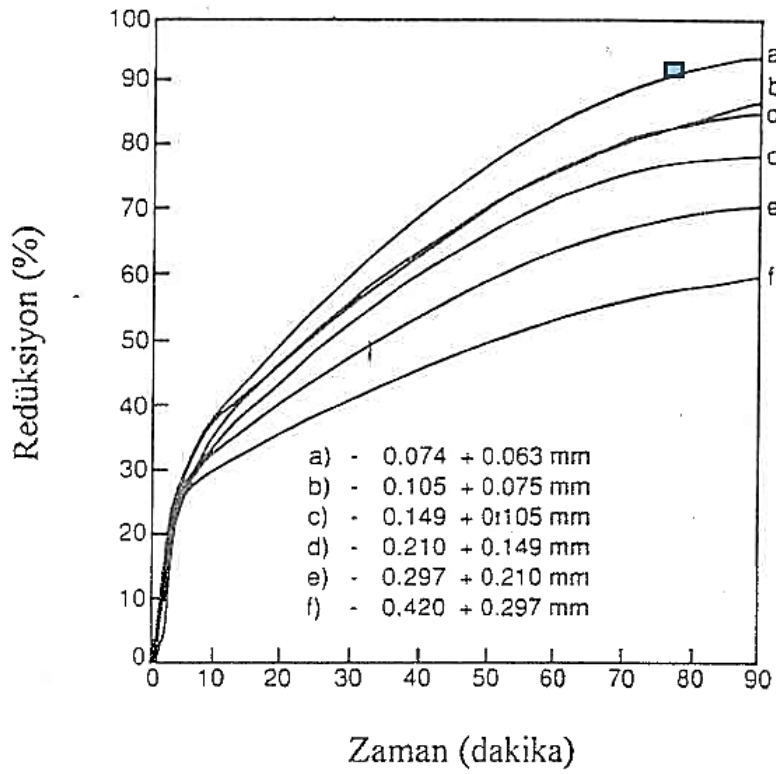
Termodinamik olarak her iki reaksiyonun da elverişli olduğu proses tüm mangan ve demir oksitler MnO ve FeO' ya dönüşene kadar devam eder.

İkinci basamakta rastgele dağılmış küçük kürecikler halinde demirce zengin metalik çekirdek oluşur. Bu ürün aşırı karbonun varlığı ile redüksiyon ilerledikçe demir karbüre dönüşür:



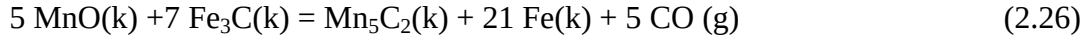


Şekil 2.11. Redüksiyon Sıcaklığının Redüksiyon Derecesine Etkisi (Eric vd.,1992).

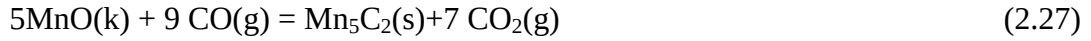


Şekil 2.12. Tane Boyutu Değişiminin Redüksiyon Derecesine Etkisi (Eric vd., 1992).

Metalik çekirdek büyüyerek manganezce zengin hale gelir ve yayılarak oksit tanelerinin üzerine kaplar. %30 ile %70 arası redüksiyon derecelerinin gerçekleştiği bu basamağın sonlarına doğru $(\text{Mn,Fe})_5\text{C}_2$ karbür ile SiO_2 , CaO ve biraz ergimiş MnO içeren silika fazı karışımının olduğu yüksek derecede metalleşme oluşmuştur. Termodinamik olarak demir karbürün mangan oksidi indirgemiş olabileceğini belirtmişlerdir.



1100 °C gibi düşük sıcaklık redüksiyonlarında ikinci basamak daima bu karbür reaksiyonu ile sona erer. Demir karbürün redükleyici etkisi bittikten sonra ve 1200°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda, redüksiyon reaksiyonları CO' in katı karbür/oksit arayüzeyindeki etkisi ile ilerler. Oksit faz ile redükleyici gaz arasındaki kimyasal reaksiyon bu basamaktaki oran kontrol adımı olmaktadır:



Son basamak boyunca, artan oksidin karbür içerisinde çözünmüş bulunan karbon ile redüksiyonu, %70 redüksiyon sınırından sonra difüzyon mekanizması ile ilerler. Bu basamak boyunca redüksiyon oranı parabolik şekilde azalarak dengeye yaklaşır.

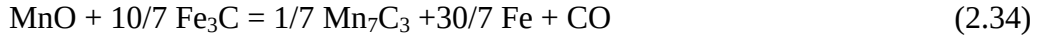
Grimsley (1977), 1100 °C ile 1300°C arasında Mamatwan cevheri ile argon ve CO atmosferi altında grafit redükleyici ile yaptığı çalışmalarda, redüksiyon oranı ve derecesinin artan karbon ve sıcaklık ile birlikte arttığını gözlemlemiştir. Reaksiyon mekanizması iki safhada incelenmiştir. Birinci basamakta manganın yüksek oksitlerinin çoğu CaMn_2O_4 oluşumu ile birlikte MnO' e indirgenirken demir oksit metal ve karbüre redüklenmiştir. Ön ısıtılmış cevherin CO atmosferinde grafit ile redüksiyonu demir oksidin metale ve yüksek mangan oksitlerin MnO' ya indirgenmesine kadar hızlı ilerlemektedir. Hemen sonrasında ise reaksiyon aniden durmuştur. Burada oksit ile karbon arasındaki kimyasal reaksiyon oranı, kontrol adımı olarak ortaya çıkmaktadır.

Redüksiyon prosesindeki son basamak aşağıdaki reaksiyonlardan birisi ile temsil edilebilir:

a) Metalik mangana indirgeme:



b)Mangan karbüre indirgeme:



MnO' nun karbon veya Fe₃C ile metal ya da karbüre redüksiyonunun serbest enerji değişimlerini 800°C ile 1300 °C arasında tanımlamak mümkündür.

Akdoğan ve Eric (1993), argon atmosferi altında 1100°C ile 1350°C arasında yaptıkları çalışmalarda sıcaklık artışı ve tane boyutunun küçülmesi ile redüksiyon oranı ve derecesinin arttığını görmüşlerdir. Redüksiyonun iki basamaklı bir mekanizmayla gerçekleştiği bulunmuştur. Birinci basamak mangan ve demire ait yüksek oksitlerin C ve CO ile daha düşük hallerine indirgenmesini içerir. Bu hızlı başlangıç safhasında ürünler değişen derecelerde poröz bir yapıdadırlar. Bu basamakta oran kontrolü, ürün tabakası boyunca hem içe doğru CO difüzyonu hem de dışa doğru CO₂ difüzyonu şeklinde karışıktır ve CO' in oksit fazının gözenekli duvarlardaki reaksiyonu önemli roller oynar. Daha yavaş olan ikinci basamak boyunca, reaksiyon mangan oksit ile demir ve mangan karbür karışımı arasında sınırlanmıştır. Mangan oksit ile metal faz veya metal karbür içerisinde çözünmüş halde bulunan karbon arasındaki kimyasal reaksiyon oranı kontrol prosesi olarak görülmektedir.

Suzuki (1994), mangan atomlarının yüzeyden iyonlarla saçıldığını ve 373°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda iyonlarla temizlenen yüzeye doğru ayrıştığını bulmuştur. Ayrışmanın başlama sıcaklığı manganın hacim difüzyonundan beklenene oranla daha düşüktür. Bu olay mangan atomlarının yüzey ayrışmasının, iyon saçılmasından gelen yüzey hasarlarıyla arttığını göstermiştir.

McRae (1981), nötr ve oksitleyici atmosferlerde yaptığı ısıtma işlemlerin yaklaşık %13 ile 22 arasında hızlı bir ağırlık kaybı ile sonuçlandığını görmüşlerdir. Atmosferik koşullar altında sıcaklık artışının ağırlık kaybı oranında dikkate değer bir artışa neden olduğunu bulmuşlardır. Sıcaklığın 800°C' den 1000°C' ye yükseltilmesinin ağırlık kaybı oranında yaklaşık beş kat artış sağladığını, CO ile yapılan redüksiyonun oldukça yavaş gerçekleştiğini ve redüksiyon için izin verilen 110 dakikalık süre içerisinde ağırlık kaybının çok düşük bir yüzde ile arttığını gözlemlemişlerdir. Yine CO atmosferi altında

yaptıkları, çalışmanın daha küçük tane boyutu, daha büyük ısı (termal) redüksiyon derecesi ve ağırlık kaybı oranı ile sonuçlandığını görmüşlerdir.

Koursaris ve See (1980), mangan cevheri ve kömürün dirençliliklerinin yarı iletken malzemelerinki ile aynı karakteristikte olduğunu, sıcaklıktan güçlü bir şekilde etkilendiklerini ve oda sıcaklığı ile 1000°C arasında değişik miktarlarda azaldığını bulmuşlardır. Kokun direncinin ($m.\Omega$) oda sıcaklığı ile 1400°C arasında çok az miktarda değiştiğini, kömürün direncinin kokunkine 1300°C' de yaklaştığını gözlemlemişlerdir. Bu durumun, karbonlu redükleyicilerin dirençlerinin kömürün derece ve kompozisyonunun değil, öncelikle ısı işlemin bir fonksiyonu olduğu teorisini desteklediğini görmüşlerdir. 1200°C' nin üzerinde cevher ve kok karışımlarının dirençliliğinin, cüruf oluşumu ve karışımdaki kokun hacim oranının artışı sebebiyle aşırı şekilde düştüğünü izlemişlerdir. Cevher-kok ve cevher-kömür karışımlarının düşük sıcaklıklardaki oldukça yüksek dirençlerinin, bir fırının yüksek bölgelerinde fazla akım iletiminin muhtemel olmadığını belirtmişlerdir.

2.7. Manganez Alaşımları

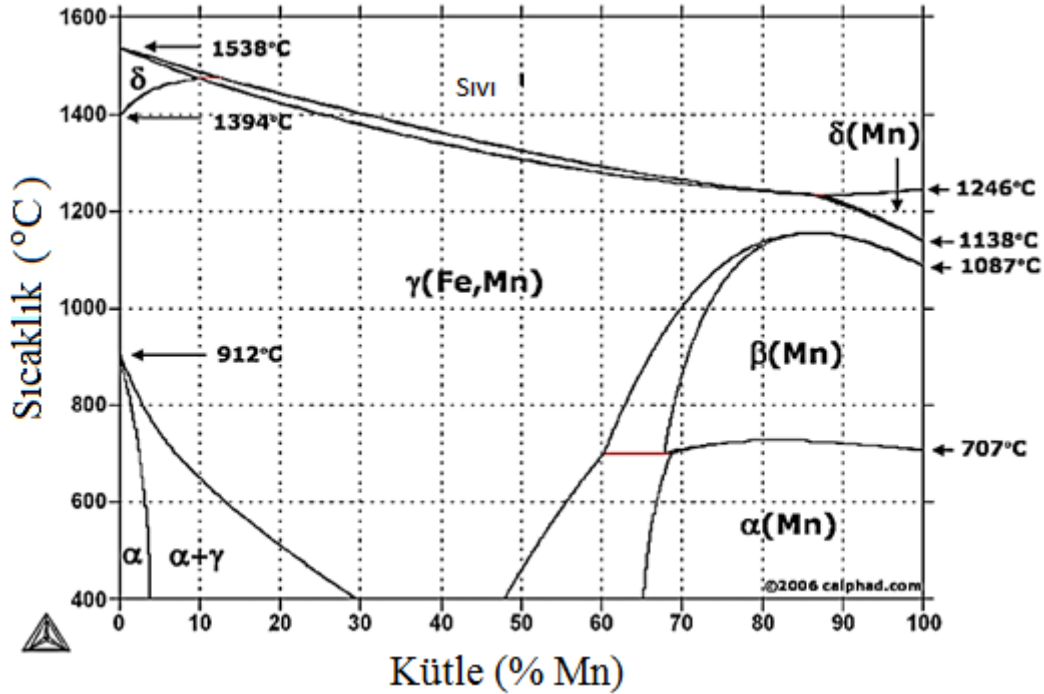
Mangan gümüş gri rengiyle demire benzeyen, sert ve çok gevrek bir metal olup, en fazla çelik yapımında deoksidasyon ve desülfürizasyon için kullanılan bir alaşım elemanıdır. Oksitlenmeye olan yüksek eğiliminden dolayı tavlama rengi çoğu zaman belirgindir. Adi karbon çeliklerinde mangan bir deoksidant ve aynı zamanda çeliklerin sıcak gevrekliğini gideren bir kükürt bağlayıcı madde olarak %0,8 değerine kadar kullanılmaktadır. Aynı zamanda, çelik ve pik dökümlerde sertlik meydana getiren (karbür oluşturu) rolü de önemlidir. Manganez çeliğe ilave edildiğinde, çeliğin tane yapısını ufaltır, manganez ferrit içerisinde çözündüğünde karbon ile birleşerek kararlı karbürler oluşturur ve çelik mukavemetini artırır.

%1,6-1,8 Mn ve %0,1-0,4 C içeren çelikler aşınmaya dayanıklı eşyaların imalinde kendilerine geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Yüksek karbon içeren (%0,5-0,79) manganezli çelikler yayların imalinde kullanılır.

Mangan α , β , γ , ve δ olmak üzere dört allotropik formda bulunur. Aşağıda allotropik formların kararlı olduğu sıcaklık aralıkları verilmiştir. Mn, demirle kimyasal olarak birleşmez. Şekil 2.13' de Fe-Mn Sisteminin faz diyagramı verilmiştir.

0°C – 727°C, arası kararlı	α -Mn
727 °C – 1100 °C, arası kararlı	β -Mn
1100 °C – 1137 °C, arası kararlı	γ -Mn
1137 °C – 1244 °C, arası kararlı	δ -Mn

Fe-Mn faz diyagramı, sıcaklığın ve Mn içeriğinin farklı bileşimlerdeki dengeyi göstermektedir. Diyagrama göre Fe ve Mn, 1 atmosfer basınçta sırasıyla 1538 °C ve 1246 °C sıcaklıklarda ergimekte-dirler. % 80 Mn olduğunda liküdüs ve solidüs eğrilerinin 1240 °C’ de çakıştığı görülür. Manganezin α -Fe ve γ -Fe içindeki çözünürlüğü sınırlıdır. Karışımın Mn içeriği %10’ a ulaştığında α -Fe’ nin γ -Fe’ e dönüştüğü görülür. %25- 40 arası Mn içeren alaşımlarda herhangi bir dönüşüm olmamaktadır.

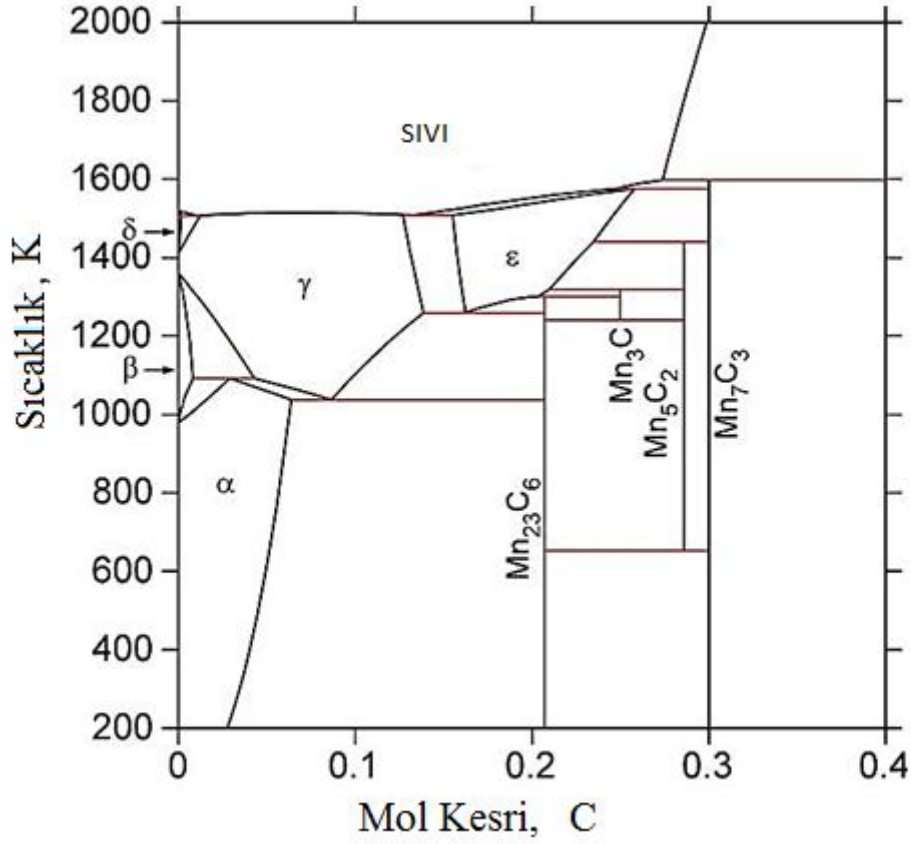


Şekil 2.13. Fe-Mn Faz Diyagramı (URL-11).

Manganez karbon ile kararlı bileşikler oluşturmak üzere birleşir. Mn_3C_4 ve Mn_3C manganez karbürleri bilinmektedir. Mn_3C ’ nin elementlerden oluşan serbest enerjisi yüksek sıcaklık sınırları için aşağıdaki denklem ile ifade edilmiştir.

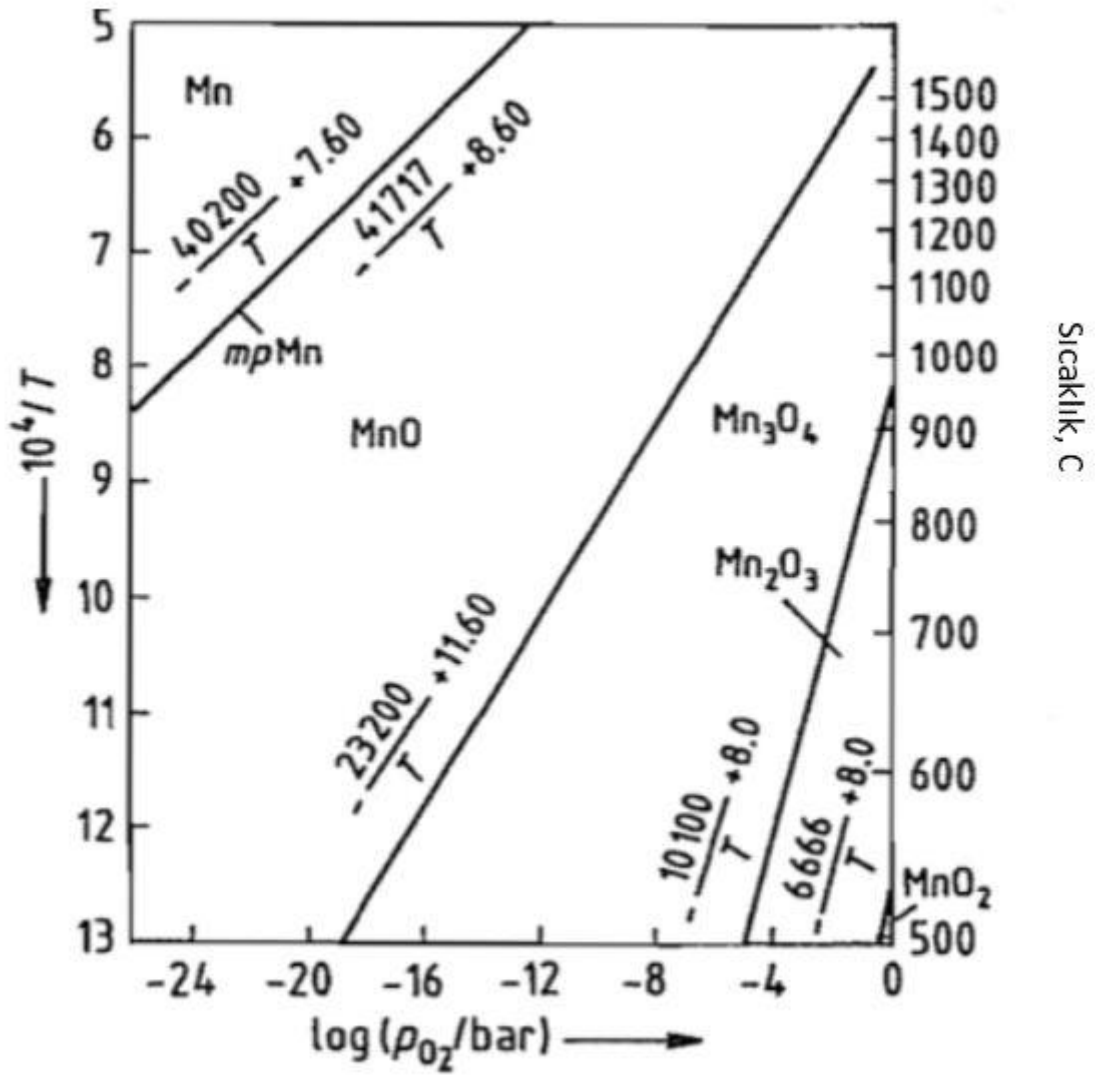
$$\Delta G = 3,870 + 3,63 T \text{ kJ/mol}$$

Karbon-Manganez alaşımları birçok katı ergiyik oluştururlar. Şekil 2.14' de Mn-C faz diyagramı görülmektedir.

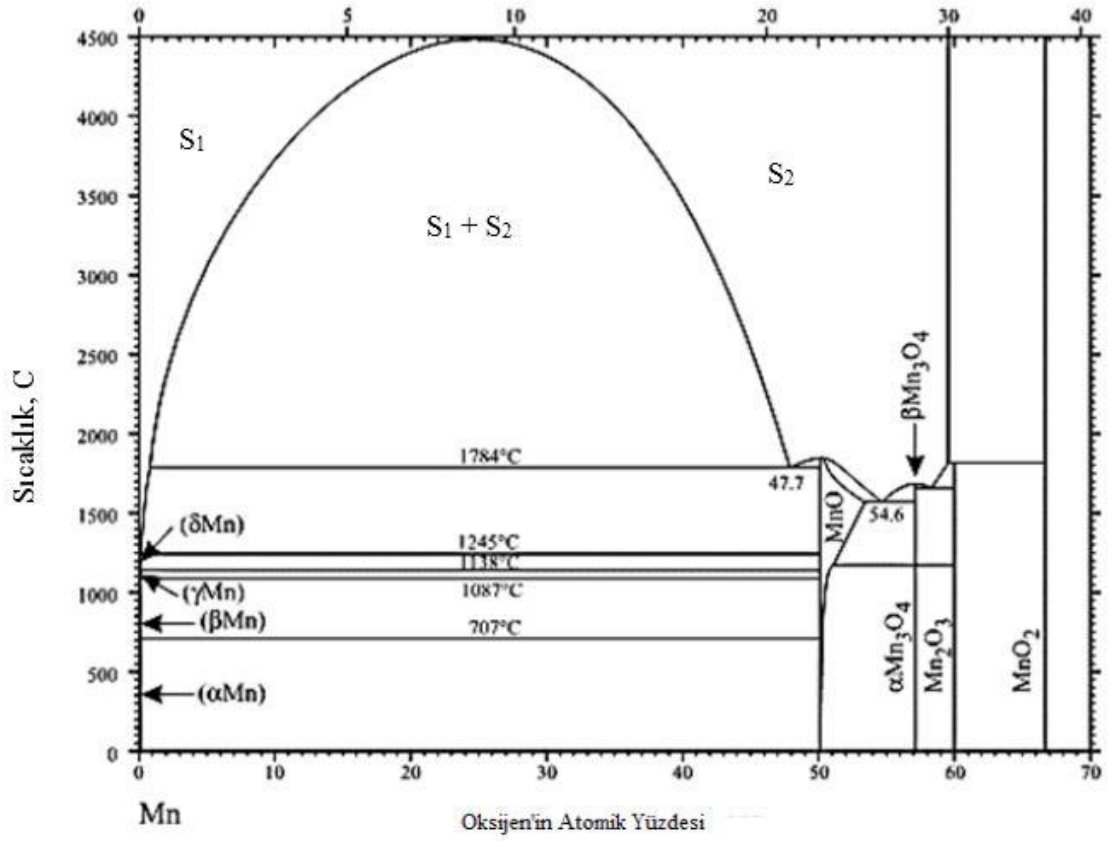


Şekil 2.14. Mn-C Faz Diyagramı (URL-12).

Manganezin silisyumla da kimyasal bileşikleri vardır. Şekil 2.15'de Mn-Si sisteminin faz diyagramı görülmektedir. Bu diyagrama göre, Mn₂Si, MnSi, Mn₂Si₃ bileşikleri mevcuttur.

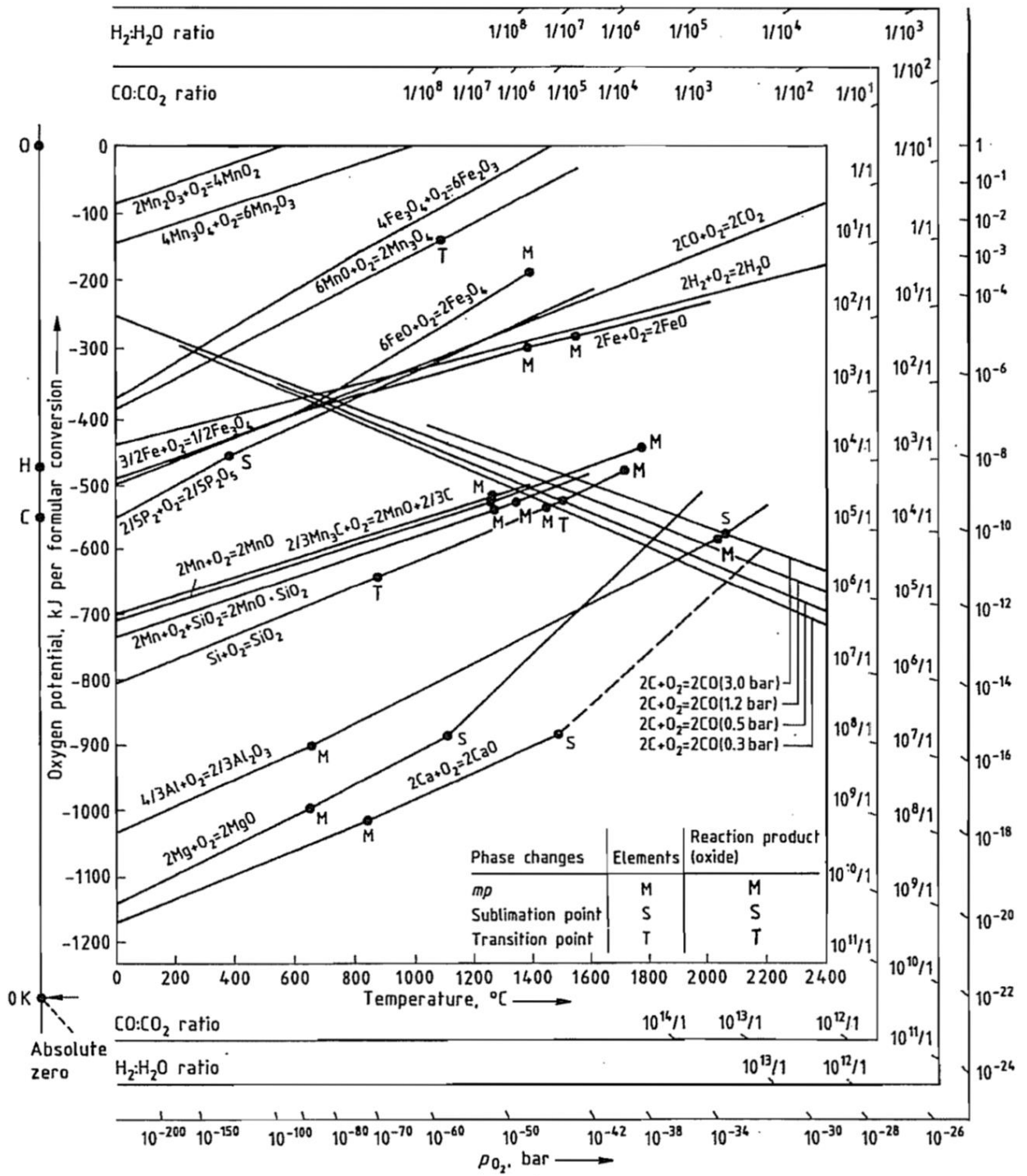


Şekil 2.16. Sıcaklıkla MnO sisteminde oksijenin kısmi basıncının varyasyonu (Dressel ve Kenworthy, 1961)



Şekil 2.17. Mn-O sistemi (URL-14)

Manganezin sıcaklık ve CO/CO₂ oranına göre gerçekleşen indirgenme durumu Şekil 2.18' da verilen Ellingham diyagramından net bir şekilde görülebilir.



Şekil 2.18. Ellingham Diyagramı (URL-10)

3. ÇAY TESİSİ ATIKLARI

Ülkemizde çay üretimi Doğu Karadeniz Bölgesi' nde 766.243 dekarlık bir alanda gerçekleştirilmektedir. Ortalama 780.000 ton üretim kapasitesiyle çay, Türkiye' de önemli tarım ürünleri arasında 6. sırada yer almaktadır.

Çay tesisi atığı, çay fabrikalarında üretimin çeşitli aşamalarında ayrılarak biriken çay çöpleri, lifler ve çay tozu karışımından oluşan odunsu bir maddedir. Ülkemizde özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde üretimi yapılan siyah çay yaprağı işleyen fabrikalarda yılda yaklaşık olarak 150 bin ton çay tesis atığı ortaya çıkmaktadır. Bu miktar, çay yapraklarının standartlara uymayan hasadı sonucu daha da artmaktadır. Oldukça büyük bir potansiyele sahip olan çay tesis atığı herhangi bir şekilde değerlendirilemediği gibi yakılması ve çürümeye terk edilerek yok edilmesi nedeniyle de çevresel problemlere sebep olmaktadır.

Çay tesis atıkları karbon, azot, potasyum bakımından zengin, fosfor bakımından ise fakirdir. Bir çalışmada çay tesis atığında karbon azot oranı C/N, 26 olarak verilmiştir. Önemli besin maddelerinden olan fosfor oranı fevkalade düşük olup yaklaşık olarak %0,18' dir. Çay tesis atığının pH' ı yaklaşık olarak 5,3 civarındadır. Çay tesis atıkları 100 °C' lik fırınlardan çıktığı için içinde mikroorganizma yoktur. Çay tesis atığı %6,6 oranında fevkalade düşük nemli bir atıktır. Çay tesis atıkları kendi ağırlığının yaklaşık olarak 2,6 katı su tutma kapasitesine sahiptir. (Öztürk, 2011).

Tarlalardan toplanan çay çeşitli üretim aşamalarından geçtikten sonra geride kalan atık, 'çay fabrikası atığı' olarak adlandırılmaktadır. Gerek fırın çıkışında gerekse tasnifin çeşitli aşamalarında kurutulmuş çaylar lif tutucularından geçirilerek lif ve çay çöplerinden ayrılırlar. Tasnif sonrası ayrılan bu lif ve çay çöpleri ise çay fabrikası atığının önemli bir kısmını oluşturmaktadır (URL-9).

Tasnif işlemi sonucunda meydana çıkan çöpsel artıklar bir veya iki kez tekrar değerlendirilmeye çalışılmakta, neticede lifsel ve çöpsel atıklar oluşmaktadır. Atık miktarı çay ürününün fiziki durumuna, işletme tekniği ve teknolojisine bağlı olarak değişmekle birlikte, imal edilen kuru çayın % 7'sine ve bazen de % 15'ine kadar çıkabilmektedir (URL-9).

Çay fabrikalarında oluşan çay tesis atıkları takriben %93,4 oranında kuru atıklardır. Çay tesis atığının yakıt olarak kullanılması için nem değerinin düşük olması ve

mikroorganizma içermemesi çok önemlidir. Çay tesis atığı kükürt ve diğer zararlı kirleticileri içermediğinden dolayı yanma sonucu hava kirliliği yapmaz (Öztürk, 2011).

Daha önceden yapılan çalışmalarda çay tesis atığının %48 karbon, %41 oksijen, %5 hidrojen, %3 azot, %3 kül içerdiği tespit edilmiştir.

Denenmiş değerlendirme alanları olarak:

- Yonga levha üretimi,
- Doğal gübre,
- Biokütle enerji,
- Briketleme işlemi ile katı yakıt eldesi sayılabilir.

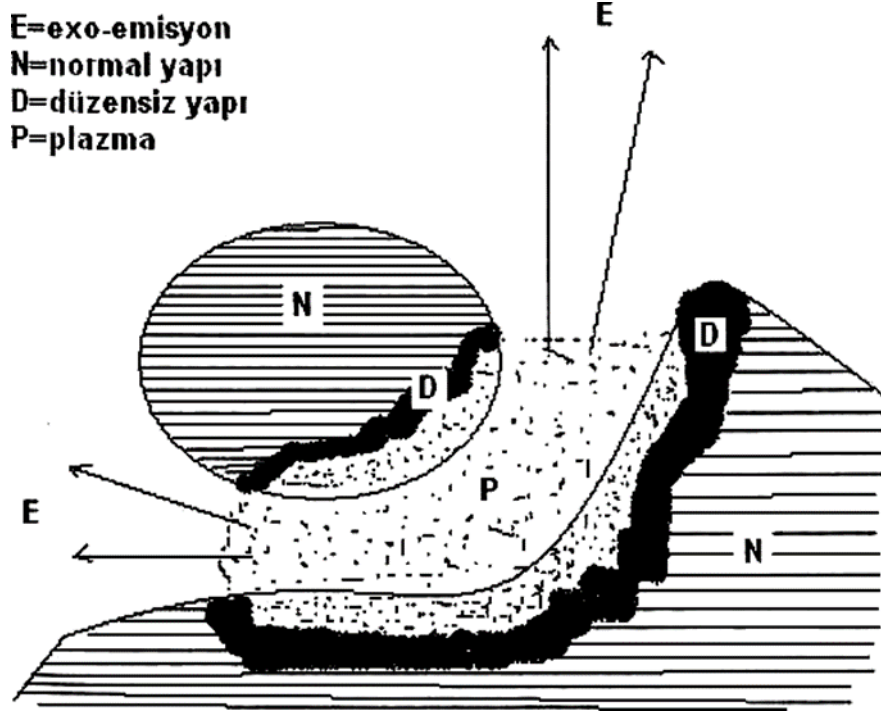
4. MEKANİK AKTİVASYON

Kimyanın bir dalı olan Mekanokimya, mekanik enerji etkisi ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini inceler. Heinicke tarafından 1984 yılında yapılan bu genel tanım günümüzde yaygın olarak kabul görmektedir.

Mekanokimyasal tepkitme, mekanokimyasal liçing ve mekanik alaşımlama gibi mekanik aktivasyon da mekanokimyanın farklı uygulamalarından biridir. Mekanokimyasal süreçler, fonksiyonel seramiklerin sentezi, minerallerin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonu, tungsten karbür gibi alaşımların veya bazı ilaçların sentezlenmesi, ZnS ya da TiO₂ gibi nano-boyutlu katalizörlerin üretimi, özel bazı organik maddelerin sentezi gibi küçük ölçekli ve pahalı teknolojilerin kullanıldığı süreçlerin verimliliğini artırmak üzere uzun yıllardan beri uygulanmaktadır.

Mekanokimyada ilk model Thissen tarafından Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Şekil 4.1' de şematik olarak gösterilen bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların yayılmasıyla karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır. Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 °C' nin üzerine çıkabilmektedir.

Thissen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur (Göktaş, 2013; Uçar, 2010).



Şekil 4.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli (Göktaş, 2013; Alp vd., 2008).

Mekanokimya terimi; Ostwald tarafından 1887 yılında öne sürüldüğü mekanokimyanın, termokimya ve elektrokimya gibi kimyanın bir dalı olduğu, mekanik aktivasyon terimi ise 1952 yılında Smekal tarafından; değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmış olduğu literatürde bahsedilmektedir (Göktaş, 2013; Alp vd., 2008).

Böylece, aşırı şartlar altında öğütülmüş mineral, elden geçirileceği metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum sürecin hızını artıracaktır. Mekanik enerji etkisi altında kalmış minerallerin davranışı üç durumla açıklanmaktadır:

- Yapısal düzensizlik,
- Yapısal rahatlama,
- Yapısal hareketlilik.

Gerçek koşullar altında, bir mineralin reaktifliğini bu üç etkenin hepsi de kendiliğinden etkilemektedir (Göktaş, 2013; Alp vd., 2008).

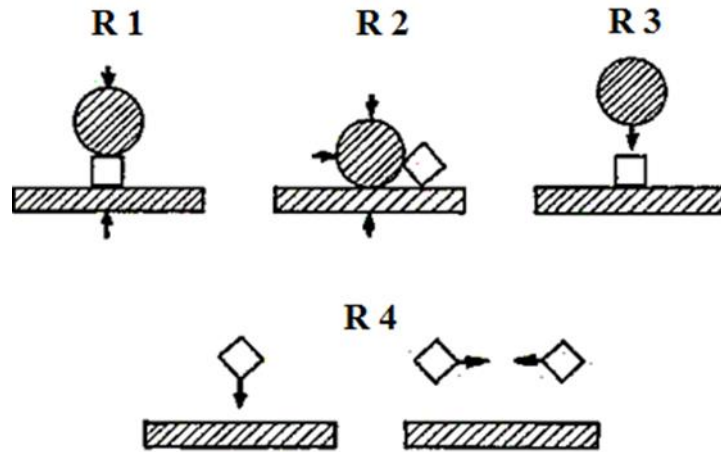
Juhász ise, mekanik aktivasyon sırasında gerçekleşen değişimlerin kaynağının, birincil ve ikincil olarak iki kısma ayrılması gerektiğinden bahsetmiş, birincil süreçlerin (iç ve yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması, mineralin kohezyon enerjisinin azalması gibi) genellikle mineralin reaktifliğini artırdığını, ikincil süreçlerin (aglomerasyon, yüze soğurum yeniden kristallenme gibi) ise aktivasyon öğütmesi sırasında

kendiliğinden oluştuğunu, hatta öğütme tamamlandıktan sonra bile ortaya çıkabileceğini belirtmiştir (Juhasz, 1974).

Mekanik aktivasyon, kavurma ya da liçing gibi temel bir metalurjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki durum değişimleri sırasındaki reaktifliğini artırmak amacıyla uygulanan bir ön-işlem olup mekanik enerjinin yoğun biçimde aktarılabilirdiği yüksek enerjili öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilmektedir. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur.

Mekanik aktivasyonun mineral üzerindeki birincil etkisi ufalanmadır. Mekanik aktivasyon sırasında, öğütmeye mineralin tane boyu küçülürken, mekanik enerji yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısında dislokasyonlar oluşur. Böylece, daha önce hiçbir etkiye maruz kalmamış taze, temiz yüzeyler ve bunun sonucunda yarı-kararlı türler oluşur. Cevherler üzerine uygulandığında aşırı ince öğütmenin üç farklı mekanizmasından bahsetmek mümkündür. Bunlar, (1) Serbestleşme etkisi (2) Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılması ve (3) Mekanik aktivasyon (Göktaş, 2013; Alp vd., 2008; Welham, 2002).

Mekanik aktivasyon işlemi için çeşitli değirmenler kullanılır. Değirmenlerde gerçekleştirilen aktivasyon işleminde temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır. Bunlar Şekil 4.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-Sıkıştırma, R2-Kesme, R3-Çarpma, R4-Çarpışma (Göktaş, 2013; Uçar, 2010).

4.1. Öğütme Süreçlerini Etkileyen Faktörler

Mekanik aktivasyon amacıyla farklı ve değişik çalışma rejimlerine sahip yoğun-enerji aktarmalı değirmenler kullanılmaktadır. Ayrıca, öğütme süreçlerini etkileyen faktörler ve değirmenlerdeki çalışma değişkenlerinden başlıcaları aşağıda sıralanmaktadır:

- Öğütücü türü,
- Öğütme ortamı çeşidi (bilye, çubuk ya da diğer şekiller),
- Öğütme ortamı malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, alumina, porselen vb),
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, indirgeyici gaz, vb),
- Öğütme biçimi (yaş, kuru),
- Bilye/mineral ağırlık oranı,
- Bilye/mineral boy oranı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Öğütücü hızı,
- Öğütme süresi.

Mekaniksel öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan en önemli problemlerden biri, alaşımı oluşturacak elementel tozların, işlem sırasında hazneye (hücreye) veya bilyelere yapışmasıdır. Bu problem nedeniyle, öğütme işlemi sona erdikten sonra kullanıma (incelemeye) hazır durumdaki elementel tozların miktarı önemli ölçüde azalmakla ve hatta bazı durumlarda hiç kalmamaktadır. Bu problem, işlem sırasında hazneye elementel tozlarla birlikte “işlem kontrol elemanı” olarak da adlandırılan bazı kimyasalların eklenmesi ile kısmen de olsa çözülmüştür.

İşlem kontrol elemanları öğütme işlemi esnasında toz parçacıkların yüzeyine tutunarak parçacıkla arasındaki soğuk kaynamayı en aza indirir ve tozların bir araya gelerek topaklaşmasını önlerler. Metal parçacıkların yüzeyinde emilen bu kimyasallar katı malzemenin yüzey gerilimini düşürerek kaynaklanmayı önler (Uçar, 2010).

İşlem kontrol elemanlarının en önemlileri; stearik asit, hekzan, metanol ve etanoldür. Bu kimyasal bileşiklerin çoğu öğütme işlemi esnasında çözünerek kullanılan toz ile etkileşir ve bileşik oluşturur. Bu maddeler, toz parçacıkları içine karbon ve oksijen olarak girerek alaşım içerisinde homojen dağılmış olan karbür ve oksitleri meydana getirirler. Bu kimyasal bileşikler alaşım sistemi için çok zararlı değildir. Üstelik bu

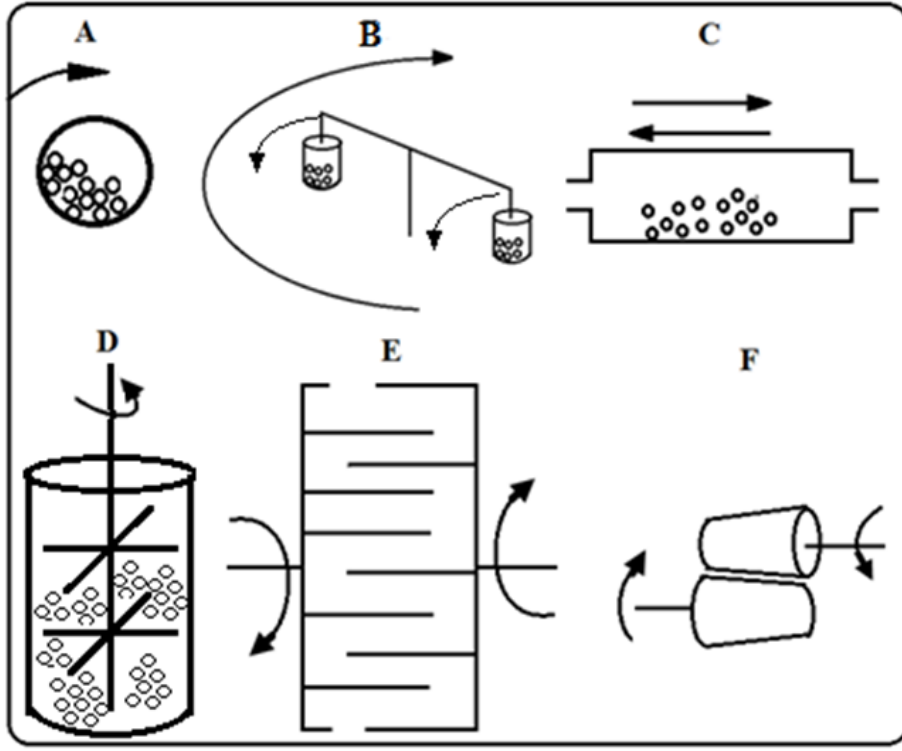
elemanlar, malzemenin mukavemetini arttırarak yüksek sertliğin oluşmasına yardımcı olabilirler (Lee ve Koch, 1987).

4.1.1. Öğütücü Tipi

Mekaniksel öğütme işlemi için çok sayıda değişik öğütücü tipleri vardır. Bu öğütücülerin kapasiteleri, öğütme hızları ve işlem kontrol kabiliyetleri; numunenin safsızlığını en aza indirme ölçüsü ve öğütme sıcaklığıyla değişen farklılıkları vardır. Metal türüne, miktarına ve istenen en son bileşimine bağlı olarak uygun bir öğütücü seçilebilir (Balâz, 2008).

Öğütücü olarak tasarlanan yoğun-enerji aktarmalı değirmenlerin mekanokimyasal süreçlerin uygulanmasında kullanılmasıyla, minerallerin mekanik aktivasyonu artık daha fazla incelenmeye başlanmıştır. Yoğun-enerji aktarmalı bir değirmende mekanik aktivasyon katıda bir stres bölgesi oluşturur. Stres gevşemesi: (1) Isı boşalması, (2) taneciklerin kırılma çatlaklarının bir sonucu olarak yüzey alanında artış, (3) çeşitli yapısal kusurlar ve (4) katıda kimyasal tepkimenin tetiklenmesi şeklinde kendini gösterir. Tüm gevşeme yolları, öğütülmekte olan mineralin reaktifliğinde değişime yol açar.

Mekanik aktivasyon işlemi için kullanılan değirmenler; (1) Vibrokinetik enerji değirmeni, (2) Gezegenel hareketli değirmenler, (3) Santrifüj değirmenler, (4) Eksantrik titreşimli değirmenler, (5) Karıştırılmalı bilyeli değirmenler ve (6) Jet değirmenlerdir (Padden ve Reed, 1993; (Gock vd., 1998; Gock vd., 2001; Mio vd., 2002; Fokina vd., 2004; Mio vd., 2004; Palaniandy vd., 2008). Bu değirmenlerden endüstriyel olarak kullanılanları Şekil 4.3.'de yer almaktadır.



Şekil 4.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyeli değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırma bilyeli değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen

4.1.2. Öğütme Haznesi

Mekaniksel öğütme işleminde kullanılacak olan haznenin yapıldığı malzeme önemlidir. Çünkü öğütücü bilyelerin haznenin iç duvarlarına çarpmasıyla buradan kopan malzeme metal tozun içerisine karışabilir. Bu da tozun safsızlığını değiştirir ve üretilecek alaşımın kimyasal bileşimini değiştirebilir. Öğütme haznesi malzemesi için genellikle sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korundum kullanılmaktadır (Balâz, 2008).

4.1.3. Öğütücü Malzeme

En çok kullanılan öğütücü bilyelerin yapı malzemesi; sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korundumdur. Bilyelerin yoğunluğu, tozların üzerinde yeterli çarpma gücü oluşturabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Metal parçacıkların fazla kirlenmesini önlemek amacıyla öğütme haznesi ile öğütme elemanının (bilye) aynı malzemelerden yapılmış olması gerekir. Öğütme

elemanının boyutunun da öğütme verimi üzerinde etkisi vardır. Genellikle öğütme elemanının boyutunun büyük ve yoğunluğunun yüksek olması istenir. Çünkü bilyelerin artan ağırlığı parçacıklara daha fazla vurma enerjisi aktarır (Suryanarayana, 2001). Fakat aşırı büyük bilyeler partikül boyutunun küçülmesini engelleyebilir. Bilyelerin seçiminde ve kullanımında, yüzey kaplama, farklı boyutlarda bilyeler kullanma gibi çok farklı yollar izlenir.

4.1.4. Öğütme Hızı

Mekaniksel öğütme işleminde öğütücü hazneler ne kadar hızlı hareket ederse, metal parçacıklara aktarılan enerji o kadar fazla olur. Ancak, öğütücünün tipine bağlı olarak uygulanabilecek maksimum hız için belirli sınırlamalar vardır. Örneğin, geleneksel bilyeli öğütücülerde artan dönme hızına bağlı olarak bilyelerin hareket hızları da artacaktır. Kritik bir hız değerinin üzerinde, bilyeler haznenin iç duvarlarında hareket ederler. Böylece, bilyeler haznenin tabanına düşmezler (Uçar, 2010). Dolayısıyla hız, bu kritik değerin hemen altında olmalıdır ki bilyeler, maksimum yükseklikten düşerek maksimum çarpışma enerjisini oluşturabilsinler. Maksimum hız değeri için bir diğer sınırlama da, yüksek hızlarda haznenin sıcaklığı yüksek değerlere ulaşabilir. Bazı durumlarda, örneğin metal tozlardaki homojenleştirmeyi arttırması ve aktivasyon işlemini hızlandırması açısından bir avantaj olabilir. Fakat bazı durumlarda da sıcaklıktaki bu artış, dönüşüm işlemini hızlandırır ve aşırı doymuş katı çözeltilerin veya öğütme sırasında oluşan yarı-kararlı fazların ayrışmasına neden olabilir (Uçar, 2010). Ayrıca meydana gelen yüksek sıcaklık, tozları kirletebilir ve öğütücü hazne yüzeyine yapışmasını sağlayabilir. Farklı öğütücü tiplerinde meydana gelen sıcaklıklar birbirlerinden farklıdır.

4.1.5. Öğütme Süresi

Mekaniksel öğütme işleminde en önemli parametre öğütme süresidir. Metal parçacıklarındaki kırılma ve kaynaklaşma kararlı hale gelene kadar öğütme süresi çok dikkatli seçilmelidir. Bu doğrultuda, uygun olan öğütme süresi; kullanılan öğütücü tipine, öğütme hızına, bilye-partikül oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Yukarıdaki parametrelerin her bir kombinasyonu için ve her bir partikül sistemine özgü olarak, öğütme süresine karar verilmelidir. Fakat metal parçacıklar istenenden daha uzun sürelerde öğütülürse, bazı istenmeyen faz biçimlerinin oluşacağı ve partiküllerdeki safsızlık

seviyesinin artacağı bilinmelidir (Suryanarayana, 1995). Bu yüzden partiküller sadece belirlenen sürelerle kadar öğütülmelidir.

4.1.6. Bilye-Partikül Oranı

Bilye-partikül oranı, bilye ağırlığının metal partikül ağırlığına olan oranıdır. Bu oran, bir çok araştırmacı tarafından 1:1 (Benjamin, 1990) gibi küçük bir değerden, 220:1 (Varga ve Beke, 1996) gibi yüksek bir değere kadar kullanılmıştır. Genellikle, SPEX öğütücü gibi küçük kapasiteli bir öğütücüde bilye-partikül oranı 10:1 dir. Fakat öğütme atritör gibi büyük kapasiteli bir öğütücüde yapıldığında 50:1 veya 100:1 gibi yüksek bilye-partikül oranı kullanılabilir.

Bilye-partikül oranı, üretilmek istenen alaşımdaki gerekli fazı elde etmek için gereken süre üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Bilye-partikül oranı ne kadar yüksek olursa istenen alaşımı elde etmek için gereken sürede o kadar kısa olur (Forrester ve Schaffer, 1995). Örneğin SPEX öğütücüde Ti-%3Al kompozisyonlu bir amorf faz, bilye-partikül oranı 10:1 olduğunda 7 saat, 50:1 olduğunda 2 saat ve 100:1 olduğunda 1 saat öğütme sonucunda elde edilebilmektedir (Suryanarayana vd., 1992).

Yüksek bilye-partikül oranında bilyelerin ağırlık oranı artacağından birim zamandaki çarpışmalarının sayısı da artar ve böylece metal partikül parçacıklarına daha fazla enerji aktarılır ve alaşımlama işlemi daha hızlı gerçekleşir (Suryanarayana vd., 1999).

4.1.7. Öğütme Haznesinin Doluluk Oranı

Bilyeler tarafından metal parçacıklara etkiyen çarpma kuvvetinin oluşması için hazne içerisinde yeterli bir boşluğa ihtiyaç vardır. Bu yüzden öğütme haznesinin partikül ve bilyelerle doldurulma miktarı önemlidir. Bilye ve partikül miktarı ne kadar azsa üretilen alaşım miktarı da o oranda az olacaktır. Eğer bilye ve partikül miktarı çok fazla ise bu sefer üretim hızı çok yavaşlar. Bilyelerin hazne içerisinde dolaşması için yeterli alan olmayacak ve bu yüzden de tozlara etkiyen çarpma kuvveti düşük olacaktır. Bu nedenle, genelde haznenin %50'si boş bırakılır (Suryanarayana, 2001).

4.1.8. Öğütme atmosferi

Mekaniksel öğütme işleminde öğütme süresince kullanılan atmosferin en önemli etkisi, alaşım üretiminde kullanılan tozların kirlenmemesi veya oksitlenmemesi üzerinedir. Bu yüzden öğütme haznesinin; ya havası boşaltılarak vakumlu ortam sağlanmalı ya da argon, helyum gibi başka maddelerle etkileşmeyen (reaksiyona girmeyen) inert bir gazla kontrol altında tutulmalıdır. Yüksek saflıktaki argon veya helyum, elementel tozların kirlenmesini ve oksitlenmesini engellemek için kullanılan en yaygın atmosfer ortamıdır. Azot atmosferi kullanılarak tozlardaki oksidasyonun önlenmesi ya da en aza indirilebilmesi mümkün olsa da, azda olsa elementel tozları ile reaksiyona girmesi ve tozların yapısını bozmasından dolayı genellikle kullanılmaz.

Öğütme işleminde kullanılacak olan elementel toz kompozisyonunda reaktif malzemeler varsa, öğütme işlemi başlamadan önce atmosfer kontrollü kap (glove-box) içerisinde numuneler hazırlanıp öğütücü haznelere yerleştirilmeli ya da öğütme işlemi tamamen havası boşaltılmış atmosfer kontrollü kaplar içerisinde gerçekleştirilmelidir (Suryanarayana, 2001).

4.1.9. Öğütme Sıcaklığı

Öğütme sıcaklığı, üretilmek istenen alaşımın mikro yapısını etkileyen diğer önemli bir parametredir. Çünkü sıcaklık değişimi üretilen alaşımda meydana gelen intermetalik, nanoyapı veya amorf fazların oluşumunu etkiler.

Mekaniksel öğütmede metal parçacıkların öğütülmesi esnasında yüksek difüzyon hızıyla beraber ortaya çıkan sıcaklık artışı fazla ise oluşan alaşımın yeniden kristalize olmasına neden olur ve kararlı intermetalik fazlar oluşur. Sıcaklıktaki artış az ise yeniden kristallenme söz konusu olmayacağından amorf veya nanokristal yapıların oluşumu mümkündür. Metal parçacıklarındaki bu sıcaklık artışının başlıca iki sebebi vardır. Bunlardan biri, bilyelerin hareketinden dolayı oluşan kinetik enerji diğeri ise öğütme esnasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardır. Ayrıca bunlara ek olarak öğütme haznesinin yapıldığı malzemenin de sıcaklık artışına sebep olacağını söylemek mümkündür (Suryanarayana, 2001). Bu sorun cihaz belirli bir süre çalıştırılıp belirli bir süre dinlenmeye bırakılarak azaltılabilmektedir.

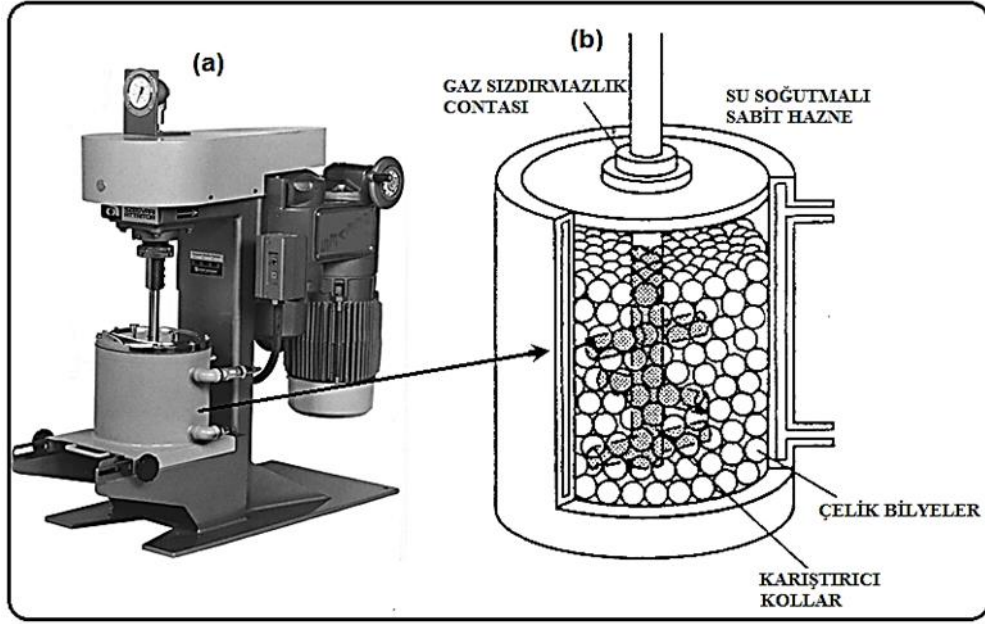
Katı hal dönüşüm sıcaklığını ve sulu tepkime sıcaklığını düşürmesi, çözünürlük miktarında ve hızında artış sağlaması ve suda çözünürlüğü fazla bileşiklerin

hazırlanmasına elverişli olması, mekanik aktivasyonun sağladığı üstünlüklerden bazılarıdır. Minerallerin mekanik aktivasyonu, yapısal düzensizlikler sağlayarak reaksiyon kinetiği üzerinde pozitif etkiler yapmaktadır. Yüksek enerjili öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyon, normalde daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonların oda sıcaklığında bile gerçekleşmesini sağlayabilmektedir (Suryanarayana, 2001). Bu nedenle, mekanik aktivasyonun uygulandığı tesislerde, tepkimelerin artık daha kısa sürelerde gerçekleştiği, daha basit ve daha ucuz fırınlar kullanılmaktadır. Mevcut tesiste yapılan tek değişiklik, reaktör ya da fırından önce bir yoğun enerji aktarmalı değirmen yerleştirilmesinden ibarettir. İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Mekanik aktivasyon işlemi için kullanılan başlangıç malzeme boyutları için literatürde 1-200 μm ölçülerinde olması gerektiği belirtilmektedir. Bununla birlikte öğütme bilyesinin ölçülerinden küçük olması şartıyla, parçacık toz boyutu çok önemli değildir. Çünkü parçacık toz boyutu zamanla üstel olarak azalacak ve sadece birkaç dakika öğütmeden sonra birkaç mikron boyutuna düşecektir (Demir, 2014; Suryanarayana, 2001; Padden ve Reed, 1993).

Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş mangan oksit cevherinden karbonize çay tesis atıkları kullanılarak ferromangan üretiminin araştırılması konulu bu çalışmada atritör değirmeni kullanılmıştır.

Bu değirmen, içerisine küçük bilyelerle yarısına kadar doldurulan bir hazne (kap, tank) ve kendi eksenini etrafında dönebilen seri bir karıştırıcının bulunduğu bir cihazdır. Hem dikey hem de yatay çalışabilen türleri mevcuttur. Güçlü bir motor sayesinde karıştırıcı kollar döndükçe bilyeler, metal parçacıklara ve öğütme haznesinin iç duvarlarına çarparak öğütme işlemi gerçekleşir (Şekil 4.4 (a) ve (b), Şekil 4.5.). Ayrıca, haznede meydana gelen alaşımlanma sırasında oksitlenmeye karşı atmosfer kontrolü sağlanabilir. Aynı zamanda, hazne etrafında dolaşan soğutma sıvısı yardımıyla da işlem sırasında sıcaklığın kontrolü sağlanabilir. Kolların dönme hızı arttıkça öğütme hızı da artar ve metal parçacık boyutlarının küçülmesini sağlar. Karıştırmalı bilyeli değirmende bir kerede çok miktarda (yaklaşık 0,1 kg' dan 40 kg'a kadar) malzeme öğütülebilir. Bu öğütücülerde, bilyenin hızı diğer öğütücülere göre daha düşüktür ve dolayısıyla bilyelerin çarpma enerjisi de düşüktür. Öğütme hazneleri; paslanmaz çelik, alümina, silisyum nitrür, silisyum karbür vb. malzemeden yapılmaktadır. Ticari ve deneysel kullanım amaçlı, farklı tasarım ve türde atritör tipleri piyasada mevcuttur (Benjamin, 1970; Klimpel, 1997).



Şekil 4.4. (a) Laboratuar tipi dikey çalışan atritör değirmeni, (b) Değirmenin şematik gösterimi
(Suryanarayana, 2001).



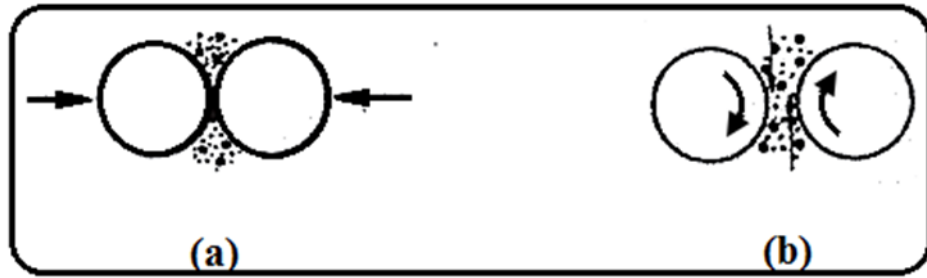
Şekil 4.5. Mekanik aktivasyonda kullanılan yatay atritör (Alp vd., 2008).

Toz büyüklüğünün miktarı atritör değirmenlerde öğütme zamanına bağlıdır. Mekanik aktivasyon işleminde kullanılan atritörlerin tipik özellikleri ise şunlardır:

- Farklı devir sayıları için hız değiştirme sürücüsü,
- Takometre devir sayısı,

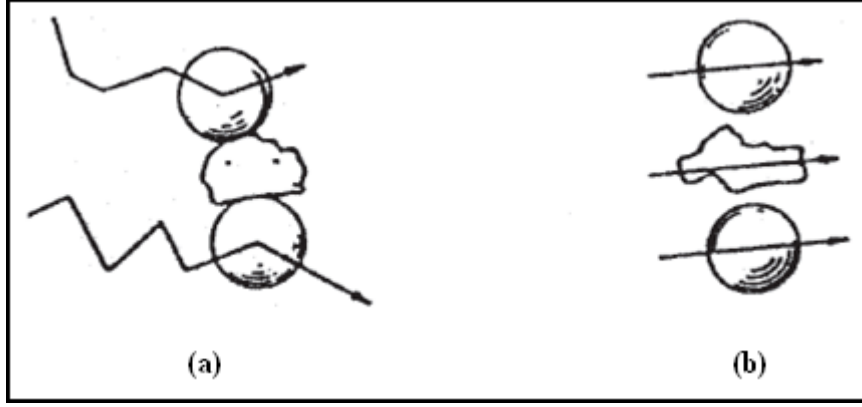
- Kolay değiştirilebilir tank ve tanka uygun kollar,
- Tank yüksekliğini ayarlama mekanizması,
- Öğütülen malzemenin hızlı boşaltılma sistemi,
- Soğutma tankı,
- Su bağlantısını kesme tertibatı,
- Gaz giriş-çıkış tertibatı.

Atritör değirmeni ile mekanik alaşımlama işlemi; uygun bir toz şarjı (element veya ön alaşımlanmış) uygun öğütücü bilyelerle birlikte yüksek enerjili değirmene yerleştirilir ve toz şarjı döner bir merkezi şaft kolu ile aşındırılır. Darbe ve kesme kuvvetlerinin tane boyutu azaltma ve tank duvarları üzerine küçük bir etki ile beraber homojen bir tane dağılımı yapar. Etkili bir ince öğütme için, hem darbe etkisi hem de kesme kuvveti bir arada olmalıdır. Atritörde ğtme bilyelerin rastgele hareketleri nedeniyle değişik yörüngelere sığırlar, bu yüzden birbirine yakın tozlara kesme kuvveti uygulanır ve bilyelerin çarpmasıyla bu darbe etkisi oluşur (Balaz ve Ebert, 1991). Bu darbe ve kesme kuvvetlerinin etkisi şekil 4.6' da gösterilmiştir.



şekil 4.6. Atritör değirmeninde öğütme esnasında oluşan hareketler, (a) darbe, (b) kesme

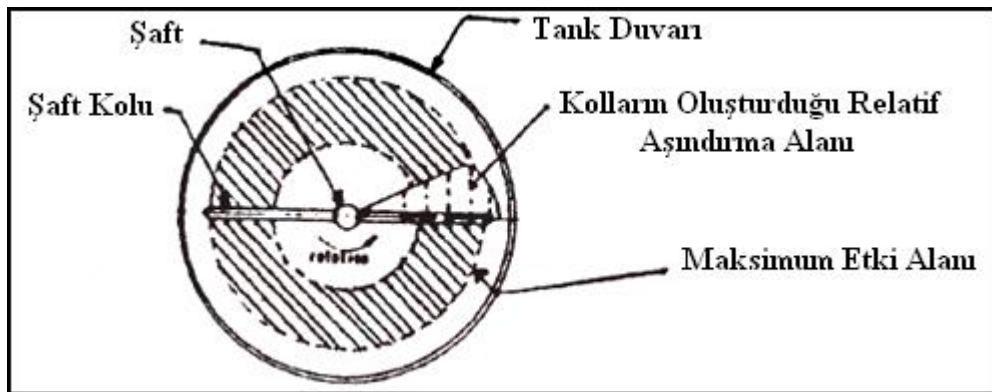
Atritörde mevcut olan aşındırıcı kollar vasıtası ile öğütücü bilyelerin düzensiz hareketi sayesinde darbe etkileri oluşur. Kesme etkisi, gelişigüzel hareket eden bilyelerin farklı dönme hareketlerine yayılmasıyla oluşur. Atritrn etkili olmasının sebebi ise birkaç yatay kola sahip merkezi döner bir kol sayesinde öğütücü bilyelerle toz şarjının beraber hareketinin bozulması ve böylece tank hacmi boyunca düzensiz hareketlerin ve çarpışmaların artmasından kaynaklanmaktadır (şekil 4.7).



Şekil 4.7. Atritörde toz şarjı ile bilyelerin hareketi, (a) düzensiz hareket, (b) grup hareketi

Atritör değirmenini, titreşimli veya yatay bilyeli değirmenden ayıran en önemli özellik mekanik aktivasyon işleminin şaft kolu yardımı ile gerçekleştirilmesidir. Bu sayede, bilye-toz-bilye veya bilye-toz-şaft kolu ile çarpışan tanecikler daha kısa sürede ve daha etkili bir şekilde mekanik aktivasyona uğramış olurlar. Bu şekilde de atritör diğer değirmenlere nazaran giren enerji bilye şarjına ilave olarak kabın hareketi için kullanılmadığından daha az enerji ile öğütme işlemi yapılır (Welham, 2002).

Atritörde aşındırıcı kuvvetlerin dağılımı, tank etrafında sabit bir hareket kuvveti ile sonuçlanır. Bilye aşındırmasının en çok olduğu alan Şekil 4.8' de gösterilen merkezi şaftın 2/3'ü kadar yer kaplayan alandır. Aşınmanın tank duvarında yer almaması tank duvarında çok az aşınmaya neden olur. Bu yüzden tank duvarının kalın yapılması gibi fazladan maliyete gerek yoktur, bu nedenle daha uzun kullanım ömrüne sahip olmakla beraber ısı transferi ve ısı kontrolü de sağlamaktadır. Atritörde kullanılan kollar paslanmaz çelik, teflon kaplama, alümina, seramik, silika nitrür ve zirkonyum oksit gibi malzemelerden farklı boyutlarda yapılmaktadır (Pourghahramani ve Forssberg, 2007).



Şekil 4.8. Atritörde aktivasyon esnasında meydana gelen en büyük aşınma alanı

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Karaman yöresinden temin edilen demirli mangan cevheri, Elazığ-Keban yöresinden temin edilen manyetit cevheri ve Karadeniz bölgesinde bulunan ÇAYKUR tesislerinden temin edilen çay tesis atıkları kullanılmıştır. Cevher yatağından numune alma kurallarına uygun olarak alınan 100 kg örnek, bir çeneli ve diskli kırıcıda kırılarak -1 mm boyutuna getirilmiş, konileme-dörtleme yöntemiyle azaltılmış ve deneylerde kullanılmak üzere 10 kg numune alınmıştır.

Azaltılan numune, çubuklu değirmende 2 saat öğütme işlemine tabi tutulmuştur. - 125 µm boyutundaki cevher 6 saat 105 °C' de etüvde kurutulduktan sonra, sızdırmaz kapaklı kavanozlarda saklanmıştır. Bu cevherin MTA'da XRF ile yapılan yarı kantitatif kimyasal analizi sonuçları Tablo 5.1.'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Karaman bölgesi mangan cevherinin analizi

Bileşen	%
MnO ₂	49.7300
Fe ₂ O ₃	1.7957
SiO ₂	40.7670
CaO	1.2930
Al ₂ O ₃	2.7269
MgO	0.4762
BaO	1.1668

ÇAYKUR'dan temin edilen çay tesis atıkları 105 °C' de 1 saat kurutulmuş ve ardından karbonizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemleri farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yapılmış, en uygun sabit karbon oranı 400 °C' de 2 saat

işlem gören numunede elde edilmiş, bundan sonraki karbonizasyon deneyleri bahsi geçen sıcaklık ve sürede yapılmıştır.

ÇAYKUR’ dan temin edilen çay tesis atıklarının karbonizasyondan sonra Elazığ-Ferrokrom tesislerinde yapılan karbon, kükürt ve kalori değerini gösterir analizi ise Tablo 5.2’ de verilmektedir.

Daha önceden yapılan çalışmalarda çay tesis atığının %48 karbon, %41 oksijen, %5 hidrojen, %3 azot, %3 kül içerdiği belirtilmiştir.

Tablo 5.2. Karbonize edilmiş çay tesis atıkları analizi

Bileşen	%
C	70,63
S	0,32
Kalori	7293 kal/gr

Elazığ-Keban yöresinden temin edilen ve analizi Tablo 5.3’ de verilen manyetit cevherine mangan cevherine uygulanan işlemler tekrarlandı. Elazığ-Keban yolu üzerinde 20. km’de bulunan LUDİHUN şirketine ait manyetit ocağından numune alma kurallarına göre alınan manyetit cevheri çeneli ve diskli kırıcıda kırıldıktan sonra bilyeli-çubuklu değirmende öğütüldü. Öğütülmüş malzeme -125 µm boyutuna elendi. 105 °C sıcaklıkta 6 saat kurutma işleminin ardından deneylerde kullanılmak üzere sızdırmaz kapaklı kavanozlarda saklandı.

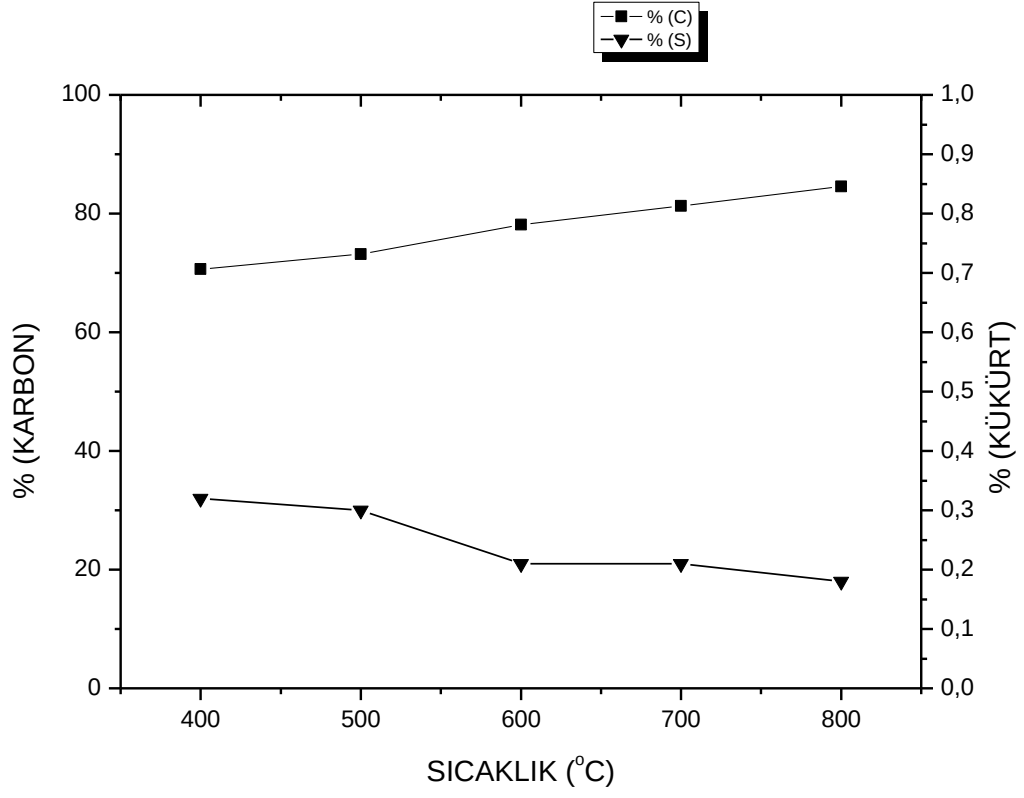
Tablo 5.3. Elazığ-Keban yöresi manyetit cevheri analizi

Bileşen	%
Fe	64.27
SiO ₂	6.65
Mn	0.08
CaO	1.15
Al ₂ O ₃	0.22
MgO	0.20

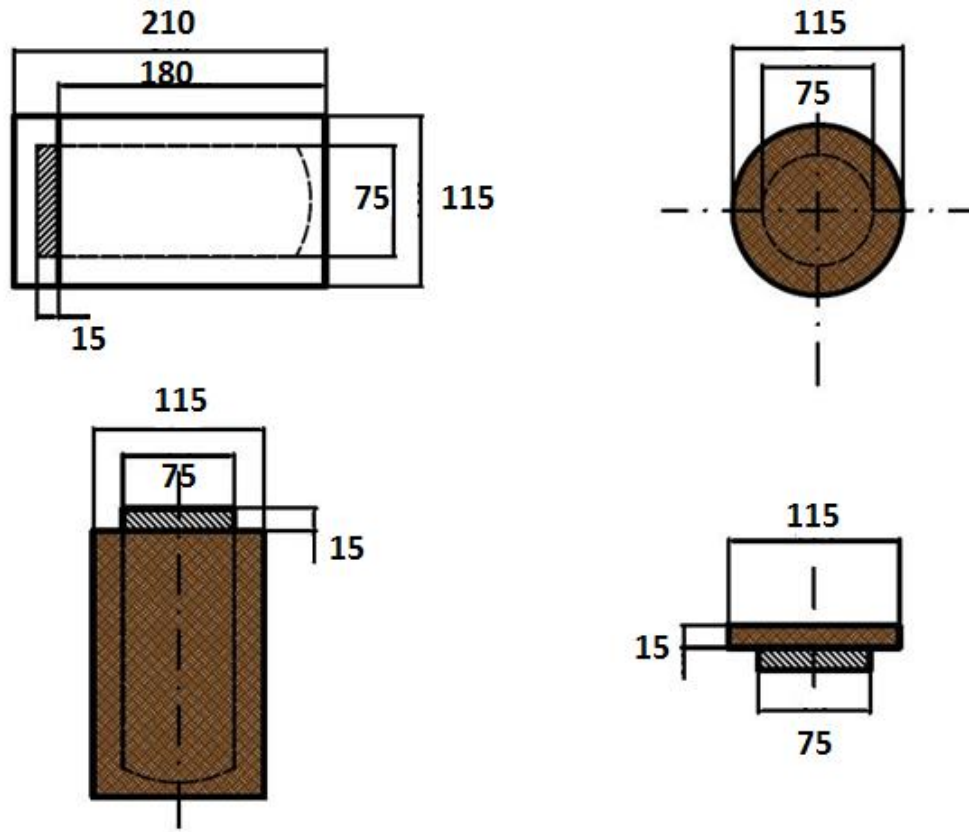
Analizleri belirlenen numunelerin ferromangan üretimi için gerekli stokiyometrik hesaplamalar yapıldıktan sonra, numuneler hassas terazi ile tartılarak mekanik aktivasyon işlemleri için harmanlanmıştır.

5.1. Çay Tesis Atıkları Karbonizasyon Deneyleri

Karbonizasyon işlemlerinde çay tesis atıkları önce 105 °C sıcaklıkta 1 saat kurutma işlemine tabi tutularak %2 nem içeriği tespit edilmiş daha sonra, kurutulan numuneden 5 gr tartılarak özel olarak yaptırılan vida kapaklı metal bir pota (Şekil 5.2) içine konulmuş ve fırında farklı süre ve sıcaklıklarda karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemlerinde malzemenin toplamda yaklaşık olarak %60 ağırlık kaybına uğradığı görülmüştür.



Şekil 5.1. Karbonizasyon işlemleri için farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen karbon ve kükürt oranları



Şekil 5.2. Karbonizasyon işlemleri için özel yaptırılan metal pota

Karbonize edilmiş çay tesis atığında kül analizi;

1 g karbonize edilmiş çay tesis atığı, bir potaya konularak oda sıcaklığındaki fırına yerleştirildi, fırın sıcaklığı $750 \pm 10^\circ\text{C}$ çıkarılıp 60 dakika bu sıcaklıkta bekletilen numune, fırından alındıktan sonra desikatörde soğutuldu. Hassas terazide tartılan numunelerin % Kül içeriği aşağıdaki denkleme göre hesaplandı (ASTM 5142 – 02a, 2003). Yapılan analiz neticesinde karbonizasyon ürününde %8,67 kül olduğu belirlenmiştir.

$$A = \left(\frac{F - G}{W} \right) * 100$$

Burada;

F=kül ve potanın ağırlığı

G= boş pota ağırlığı

W= Başlangıç numune ve pota ağırlığı

Karbonize edilmiş çay tesisi atığında uçucu tayini;

1 gr karbonize edilmiş çay tesisi atığı, sızdırmaz kapaklı bir potaya konularak, kül fırınına yerleştirildi. Fırına argon gazı beslenerek, sıcaklığı 50°C/dak artacak şekilde 950 °C sıcaklığa ayarlandı. Bu sıcaklıkta 7 dakika bekletilen pota, fırından çıkartılıp desikatörde oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Soğutulan pota tartıldı ve uçucu madde tayini aşağıdaki denkleme göre hesaplandı (ASTM 5142 – 02a, 2003). Yapılan analiz sonucunda karbonizasyon ürününde %20,38 uçucu olduğu belirlenmiştir.

$$V = \left(\frac{B - C}{B} \right) * 100$$

Burada;

B= ısıtmadan önceki pota ve numunenin toplam ağırlığı

C= ısıtmadan sonraki pota ve numunenin toplam ağırlığı

5.2. Mekanik Aktivasyon İşlemleri

Bu çalışmada kullanılan demirli mangan cevherinin MnO₂ (pirolusit) şeklinde olduğu yapılan XRD analizlerinden anlaşılmaktadır (Şekil 6.3). Bu cevherin yapılan analizlerinde ferromangan üretimi için gerekli olan Mn/Fe = 1/8 oranını sağlamadığı görülmüş, gerekli olan Fe'nin sisteme ilave edilmesi amacıyla Elazığ-Keban yöresinden temin edilen manyetit cevheri kullanılmıştır. Redükleyici olarak karbonize çay tesisi atıklarının kullanılarak pirolusit cevherinden ferromanganez üretiminde mekanik aktivasyon işleminin rolünü incelemek amacıyla stokiyometrik oranlarda karıştırılan -125 µm boyutundaki, mangan cevheri, manyetit cevheri ve karbonize çay tesisi atığı ile CaO numunelerinden 250 gr tartılarak, mekanik aktivasyon işleminin yapılacağı attritör haznesine (Şekil 5.3) konuldu. Atritöre bırakılan karışımlarda Mn/Fe oranı 8, C/Mn oranı 2, baziklik oranı CaO/SiO₂+Al₂O₃ =0,8, bilye/cevher oranı ise 10 olarak alınmıştır. Numuneler daha sonra 10, 15, 20, 30, 60, 90 ve 120 saatlik sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem için 8 mm çaplı ve yaklaşık olarak 2,04 gr/adet ağırlığındaki bilyeler kullanılmıştır. Aktivasyon işlemleri kuru öğütme şartlarında yapılmıştır.

Deneyleerde sadece mekanik aktivasyonun etkisini görmek için karbonize edilmiş çay tesisi atı ı olmaksızın mangan, manyetit cevheri ve CaO'ya 15 saatlik ayrıca bir mekanik aktivasyon işlemi de uygulanmıştır.



Şekil 5.3. Deneyleerde kullanılan atritör

Atritörde yapılan işlemlerde de irimen dönüş hızı literatüre uygun olarak 350 rpm (rounds per minute) olarak belirlenmiş olup, işlem sonrası atrit rden çıkarılan numunelerin XRD ve SEM görüntülerine bakılmış DTA/TGA grafikleri alınmıştır. Atrit rden alınan numuneler, hava sızdırmaz kapaklı kaplarda muhafaza edilmiş ve peletleme işlemlerine geçilmiştir.

5.3. Peletleme   lemleri

Peletleme işlemlerinde bağlayıcı olarak %60 melas %40 oranında sudan oluşan melas çözeltisinden, numune a ırlı ının %15'i oranında kullanılmıştır. Peletleme işleminin yapılacağı peletleme tamburunda ( ekil 5.4.) melas çözeltisiyle peletleme yapılmak istenmiş ancak malzemenin çok ince tane boyutlarında olmasından dolayı, bu işlem yapılamamış, bunun yerine tamburda nemlendirilen toz numunelerin elle peletlenmesi yoluna gidilmiştir.



Şekil 5.4. Peletleme cihazı

Hazırlanan peletlerin, literatüre yakın pelet mukavemetlerine sahip olması amacıyla 150 °C’ de 2 saat kurutulması denenmiş ancak, uzun sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş olmasından dolayı peletlerde yanma başlamış (Şekil 5.5), bunun üzerine 50 °C’ de 12 saat kurutma işlemi yapılmıştır (Benkli, Y.E., Boyrazlı, M., vd., 2008). Kurutulan peletlerin çapları ile ortalama kuru mukavemetleri ölçülmüş ve Ekler kısmında Tablo 1 ve Tablo 2’ de verilmiştir.



Şekil 5.5. 150 °C’ de 2 saat kurutulması denenmiş peletler

5.4. Redüksiyon İşlemleri

Kurutulmuş peletlerin redüksiyon işlemleri Protherm Marka kutu tipi bir yüksek sıcaklık fırınında (Şekil 5.6) argon gazı atmosferinde yapılmıştır. Redüksiyon işlemleri için 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600 °C işlem sıcaklıkları ve 30, 60, 90 ve 120 dakika bu sıcaklıklarda bekleme süreleri olarak belirlenmiş ancak, 1400 °C' lik işlemler esnasında fırın rezistansının kırılması nedeniyle 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda yapılması planlanan çalışmalar yapılamamıştır. Pelet numuneleri, her bir sıcaklık ve süre deneyi için fırına grafit bir pota içinde ayrı ayrı konulmuştur. Kurutulmuş peletler hem fırına yerleştirilmeden önce, hem de fırından alınıp desikatörde soğutulduktan sonra hassas terazide tartılarak ağırlık kaybı bulunmuştur.



Şekil 5.6. Redüksiyon deneylerinin yapıldığı yüksek sıcaklık fırını

Kütle kaybı hesabı, oksijenin giderilmesi;

Redüksiyon hesapları numunelerdeki kütle kaybından yola çıkarak literatüre uygun bir şekilde, aşağıdaki denkleme göre yapılmıştır (Rankin ve Van Deventer, 1980).

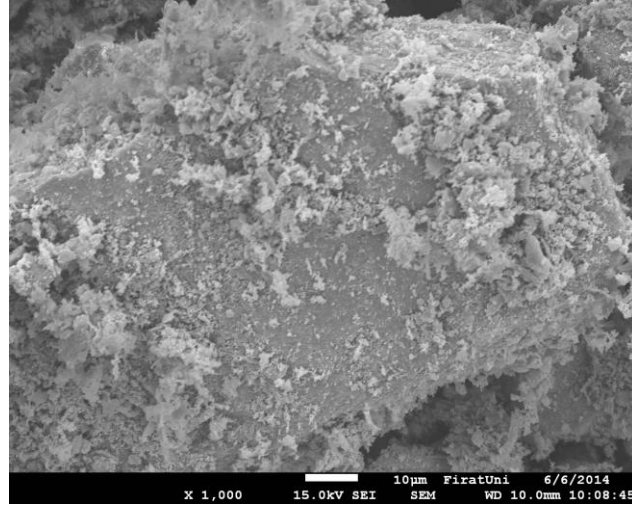
$$x = \frac{\text{Giderilen Oksijen Kütlesi}}{\text{Toplam Giderilebilir Oksijenin Kütlesi}}$$

Sisteme manyetit ilave edildiğinde, manyetitin bünyesindeki oksijende giderilebilir oksijen olarak hesaplamalara dâhil edilmiştir (Rankin ve Van Deventer, 1980).

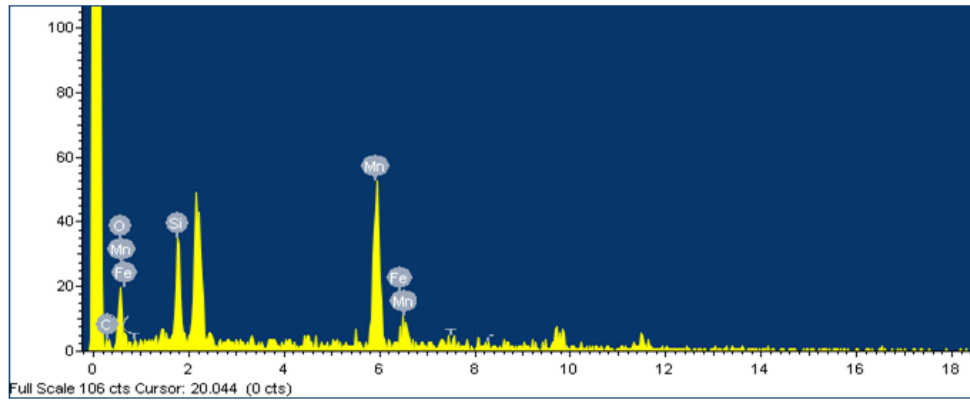
6. ANALİZLER

“Mekanik Aktivasyon İşlemine Tabi Tutulmuş Mangan Oksit Cevherinden Karbonize Çay Atıkları Kullanılarak Ferromangan Üretiminin Araştırılması” konulu bu çalışmada, mekanik aktivasyon, peletleme ve karbotermik redüksiyon işlemleri birlikte incelenmiştir.

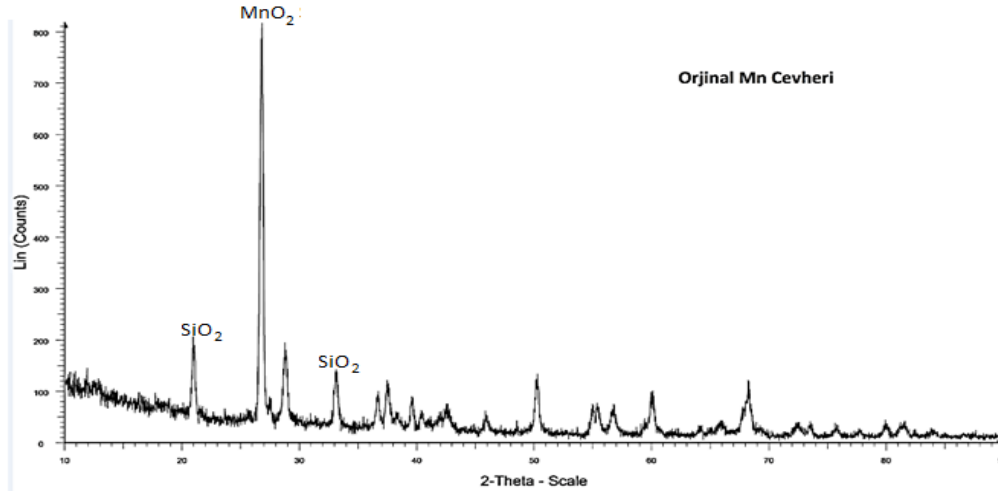
Çalışmalara başlamadan önce, çalışma sonucunda elde edilecek verilerin yorumlanabilmesi için, -125 μm boyutuna getirilmiş olan Mn cevherinin SEM, EDX ve XRD görüntülerine bakılmıştır (Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3).



Şekil 6.1. Deneylerde kullanılan -125 μm boyutundaki mangan cevherinin SEM görüntüsü



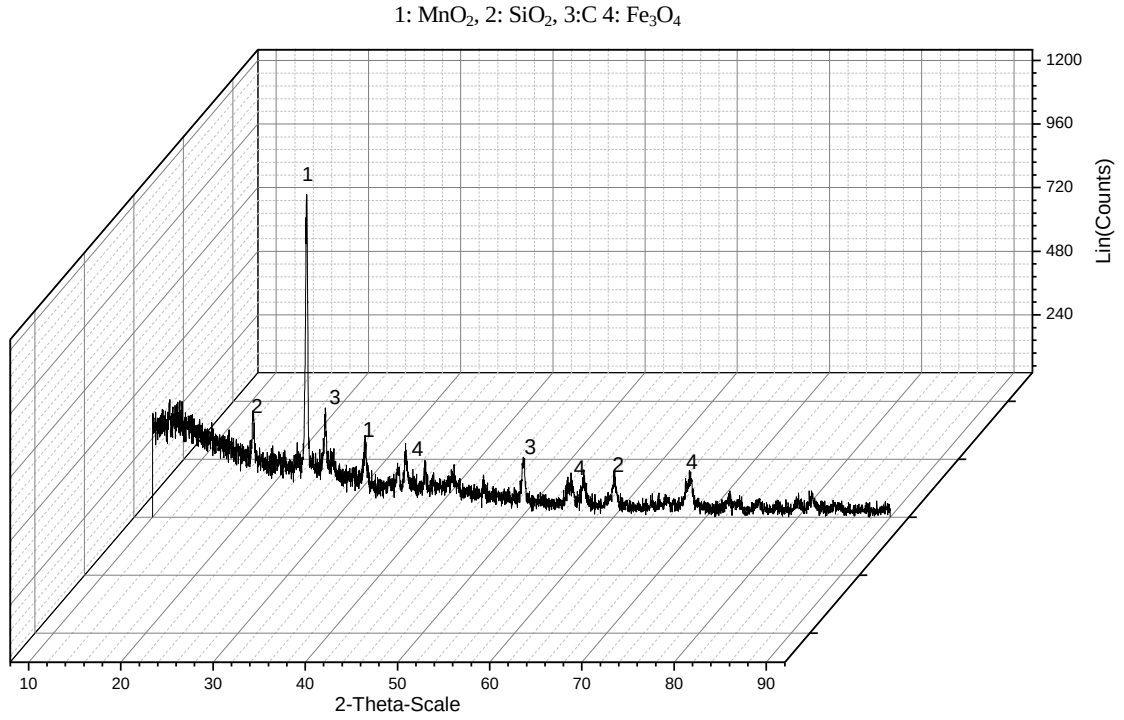
Şekil 6.2. Deneylerde kullanılan mangan cevherinin EDX analizi görüntüsü



Şekil 6.3. Deneylerde kullanılan mangan cevherinin XRD analizi görüntüsü

Mn cevherinin yapılan XRD analizlerinde MnO_2 ve SiO_2 ağırlıklı bir cevher olduğu anlaşılmaktadır. MnO_2 cevheri, karbonize çay tesisi atıkları ve Fe_3O_4 cevherinin belirli oranlarda harmanlanıp XRD görüntülerine bakıldıktan sonra, cevher/bilye oranı 1/10 olacak şekilde atritör haznesine bırakılmış ve farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra elde edilen ürünlerin XRD ve SEM görüntülerine bakılmış ve DTA/TGA grafikleri alınmıştır.

6.1. XRD Analizleri

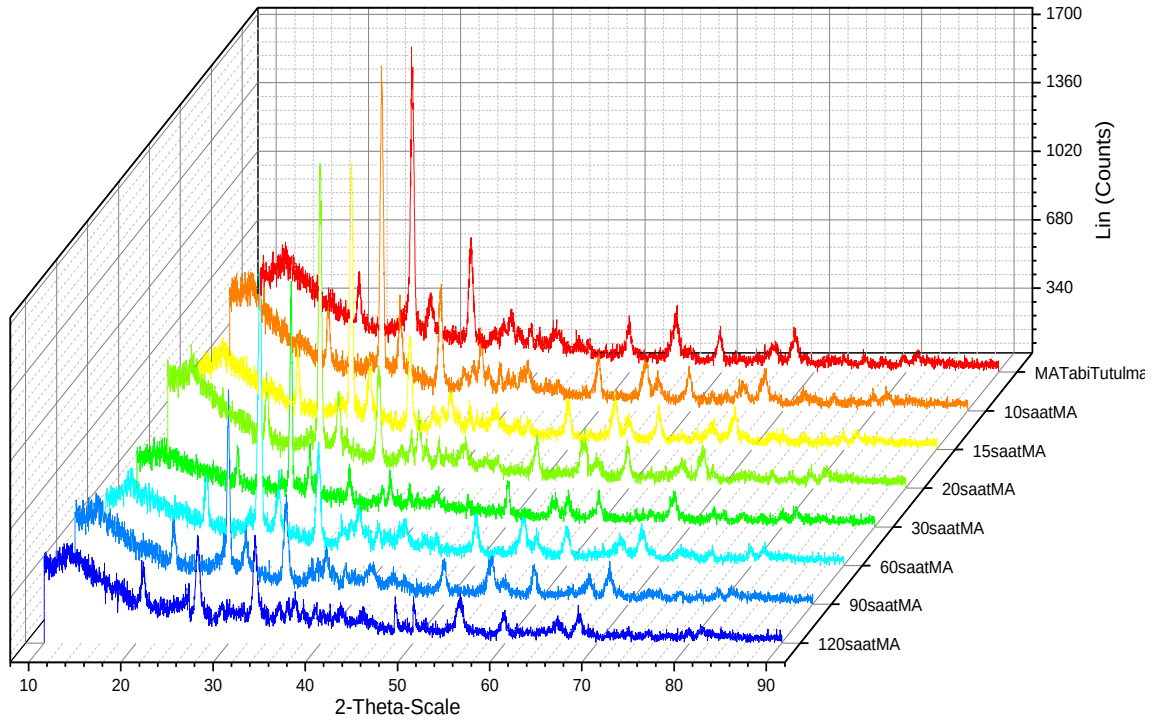


Şekil 6.4. Orijinal karışımın XRD görüntüsü (1: MnO₂, 2: SiO₂, 3: C 4: Fe₃O₄)

XRD analizleri Bruker D8 Advance markalı cihazda yapılmıştır.

Şekil 6.4’de mekanik aktivasyon deneylerine başlamadan önce, stokiyometrik oranlarda hazırlanan manganoksit, manyetit ve çay tesisi atıklarından oluşturulan karışımın XRD analizi görülmektedir.

Aktivasyon sürelerine göre XRD pikleri karşılaştırıldığında (Şekil 6.5.) bütün difraksiyon piklerinde artan aktivasyon süresine bağlı olarak gittikçe azalma olduğu görülmektedir.



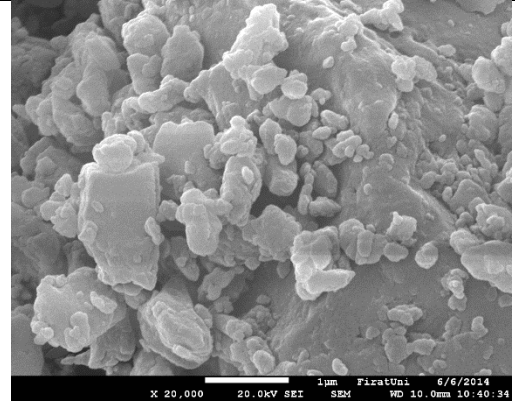
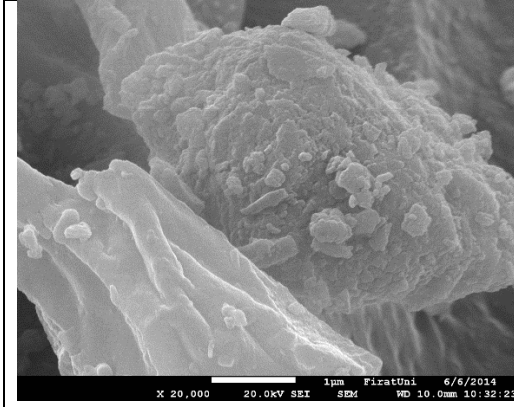
Şekil 6.5. Mekanik Aktivasyon Süresinin XRD Grafiklerinde Karşılaştırılması

Piklerin boylarında meydana gelen değişimin karışımın yapısındaki amorflaşma ve yapısal düzensizlikten aktarılan mekanik enerji ile oluştuğu, aktivasyon işleminin ilerleyen sürelerinde kısmi alaşımların oluştuğu düşünülmektedir.

6.2. SEM Analizleri

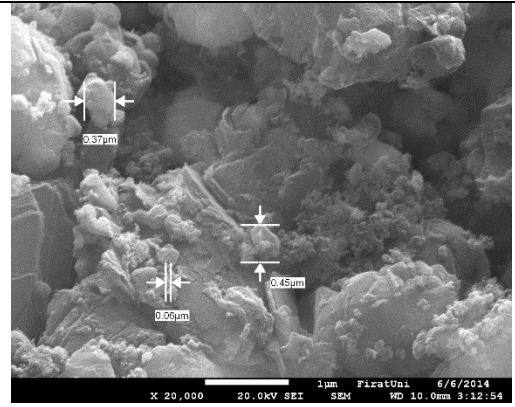
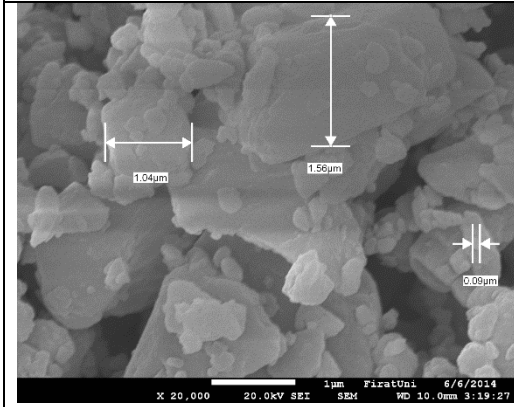
Mekanik aktivasyon işleminin etkisinin görülebilmesi için, stokiometrik oranlara göre hazırlanmış manganoksit cevheri, manyetit cevheri ve çay tesis atıkları karışımından oluşan malzeme herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın SEM, XRD ve DTA/TG görüntüleri alınmış olup, mekanik aktivasyon ve redüksiyon deneyleri sonunda da bu analizler tekrarlanmış ve karşılaştırmalar yapılmıştır (Şekil 6.6., Şekil 6.7., Şekil 6.8.). Taramalı Elektron Mikroskobu JEOL JSM-7001F Field Emission Scanning Electron Microscope marka ve modeline sahiptir.

Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmamış ve farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, 10, 15, 20, 30 ve 60 saat öğütülen numunelerde, çok fazla bir değişim görülmemekle birlikte, 90 ve 120 saat öğütülen numunelerde mikron altı malzemenin yoğun olduğu görülmektedir.



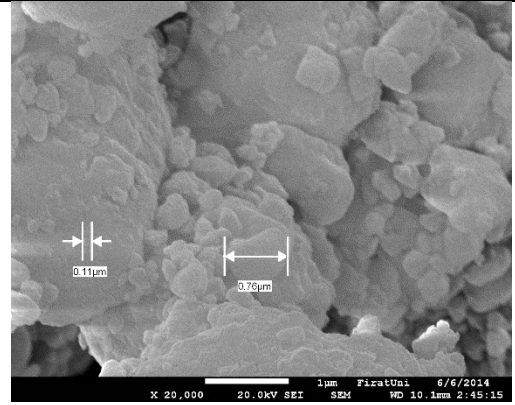
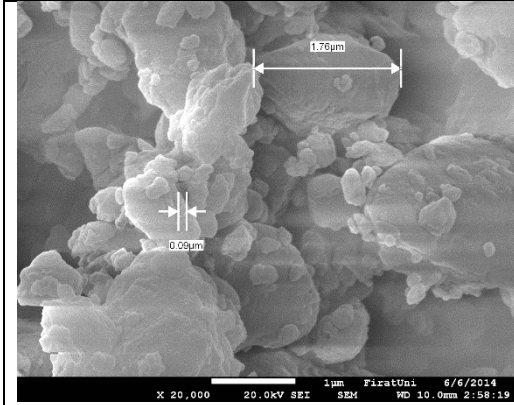
MA görmemiş karışım

10 saat MA görmüş



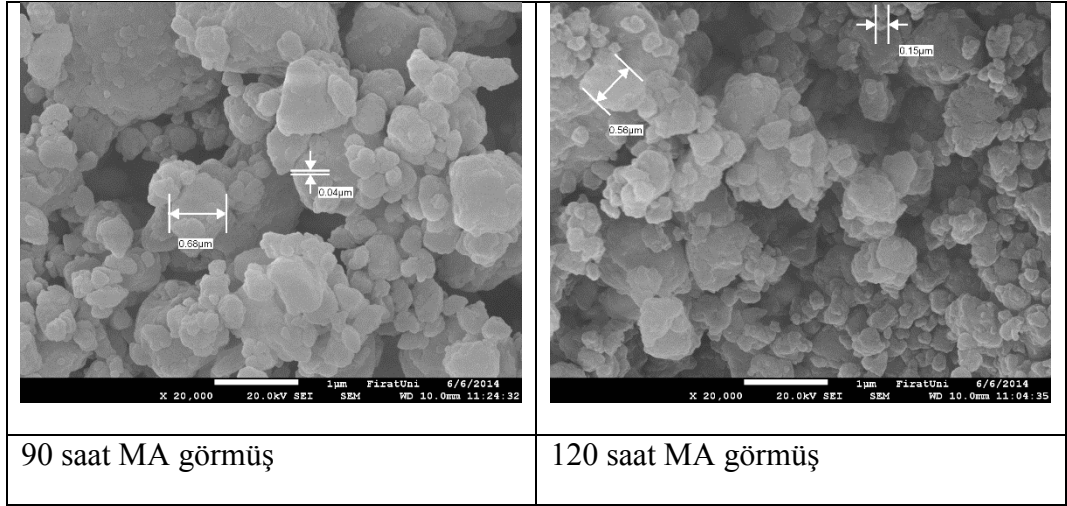
15 saat MA görmüş

20 saat MA görmüş



30 saat MA görmüş

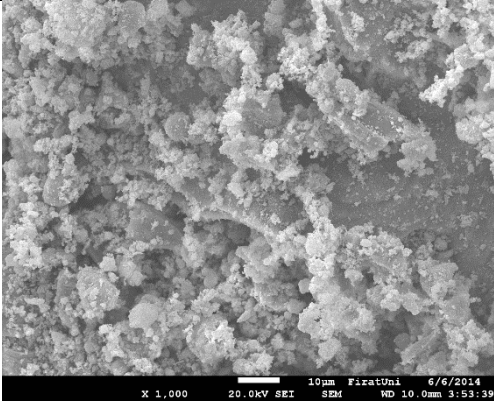
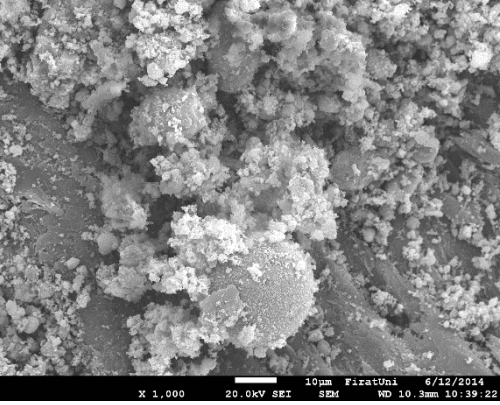
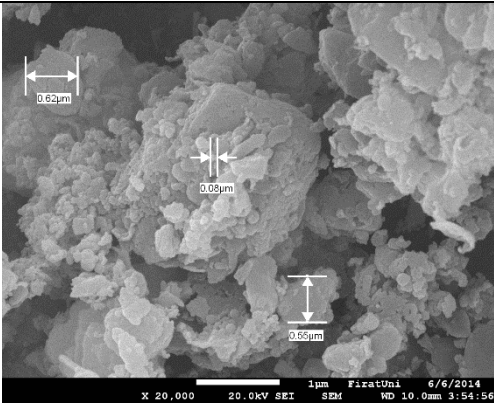
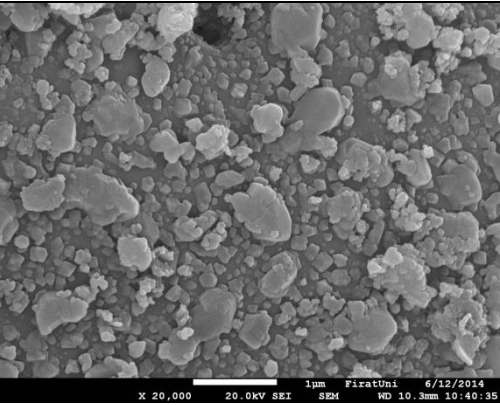
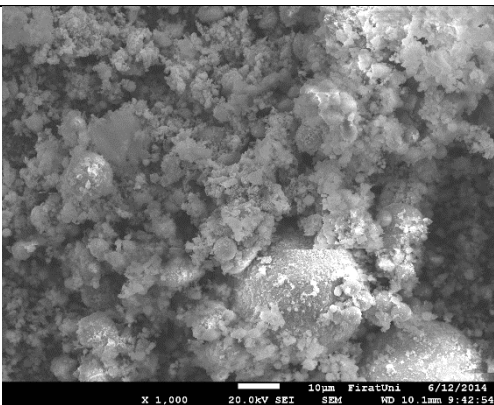
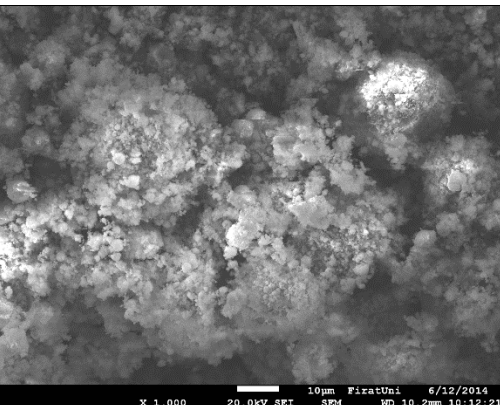
60 saat MA görmüş

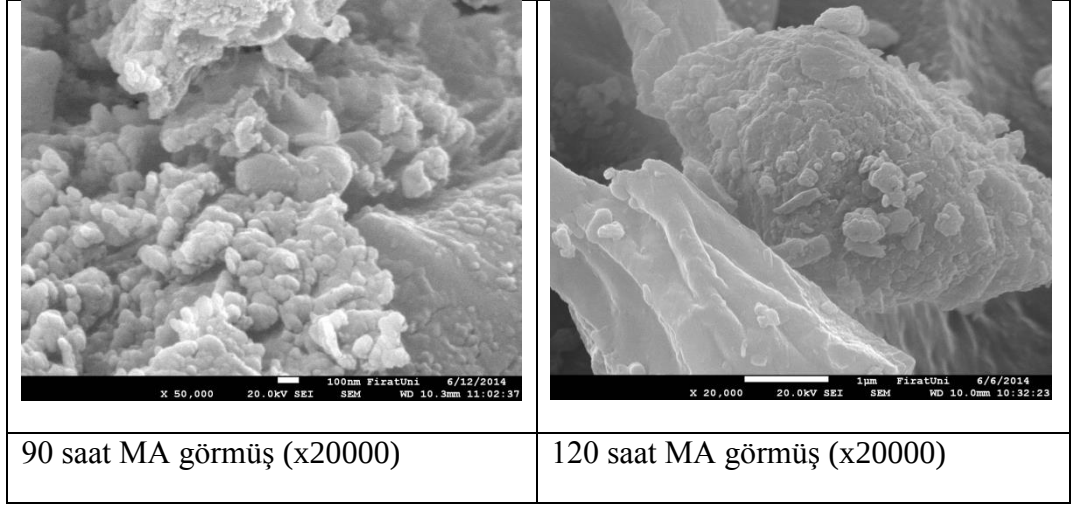


Şekil 6.6. MA işlemine tabi tutulmamış numune ile MA işlemine tabi tutulmuş numunelerin SEM görüntüleri

Özellikle karbonatlı minerallerin liç işlemleri öncesinde uygulanan mekanik aktivasyon işlem süreleri ile karşılaştırıldığında, prolusit mineralinin mekanik aktivasyon işleminin çok daha uzun süreler gerektirdiği görülmektedir. Hem prolusit hem de manyetit mineralinin mohs sertlik derecesi 6-6,5 arasında olduğu bilinmektedir. Bu sertlikteki malzemenin kristal yapılarının bozulması, amorf hale gelmesi ve kısmen alaşımlanması işlemlerinde, sertlik derecesi düşük olan minerallere göre daha uzun süreler gerektireceği anlaşılmaktadır (Tunça vd., 2012).

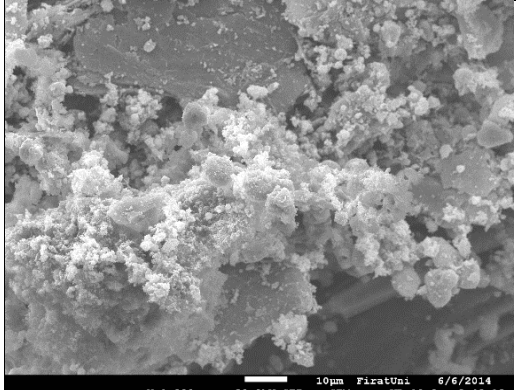
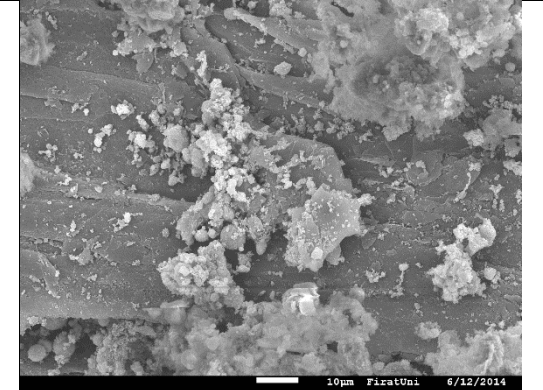
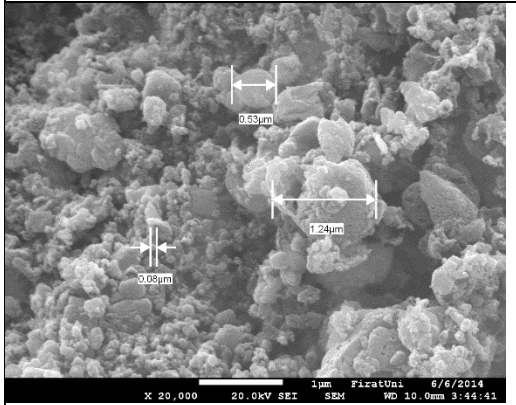
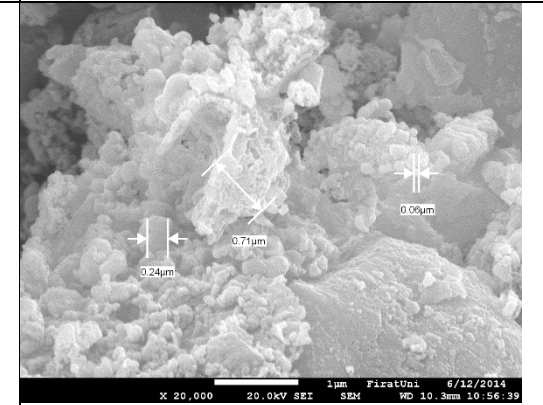
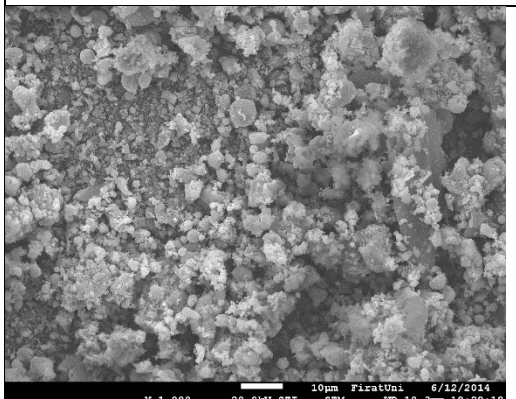
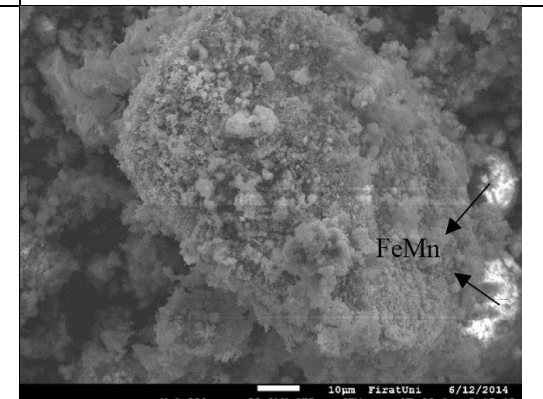
Farklı sürelerde gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinin ardından, 1300 ve 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle yapılan redüksiyon işlemleri sonucu yine SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 6.7. ve Şekil 6.8’ de verilmiştir.

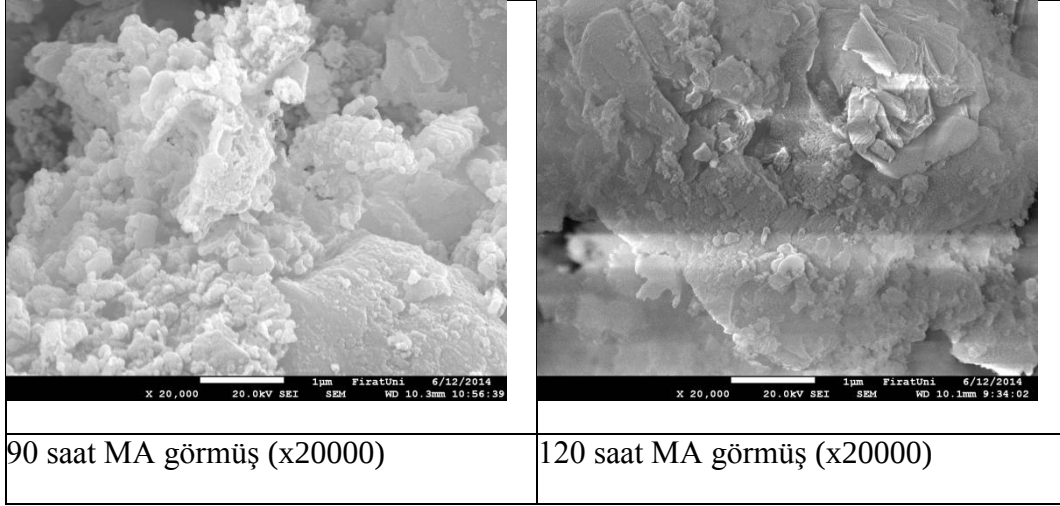
	
10 Saat MA görmüş (x1000)	60 Saat MA görmüş (x1000)
	
10 Saat MA görmüş (x20000)	60 Saat MA görmüş (x20000)
	
90 saat MA görmüş (x1000)	120 saat MA görmüş (x1000)



Şekil 6.7. 1300 °C’de 2 saat redüksiyona uğramış numuneler

Analizler JEOL JSM-7001F Field Emission Scanning Electron Microscope marka ve modeline sahip Taramalı Elektron Mikroskopunda yapılmıştır. Şekiller dikkatli bir şekilde incelendiğinde, 90 ve 120 saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin 1300 °C sıcaklıkta ferromangan oluşturmaya başladığı ve 1400 °C sıcaklıkta ise bu işlemin kısmen tamamlandığı görülmektedir. Ancak 10, 15, 20, 30 ve 60 saat süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında, bu numunelerde daha sinterlenmenin bile yeni başladığı 90 ve 120 saat mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış numunelerle karşılaştırıldığında redüksiyon işleminin çok daha hızlı gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu numunelerin DTA-TG görüntüleri incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

	
10 Saat MA görmüş (x1000)	60 Saat MA görmüş (x1000)
	
10 Saat MA görmüş (x20000)	60 Saat MA görmüş (x20000)
	
90 saat MA görmüş (x1000)	120 saat MA görmüş (x1000)

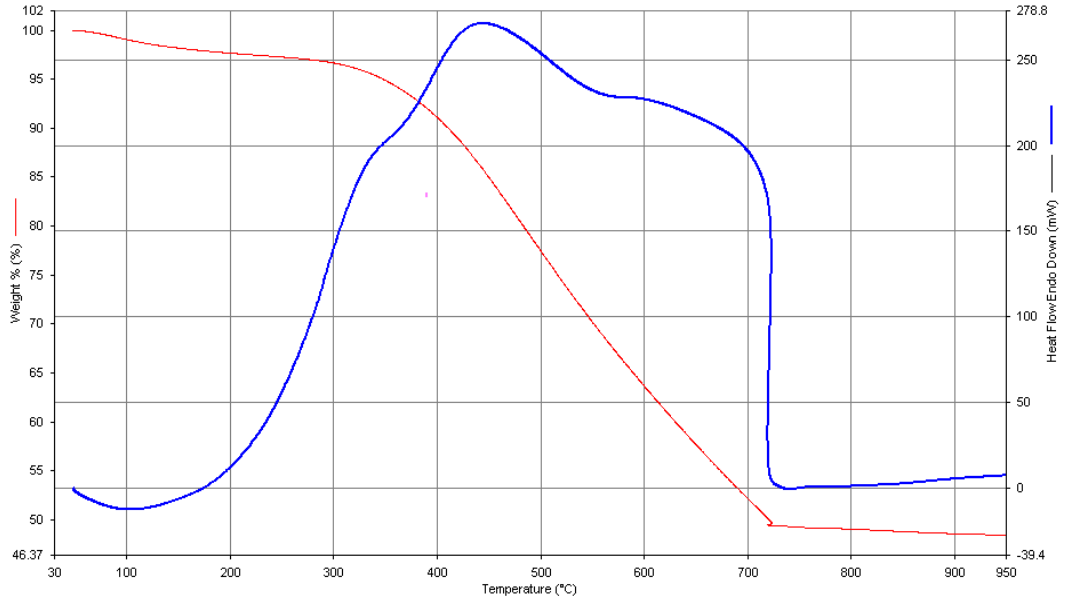


Şekil 6.8. 1400 °C’ de 2 saat redüksiyona uğramış numuneler

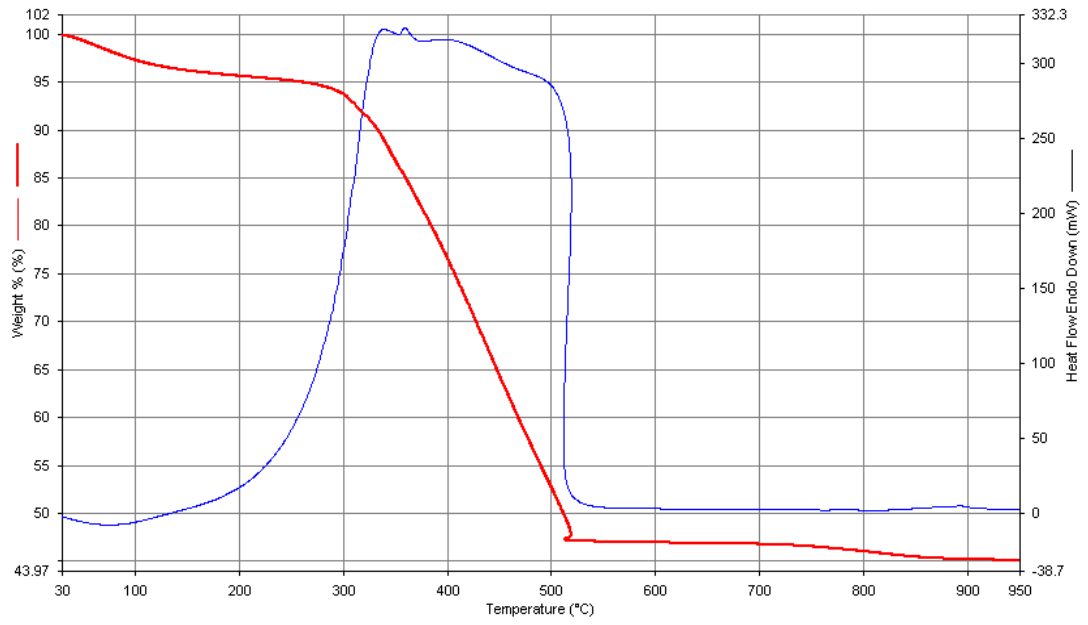
6.3. DTA-TG Analizleri

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir.

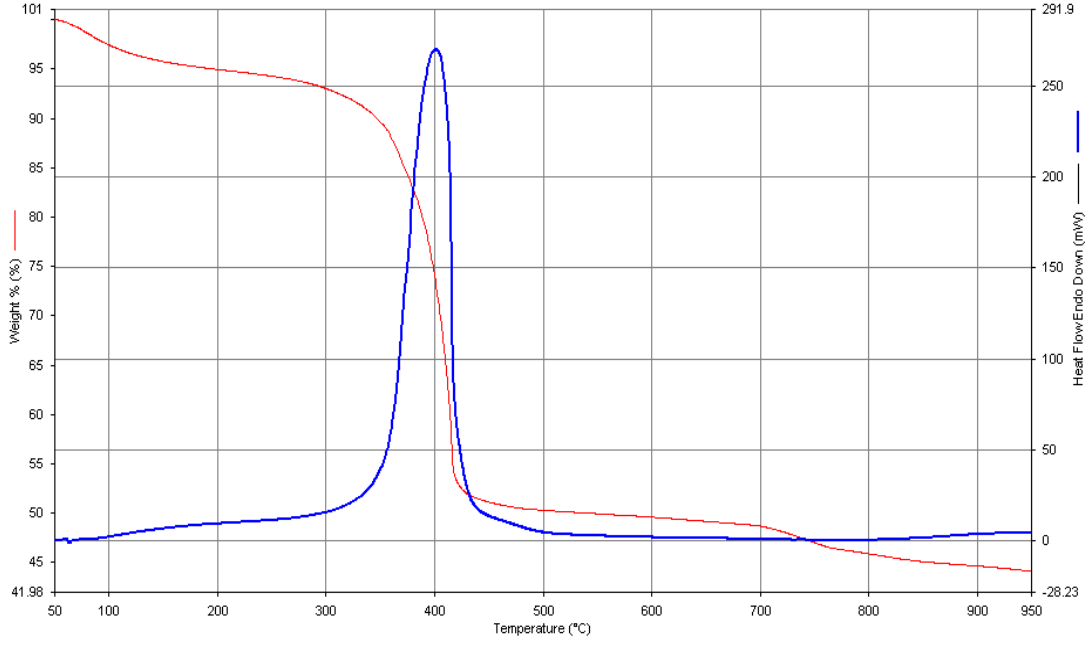
Perkin Elmer Pyris markalı cihazda DTA–TG analizleri yapılmıştır. Yine bu karışımın aktivasyon öncesi ve aktivasyon sonrası yapılan DTA –TG analizleri Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’ de görülmektedir. Gerek orijinal karışım da gerekse aktivasyon işlemi uygulanmış numunelerde, önce bir endotermik reaksiyonun meydana geldiği, belirli bir sıcaklıktan sonra ekzotermik reaksiyonların olduğu görülmektedir.



Şekil 6.9. Mekanik Aktivasyon Görmemiş Karışımın DTA-TG Analizi

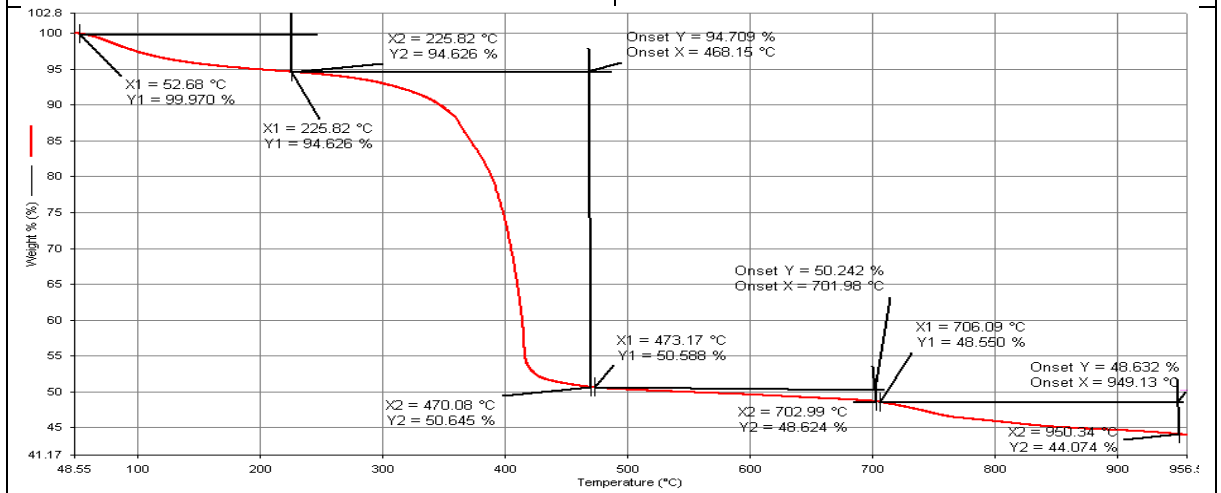
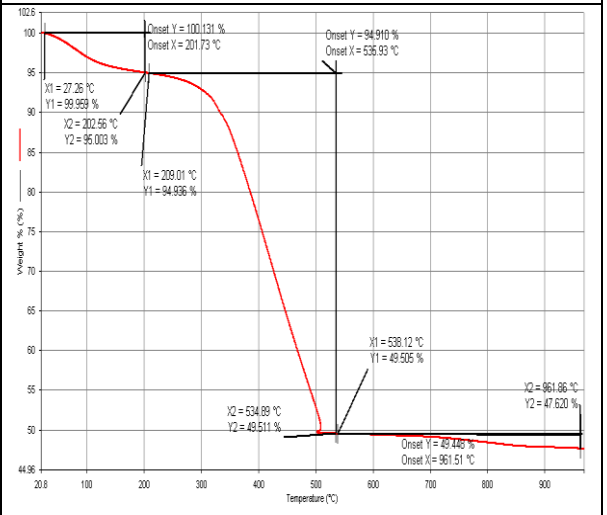
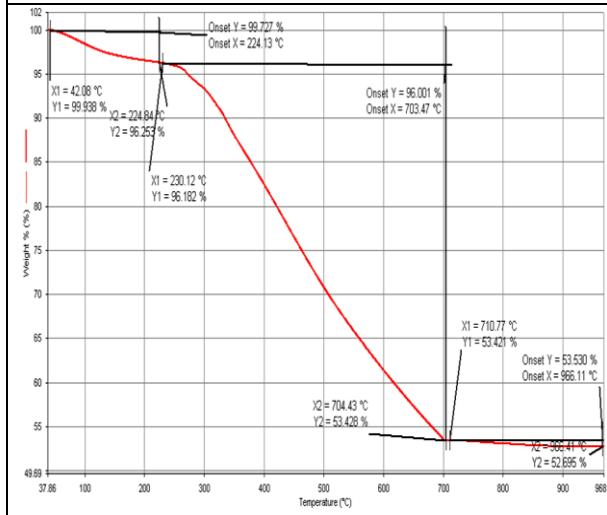
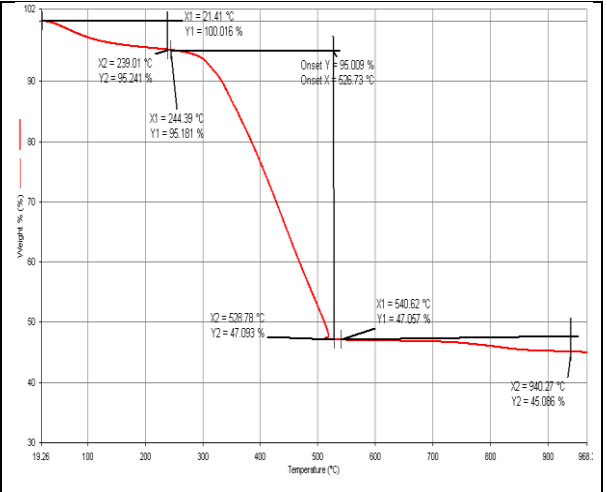
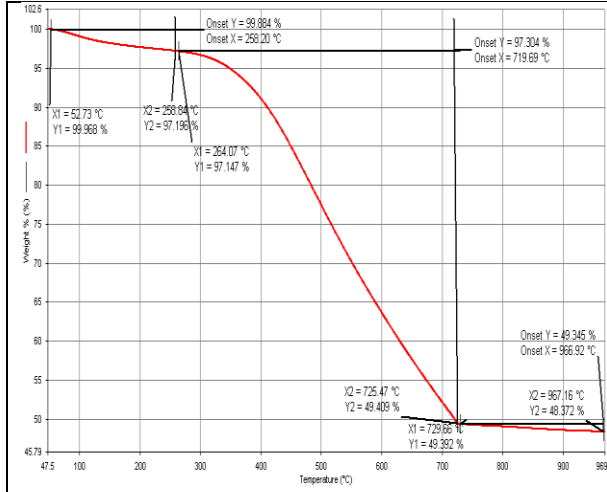


Şekil 6.10. 10 Saat Mekanik Aktivasyon Görmüş Karışımın DTA-TG Analizi



Şekil 6.11. 120 Saat Mekanik Aktivasyon Görmüş Karışımın DTA-TG Analizi

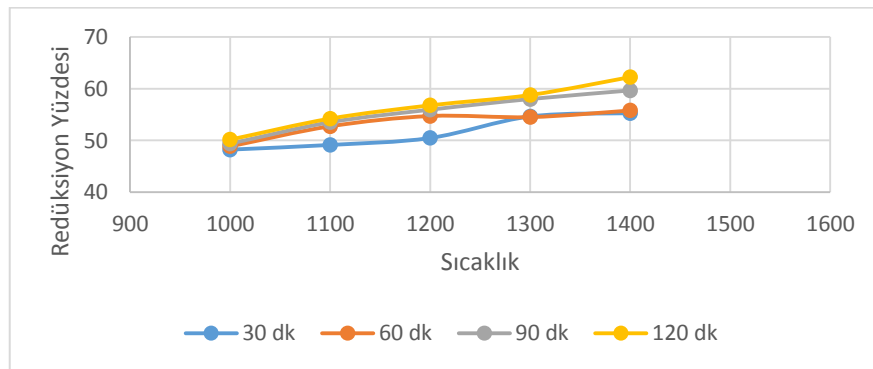
120 saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunelerin DTA analizlerine bakıldığında, Gaussian fonksiyonuna benzer bir şekilde simetrik olarak değiştiğini görmek mümkündür. Bu değişimin, mekanik aktivasyon işlemi ile birlikte çok ince tane boyutlarına inilmesi, buna paralel olarak tanelerin yüzey alanlarının büyümesi ve redüksiyon işleminin gerçekleştiği eşik enerjisindeki azalmadan dolayı olduğu düşünülebilir. Tane boyutunda meydana gelen değişimin termogravimetrik analiz üzerinde de değişim oluşturduğunu Şekil 6.11'den görmek mümkündür. 120 saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunelerde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen ağırlık kaybının gösterildiği Şekil 6.12 aşağıda verilmektedir.



Şekil 6.12. MA Sürelerine Göre TG Grafiklerinin Karşılaştırılması

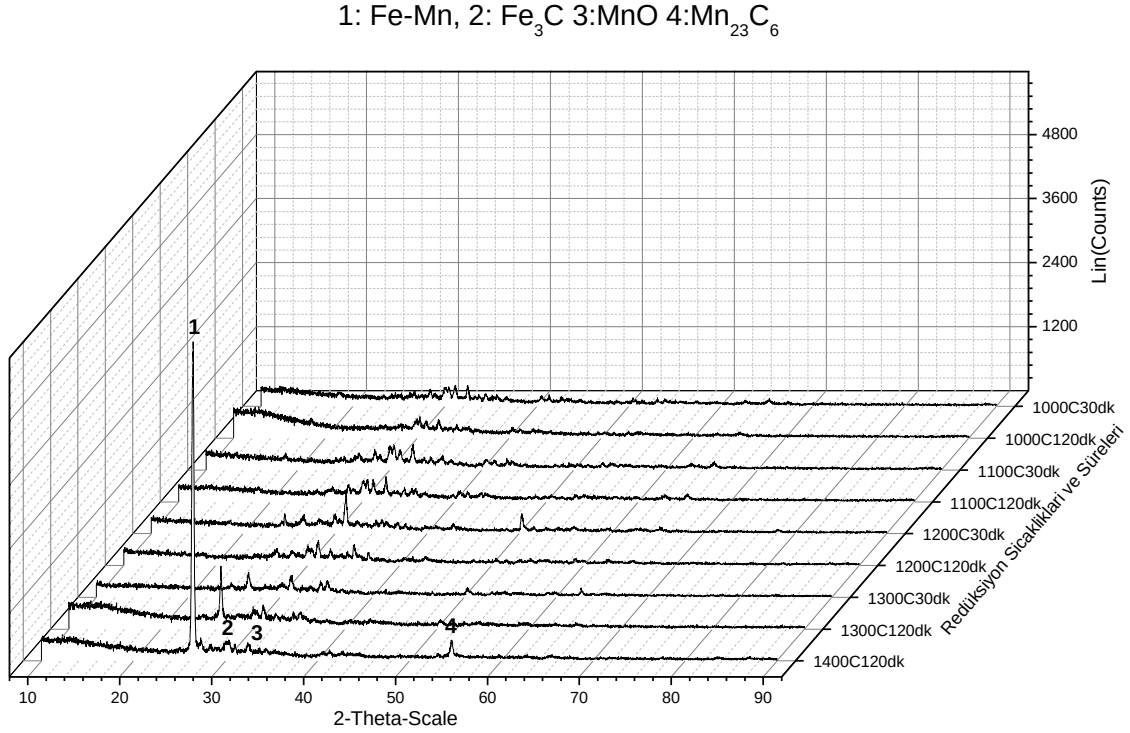
Termogravimetrik analizler 90 saatlik öğütmeye kadar birbirine benzerlik göstermekte ve 3 farklı ağırlık kaybı basamağı görünmekte, 120 saatlik öğütmede ise 4 farklı ağırlık kaybı basamağı görünmektedir. Orijinal numunede yaklaşık 260 °C sıcaklığa kadar %3' lük bir ağırlık kaybı söz konusudur. Bunun bünyede hem yüzeyde hem de kılcal kanallarda bulunan yüzey neminden ileri geldiği düşünülmektedir. 10 saatlik öğütme işlemi sonunda 245 °C sıcaklığa kadar %4' lük bir ağırlık kaybı, 60 saat öğütülen numunelerde, 224 °C sıcaklığa kadar %4, 90 saat öğütülen numunede 210 °C sıcaklığa kadar %5' lik bir ağırlık kaybı görülmektedir. Ancak 120 saat öğütülen numunelerde 225°C sıcaklığa kadar %6' lık bir ağırlık kaybı söz konusu olmuştur. Daha sonraki sıcaklık aşamalarında orijinal numunede 730 °C sıcaklığa kadar, %51 ağırlık kaybı gözlenirken, 10 saatlik numunede 540 °C sıcaklığa kadar %53, 60 saatlik numunede 710 °C sıcaklığa kadar %47, 90 saatlik numunede 540 °C sıcaklığa kadar %51, 120 saatlik numunede 470 °C sıcaklığa kadar %50 ve ilerleyen sıcaklıklarda %56' ya kadar ağırlık kaybı gözlenmektedir.

Yüksek mangan oksitlerin redüksiyonu yaklaşık 425 °C sıcaklıkta mangan oksitteki MnO_2 ' nin parçalanmasıyla başlamaktadır. Bundan sonra Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 oksitlerinin redüksiyonu, Mn-C-O sistemi içinde karbon, karbon monoksit gibi redükleyiciler yardımıyla gerçekleştiği bilinmektedir. Aynı şekilde demir oksitlerin redüksiyonu birkaç basamaktan oluşur. $\alpha-Fe_2O_3$ 'in, manyetite (Fe_3O_4), manyetitin stokiyometrik olmayan wüstite(Fe_xO) ve metalik demire($\alpha-Fe$) dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm, kristal yapıda değişimlere neden olur. Gerek mangan oksitin gerekse demir oksitlerin dönüşümü sırasında bir ağırlık kaybı olacağı gerçekleşen redüksiyon reaksiyonlarından da anlaşılmaktadır. Termogravimetrik analizlerin redüksiyon işlemlerinden önce ve redüksiyon işlemlerinden sonra yapılan tartımlarda görülen ağırlık kaybı ile desteklendiği görülmüştür (Şekil 6.13.).



Şekil 6.13. Redüksiyon Sıcaklıkları ve Sürelerine Göre Redüksiyon Yüzdeleri

Son olarak, farklı sıcaklıkta ve sürelerde gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinden sonra numunelerin XRD görüntülerine bakılmıştır (Şekil 6.14).



Şekil 6.14. Farklı sıcaklıkta ve sürelerde gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinden sonra numunelerin XRD görüntüleri

1400 °C’ sıcaklıkta 2 saat bekletilen numunelerin XRD görüntülerinde Fe-Mn alaşım yapısı açık bir şekilde görülmektedir. Piklere bakıldığında, manganoksit, mangan karbür ve demir karbür yapılarının alaşımın bünyesinde var olduğu görülmüş, bunun sıcaklık ve redüksiyon süresinin yetersiz olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada Karaman yöresinden temin edilen demirli mangan oksit cevheri (MnO_2 -pirolusit), Elazığ- Keban yöresinden temin edilen manyetit cevheri ve Karadeniz bölgesinde bulunan Çaykur tesislerinden temin edilen çay tesis atıkları kullanılmıştır. Mn cevherinin yapılan XRD analizlerinde MnO_2 ve SiO_2 ağırlıklı bir cevher olduğu belirlenmiştir.

Çaykur'dan temin edilen çay tesis atıkları karbonizasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemleri farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yapılmış, en uygun sabit karbon ve kükürt oranı $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 2 saat işlem gören numunede, %70,63 C ve %0,32 S olarak elde edilmiştir. Yapılan proksimate analizlerinde karbonizasyon ürününde %8,67 kül ve %20,38 uçucu olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemlerinde malzemenin toplamda yaklaşık olarak %60 ağırlık kaybına uğradığı görülmüştür.

Mekanik aktivasyon işlemleri için Mn/Fe oranı 8/1, baziklik oranı $CaO/(SiO_2+Al_2O_3)=0,8$, $C/(MnO_2+Fe_3O_4)$ oranı 2, bilye/cevher oranı ise 10/1 olarak belirlenmiş ve numuneler daha sonra 10, 15, 20, 30, 60, 90 ve 120 saatlik sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Atritörde yapılan işlemlerde değirmen dönüş hızı 350 rpm (rounds per minute) olarak belirlenmiştir.

Peletleme işlemlerinde bağlayıcı olarak %60 melas ve %40 oranında sudan oluşan melas çözeltisinden, numune ağırlığının %15'i oranında kullanılmış ve peletlerin redüksiyon işlemleri argon gazı atmosferinde 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda ve 30, 60, 90 ve 120 dakika bu sıcaklıklarda bekletilerek yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Mekanik aktivasyon işlemlerinden sonra, aktivasyon sürelerine göre XRD pikleri karşılaştırıldığında bütün difraksiyon piklerinde artan aktivasyon süresine bağlı olarak gittikçe kısalma olduğu görülmüştür. Bu durum, mangan oksit, demir oksit ve karbonizasyon ürününden müteşekkil harmanın yapısında kısmi amorflaşmayı ve yapısal düzensizlik oluştuğunu göstermektedir. Mekanik aktivasyonun mineral yapılarında amorflaşmaya neden olduğu literatürde (Balaz vd., 1991; Balaz, 2000; Balaz, 2003) ifade edilmiştir. Mekanik

aktivasyon işlemi yapıda dislokasyonların artmasına neden olmakta, bu durum ise gerilim alanlarının oluşmasına ve kafes yapılarında bozulmalara neden olmaktadır. X-ışınları difraksiyon piklerinde küçülme gösteren bu yapıların yarı kararlı amorf fazlar olarak kabul edilebileceği literatürde belirtilmektedir.

2. Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmamış ve farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, 10, 15, 20, 30 ve 60 saat öğütülen numunelerde, çok fazla bir değişim görülmemekle birlikte, 90 ve 120 saat öğütülen numunelerde mikron altı malzemenin yoğun olduğu görülmüştür.
3. 120 saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunelerin DTA analizlerine bakıldığında, Gaussian fonksiyonuna benzer bir şekilde simetrik olarak değiştiği görülmüştür. Bu değişimin, mekanik aktivasyon işlemi ile birlikte çok ince tane boyutlarına inilmesi, buna paralel olarak tanelerin yüzey alanlarının büyümesi ve redüksiyon işleminin gerçekleştiği eşik enerjisindeki azalmadan dolayı olduğu düşünülmektedir. Yapılan incelemelerde, tane boyutunda meydana gelen değişimin termogravimetrik analiz üzerinde de değişim oluşturduğu görülmüştür.
4. Termogravimetrik analizlerde, 90 saatlik öğütmeye kadar olan öğütme sürelerinde, birbirine benzer pikler elde edilmiş olup 3 farklı ağırlık kaybı basamağı görülürken, 120 saatlik öğütmede ise 4 farklı ağırlık kaybı basamağı görülmüştür.
5. Orijinal numunede yaklaşık 260 °C sıcaklığa kadar %3' lük bir ağırlık kaybı söz konusudur. Bunun bünyede hem yüzeyde hem de kılcal kanallarda bulunan yüzey neminden ileri geldiği düşünülmektedir.
6. 10 saatlik öğütme işlemi sonunda 245 °C sıcaklığa kadar %4' lük bir ağırlık kaybı, 60 saat öğütülen numunede, 224 °C sıcaklığa kadar %4, 90 saat öğütülen numunede 210 °C sıcaklığa kadar %5' lik bir ağırlık kaybı görülmüştür. 120 saat öğütülen numunelerde 225°C sıcaklığa kadar %6' lık bir ağırlık kaybı söz konusu olmuştur.
7. Orijinal numunede 730 °C sıcaklığa kadar, %51 ağırlık kaybı gözlenirken, 10 saat öğütülen numunede 540 °C sıcaklığa kadar %53 ağırlık kaybı görülmüştür.
8. 60 saat öğütülen numunede, 710 °C sıcaklığa kadar yaklaşık %47 oranında ağırlık kaybı izlenmişken, 90 saat öğütülen numunede 540 °C sıcaklığa kadar

%51, 120 saatlik numunede ise 470 °C sıcaklığa kadar %50 ve ilerleyen sıcaklıklarda %56' ya kadar ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu verilerden, mekanik aktivasyon işleminin, redüksiyonun gerçekleştiği reaksiyon sıcaklıklarında bir düşüşe neden olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

9. Mangan oksitlerin redüksiyonu yaklaşık 425 °C sıcaklıkta mangan oksitteki MnO_2 ' nin parçalanmasıyla başlar. Bu aşamadan sonra Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 oksitlerinin redüksiyonu, Mn-C-O sistemi içinde karbon, karbon monoksit gibi redükleyiciler yardımıyla gerçekleştiği bilinmektedir. Aynı şekilde demir oksitlerin redüksiyonu birkaç basamaktan oluşur. $\alpha-Fe_2O_3$ 'in, manyetite (Fe_3O_4), manyetitin stokyometrik olmayan wüstite(Fe_xO) ve metalik demire($\alpha-Fe$) dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir. Gerek mangan oksitin gerekse demir oksitlerin dönüşümü sırasında bir ağırlık kaybı olacağı gerçekleşen redüksiyon reaksiyonlarından da anlaşılmaktadır. Termogravimetrik analizlerin redüksiyon işlemlerinden önce ve redüksiyon işlemlerinden sonra yapılan tartımlarda görülen ağırlık kaybı ile desteklendiği görülmüştür.
10. 1400 °C sıcaklıkta, 2 saat süre ile işlem gören numunede %62,22 oranında redüksiyon gerçekleşmiş, bu numunenin yapılan X-ışını difraksiyon analizinde Fe-Mn alaşım yapısı açık bir şekilde görülmüştür. X-ışını difraksiyon analizindeki pikler incelendiğinde, manganoksit ve mangan karbür yapılarının da alaşımın bünyesinde var olduğu anlaşılmıştır.
11. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, mekanik aktivasyon işleminin, mangan oksit cevherinden, ferromangan üretiminin daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük sürelerde gerçekleşmesini sağladığı görülmüştür. Bunun yanısıra karbotermik indirgeme proseslerinde, karbonize çay tesisi atığının redüksiyon işlemlerinde kullanılabileceği anlaşılmıştır.

8. ÖNERİLER

“Mekanik Aktivasyon İşlemine Tabi Tutulmuş Mangan Oksit Cevherinden Karbonize Çay Tesisi Atıkları Kullanılarak Ferromangan Üretiminin Araştırılması” konulu bu çalışmanın ardından yapılabilecek çalışmalar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan mangan oksit cevheri, kavurma işleminin ardından sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulabilir.
2. Mevcut çalışma argon atmosferinde yapılmıştır. Aynı çalışma farklı fırın ve gaz atmosferlerinde yapılabilir.
3. Bu çalışmada kullanılan mangan oksit cevherine herhangi bir zenginleştirme işlemi uygulanmamıştır. Gravite ayırma, flotasyon ve buna benzer zenginleştirme işlemleri uygulanandıktan sonra bu prosese devam edilebilir.
4. Atritör değirmeninde gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemleri, speks veya gezegensel değirmen gibi; atritör değirmenden daha etkili, öğütmeyi daha kısa sürede yapabilen yüksek enerjili değirmenlerde gerçekleştirilebilir.
5. Karbonize edilmiş çay tesisi atıkları kullanılan bu çalışmada, karbonize edilmiş ürün tek başına kullanılmıştır. Aynı çalışma, linyit ya da başka tür bir yakıtla karıştırılarak yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Akdoğan, G.**, 1992, Kinetics and Mechanisms of the Solid State Carbothermic Reduction of Wessel Type Ferromanganese Ore, PhD Thesis, University of Witwatersrand, Johannesburg
- Akdoğan, G.**, ve Eric, R.H., 1993, Solid State Carbothermic Reduction of Manganese Ores, Int. J. of Materials and Product Technology, Vol:8, No. 1, pp. 29-42
- Alekseev, E.M.**, Elyutin, V.P., Levin, B.E. ve Pavlov, Yu. A., 1968, Ferroalaşımların İstihsalı Elektrometalurji, Çev: Tulgar, E., sf. 104-105, İ.T.Ü. Yayınları
- Alp, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A., Aydın, S.**, 2008, Diasporitik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, TÜBİTAK MAG Projesi, No: 106M121, s:129.
- Atak, S.**, 1974, Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İTÜ Yayını Sayı 101, İstanbul
- Ateşok, G.**, 1977, Mangan Cevherlerinin Yüksek Alan Şiddetli Manyetik Ayırma ile Zenginleştirilmesi, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 5. Kongresi, Ankara
- Balaz, P., Ebert, I.**, 1991, Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, Hydrometallurgy 27, 141-150.
- Balaz, P.**, 2000, Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier Science B.V., Amsterdam
- Balaz, P.**, 2003, Mechanical activation in hydrometallurgy, Int. J. Of Mineral Processing, 72, 341-354
- Benkli Y. E., Boyrazlı M., Avdallar V., Çizmecioğlu Z., Artır R., 2008 , Organik Esaslı Bağlayıcı ile Soğukta Sertleşen Kompozit Pelet Üretiminin Araştırılması, 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul
- Beolchini, F.**, Petrangelipapini, L., Toro, I., Trifoni, M., 2001, Acid leaching of manganiferous ores by sucrose: kinetic modeling and related statistical analysis, Minerals Engineering 14 (2), 175–184.
- Chandra, N.**, Amritphale, S.S., Pal, D., 2011, Manganese recovery from secondary resources: A green process for carbothermal reduction and leaching of manganese bearing hazardous waste, Journal of Hazardous Materials, 186, 293–299
- Channon, W.P. ve See, J.B.**, 1977, The Reduction of Fluxed ve Non-Fluxed Manganese Ores by Ferromanganese Silicide, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 151-162
- Chatterjee, K.K.**, 2007, Uses of Metals and Metallic Minerals, New Age International (P) Limited, Publishers, 4835/24, Ansari Road, Daryaganj, New Delhi-110002, ISBN (13) : 978-81-224-2511-6, pp:111-132

- Cheng, Z., Zhu, G., Zhao, Y.**, 2009, Study in Reduction-Roast Leaching Manganese From Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Cornstalk As Reductant , Hydrometallurgy 96, 176–179
- Çardaklı, İ. S.**, 2010, Production Of High Carbon Ferromanganese From A Manganese Ore Located In Erzincan, A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, Ankara
- Das, A. P., Swain, S., Panda, S., Pradhan, N., Sukla, L.B.**, 2012, Reductive Acid Leaching of Low Grade Manganese Ores, Geomaterials, 70-72, doi:10.4236/gm.2012.24011 Published Online October 2012 (<http://www.SciRP.org/journal/gm>)
- Demir, F.**, 2014, Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle FeCrC Takviyeli Ni Esaslı Kompozit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ
- Doerr, H., Hoster, T., Neuschuetz, D., Radke, D., Janssen, W., ve Ulrich, K.**, 1986, Process for the Production of Ferromanganese, U.S. Patent Nr: 4,576,638, Germany
- Dolotova, I.A.**, 1973, Beneficiation of manganese sludge at the Industrial flotation section of the chkalov Concentration Plant, Che. Abst . Vol . 79
- Dressel, W. M.**, ve Kenworthy, H., 1961, Thermal Behaviour of Manganese Minerals in Controlled Atmospheres, U. S. B. M., Rep., no. 576, p.35
- Emeksiz, F. ve Sevinç, N.**, 1993, Denizli-Tavas Manganez Cevherlerinden Yüksek Karbonlu Ferromanganez Eldesi, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, Ankara, sf. 311-322
- Eric, R.H., Hejja, A.A. ve Stange, W.**, 1991, Liquidus Temperature and Electrical Conductivities of Synthetic Ferromanganese Slags, Minerals Engineering, Vol:4, No:12, pp. 1315-1332
- Eric, R.H., ve Burucu, E.**, 1992, The Mechanism and Kinetics of the Carbothermic Reduction of Mamatwan Ore Fines, Minerals Engineering, Vol:5, No:7, pp. 795-815
- Fokina, E.L., Budim, N.I., Kochnev, V.G., Chemik, G.G.**, 2004, Planetary mills of per continuous action, J. Mater. Sci., 39, 5217-5221.
- Gaudin, A.M., Ergunalp, F.**, 1946, Sülfür Olmayan Minerallerin Flotasyonu
- Gock, E., Kurrer, K. E.**, 1998, Increased efficiency of the vibratory milling process with the eccentric vibratory mill, Aufbereitungs-Technik, 39, 103-111.
- Gock, E., Vogt V., Florescu, R.**, 2001, Prototype of a new centrifugal tube mill for ultrafine grinding, Aufbereitungs-Technik, 42, 459-468.
- Göktaş, M.**, 2013, Mermer Sanayi Atıklarından Yapay Kalsiyum Silikat Üretiminde Aşırı Öğütmenin Etkilerinin Seramik Malzemeler Üzerinde Araştırılması, Doktora

Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya

- Grimanelis D., Vazarlis H.**, 1991, Leaching of a rich Greek manganese ore by aqueous solutions of sulphur dioxide”, Technical note, Hydrometallurgy Volume 31, Issues 1–2, September 1992, Pages 139–146
- Grimsley, W.D.**, 1977, The Mechanism and Rate of Reduction of Mamatwan Manganese Ore Fines by Carbon, National Institute for Metallurgy, Report No: 1913, South Africa
- Hahn, Jr., W. C. ve Muan, A.**, 1960, Studies in the System Mn - O, Am. Jour. Of Sci., Vol. 258, pp. 66 – 78
- Hazek, M.N., El 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
- Juhasz, A.Z.**, 1974, Mechanochemical activation of silicate minerals by dry fine grinding, Aufbereitungs-Technik 10, pp; 558-562.
- İmer, T., Kalfaoğlu, F., Sevinç, N. ve Geveci, A.**, 1997, Denizli-Tavas Mangan Cevherinden Ergitme Yöntemiyle Yüksek Karbonlu Ferromangan Elde Edilmesi, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Cilt 1, sf. 23-28
- Kıdımın F.B.**, 2009, Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana
- Kononov, R., Ostrovsk, O., Ganguly, S.**, 2008, Carbothermal Reduction of Manganese Oxide in Different Gas Atmospheres, 662-Volume 39b, Metallurgical and Materials Transactions B
- Koursaris, A., ve See, J.B.**, 1980, The Resistivity of Mixtures of Mamatwan Manganese Ore and Reducing Agents, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 229-238
- Krauskopf, K.B.**, 1979, Introduction to Geochemistry (2. Edition), McGraw-Hilland Kogakusha, pp.617
- Kurşun, İ., Acarkan, N., ve Kökkılıç, O.**, 2005, Manyetik Ayırma ile Demir Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Son Gelişmeler, Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciligi ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul, 331-334
- McRae, L.B.**, 1981, The Prereduction of Mamatwan Type Ores, National Institute for Metallurgy, Report No: 2020, South Africa
- Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K.**, 2002, Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling, Mater. Sci. Eng., A332, 75-80.

- Mio, H., Kano, J., Saito, F.**, 2004, Scale-up method of planetary ball mill, Chem. Eng. Sei., 59, 5909-5916.
- Nagoya, Y., Murai, K., Amano, H. ve Soga, Y.**, 1981, Direct Method for Production of High-Grade High Purity Ferromanganese, U.S. Patent Nr: 4,282,032, Tokyo
- Olsen, S.E., Tangstad, M.**, 2004, Silicomanganese Production-Process Understanding, Tenth International Ferroalloys Congress; 1-4 February 2004, Transformation through Technology, Cape Town, South Africa ISBN: 0-9584663-5-1
- Olsen S.E., Tangstad M. ve Lindstad T.**, 2007, Production of Manganese Ferroalloys, Tapir Academic Press
- Ostrovski, O., Anacleto, N., Ganguly, S.**, 2004, Reduction of Manganese Ores By Methane containing Gas, Tenth International Ferroalloys Congress; 1-4 February 2004, "*Transformation through Technology*" Cape Town, South Africa
- Ostrovski, O., Zhang, G.**, 2006, Reduction and Carburization of Metal Oxides by Methane-Containing Gas, American Institute of Chemical Engineers AIChE Journal, Vol. 52, No. 1, 300–310
- Önal, G. ve Ateşok, G.**, 1994, Cevher Hazırlama El Kitabı, ISBN 9757946001, 9789757946007, İstanbul
- Öztürk, M.**, 2011, Çay Atıklarının Değerlendirilmesi
- Padden, S.A. ve Reed, J.S.**, 1993, Grindings Kinetics and Wear During Attrition Milling, Am. Cer. Soc. Bull., vol 77, pp. 101-103.
- Pagnanelli, F., Garavini, M., Vegliò, F., Toro, L.**, 2004, Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions obtained from reductive leaching of low grade manganese ores, Hydrometallurgy 71, 319–327
- Palaniandy, S., Azizli, K. A. M., Hussin, H., Hashim, S. F. S.**, 2008, Mechanochemistry of silica on jet milling, J. Mater. Process Technol., 205, 119-127.
- Pourghahramani, P., Forssberg, E.**, 2007, Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate, Int. J. Miner. Process. 82, 96–105
- Rankin, W.J., ve See, J.B.**, 1978, The Slag-Metal Equilibrium and the Activities of Slag and Metal Components in the Production of High-Carbon Ferromanganese, National Institute for Metallurgy, Report No: 1959, South Africa
- Rankin, W. J. ve Van Deventer, J. S. J.**, 1980, The Kinetics of the Reduction of Manganous Oxide by Graphite, South African Inst. of Min. and Metallurgy, pp. 239 – 247
- Rose, A.W. ve Burt, D.M.**, 1979, Hydrothermal Alterations: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Sec. Ed., (Ed: H.L. Barnes), John Wiley & Sons, New York, pp.173-235
- Song, J., Zhu, G., Zhang, P., Zhao, Y.**, 2010, Reduction of Low-Grade Manganese

Oxide Ore By Biomass Roasting, Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)Vol.23 No.3 pp223-229

- Su, H.F., Wen, Y.X., Wang, F., Sun, Y.Y., Tong, Z.F.**, 2008, Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H₂SO₄ using cane molasses as reductant, Hydrometallurgy 4, 6–9.
- Suryanarayana, C.**, 2001, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46, 1–184
- Suzuki, S.**, 1994, Preferential Sputtering and Surface Segregation of Mn in Fe-Mn Alloys, Materials Transactions JIM, Vol:35, pp. 192-195
- Şimşek S.**, 2011, Düşük Tenörlü Mangan Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana
- Tekin T., Bayramoğlu, M.**, 1993, Kinetics of the Reduction of MnO₂ with Fe²⁺ Ions in Acidic Solutions, Hydrometallurgy, Volume 32, Issue 1, Pages 9–20
- Tereyama, K., Ishiguro, T., Watanabe, H.**, 1996, Reduction Mechanism of Iron-Manganese Oxide with Carbon, Materials Transactions, JIM, Vol.37, No 5 ,pp1247-1250
- Tian, X., Wen, X., Yang, C., Liang, Y., Pi, Z., Wang, Y.**, 2010, Reductive Leaching of Manganese From Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Corncob As Reductant in Sulfuric Acid Solution, Hydrometallurgy 100, 157–160
- Tranell, G., Gaal, S., Lu, D., Tangstad, M., Safarian, J.**, 2007, Reduction Kinetics Of Manganese Oxide From HC FeMn Slags, INFACON XI, Innovations in Ferroalloy Industry
- Trifoni, M., Toro, L., Vegliò, F.**, 2001, Reductive leaching of manganiferous ores by glucose and H₂SO₄: effect of alcohols, Hydrometallurgy 59, 1–14.
- Tunça, T., Apaydın, F., ve Yıldız, K.**, 2012, Effects of Mechanical Activation on the Structure of Nickeliferous Laterite, Proceedings of the 2nd International Congress APMAS 2012, Antalya,Turkey
- Uçar G.**, 2010, Bazı Metal Sülfidlerin Mekanokimyasal Yöntemle Çözündürülmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 2010
- Vegliò, F., Trifoni, M., Abbruzzese, C., Toro, L.**, 2001, Column leaching of a manganese dioxide ore: a study by using fractional factorial design, Hydrometallurgy 59, 31–44.
- Welham, N.J.**, 2002, Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, Int. J. Miner. Process., 67, 187-198.
- Wills, B.A., ve Munn, T.N.**, (2006), Mineral Processing Technology, An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Seventh Edition Elsevier

Science & Technology Books, October 2006, P:226

- Yarkadaş, G. ve Yıldız, K.**, 2010, Kromitin Soda Kavurması Kinetiğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 14. Cilt, 2. Sayı, s.128-133
- Yıldız K.**, 2010, Mekanik Aktive Edilmiş Karbonatlı Mangan Cevherinin Sülfürik Asit Liçi, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 14. Cilt, 1. Sayı, s. 50-54, 2010
- Zhang, W., Cheng, C.Y.**, 2007 a, Manganese metallurgy review, Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, Hydrometallurgy 89, 137–159
- Zhang, W., Cheng, C.Y.**, 2007 b, Manganese metallurgy review, Part II: Manganese separation and recovery from solution, Hydrometallurgy 89, 160–177
- Zhang, W., Cheng, C.Y.**, 2007 c, Manganese Metallurgy Review, Part III: Manganese Control in Zinc and Copper Electrolytes, Hydrometallurgy 89, 178–188
- Zhang, Y., You, Z., Li, G., Jiang, T.**, 2013, Manganese extraction by sulfur-based reduction roasting-acid leaching from low-grade manganese oxide ores, Hydrometallurgy 133, 126–132

URL-1 <http://www.madencilik-turkiye.com/haberler/haberdetay/127>, Türkiye'nin İlk Ferro Siliko Tesisi Tosya'ya Kuruldu, 30-11-2011

URL-2 <http://tr.wikipedia.org/wiki/Mangan>, 2012, %99,99 Safılıktaki Mangan, 15-05-2012

URL-3 http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/713a23c14b5033a_ek.pdf

URL-4 <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik640.pdf>, 10.04.2013

URL-5 http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/bdt/kutuphane/mtadergi/77_7.pdf, 10.04.2013

URL-6 <http://www.manganese.org>, 10.04.2013

URL-7 http://tr.wikipedia.org/wiki/Multi_Gravite_Separat%C3%B6r, 2013

URL-8 <http://mcgroup.co.uk/news/20120613/south-africa-retains-position-manganese-production-leaders.html>, 05/06/2014

URL-9 <http://www.biriz.biz/cay;8>. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 2001

URL-10 http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php, 2014

URL-11 www.calphad.com, 2014

URL-12 http://abinitio.ihk.rwth-aachen.de/index.php?id=project_a3, 2014

URL-13 http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Mn-Si.jpg&dir=FSstel, 2014

URL-14 <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11669-007-9061-6>, 2014

EKLER

Tablo 1.Kurutulan peletlerin çapları

Öğütölme süreleri	Pelet çapları (cm)
10 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	1.5, 1.7, 1.8, 2.1, 1.7
15 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	1.6, 1.7, 1.9, 1.7, 1.7
15 saatlik aysız mekanik alaşımlanmış numune	1.5, 1.6, 1.6, 1.7, 1.7
20 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	1.6, 1.5, 1.4, 1.4, 1.7
30 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	2.3, 1.7, 1.3, 1.7, 1.4
60 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	2.1, 2.0, 2.3, 2.1, 2.1
90 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	1.8, 1.8, 1.9, 1.9, 2.1
120 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	1.5, 1.7, 1.9, 1.6, 2.0

Tablo 2. Ortalama kuru pelet mukavemetleri

Öğütölme süreleri	Ortalama pelet mukavemetleri (ton)
10 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	0.5
15 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	0.5
15 saatlik aysız mekanik alaşımlanmış numune	2.5
20 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	0.125
30 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	0.25
60 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	0.4
90 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	0.5
120 saatlik mekanik alaşımlanmış numune	5.375

Tablo 3. Şekil 6.13.'ün verileri

Sıcaklık	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk
1000	48,23	48,8518	49,38406	50,15945
1100	49,13117	52,72404	53,51019	54,20933
1200	50,47086	54,70957	55,93407	56,76736
1300	54,6304	54,5	57,99	58,7682
1400	55,25	55,78	59,65	62,2249

ÖZGEÇMİŞ

27 Nisan 1987’de Kars’ta doğdu. İlköğretimini Kars’ta tamamladı. 2005 yılında Adana ÇEAŞ Seyhan Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde mühendislik eğitimine başladı ve 2010 yılında mezun oldu. 2009 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi Dış Ticaret Programı’ndan 2011 yılında; 2011 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi İktisat Bölümü’nden ise 2013 yılında mezun oldu. 2010 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans eğitimine başladı, 2012 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen devam etmektedir.