

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DENİZLİ-TAVAS MANGAN CEVHERİNDEN
KARBOTERMAL REDÜKSİYONLA FERROMANGAN
ÜRETİMİNE AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan ÇİL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Haziran 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**DENİZLİ-TAVAS MANGAN CEVHERİNDEN
KARBOTERMAL REDÜKSİYONLA FERROMANGAN
ÜRETİMİNE AKTİVASYONUN ETKİSİ**

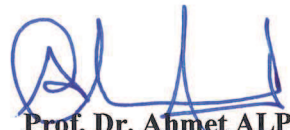
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Gökhan ÇİL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20 / 06 / 2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Kenan YILDIZ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Ahmet ALP
Üye


Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam sırasında engin bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Kenan YILDIZ'a ve çalışmamın deneysel kısmında bilgisine başvurduğum ve yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Tuğba TUNÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana Yüksek Lisans yapma imkânını sunan ve deneysel çalışmalarımda sağladıkları imkânlardan dolayı SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne ve Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim.

Bu teze 2013-50-01-002 nolu yüksek lisans tez kapsamında maddi olarak destek veren Sakarya Üniversite'sine teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadarki hayatım boyunca her an yanımda olduklarını bildiğim sevdiklerime, eğitimim esnasında manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Canan HABİBOĞLU'na ve benden maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	X
ÖZET.....	Xi
SUMMARY.....	Xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
MANGAN.....	3
2.1. Manganın Tarihçesi.....	3
2.2. Manganın Mineral Yapısı ve Özellikleri.....	4
2.3. Mangan Cevheri Rezervleri.....	7
2.3.1. Dünya’da mangan cevheri rezervleri.....	7
2.3.2. Türkiye’de mangan cevheri rezervleri.....	8
2.4. Mangan Üretimi.....	10
2.4.1. Dünya’da mangan üretimi.....	10
2.4.2. Türkiye’de mangan üretimi.....	11
2.5. Manganın Kullanım Alanları.....	12

BÖLÜM 3.

FERROMANGAN.....	14
3.1. Ferromanganın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	14
3.2. Ferromangan Türleri.....	16
3.3. Ferromangan Üretim Yöntemleri.....	17
3.3.1. Yüksek karbonlu ferromangan üretimi.....	18
3.3.1.1. Elektrik fırını üretimi.....	18
3.3.1.2. Yüksek fırın üretim.....	20
3.3.2. Orta ve düşük karbonlu ferromangan üretimi.....	21
3.3.2.1. Silikotermik redüksiyon ile üretim.....	21
3.3.2.2. Yüksek karbonlu ferromanganın dekarbürizasyonu..	21
3.4. Dünya’da ve Türkiye’de Ferromangan Üretimi.....	22
3.5. Ferromanganın Kullanım Alanları.....	24
3.6. Mangan Cevherinin Karbon ile Redüksiyonunun Termodinamiği...	25

BÖLÜM 4.

KATILARIN AKTİVASYONU.....	32
4.1. Giriş.....	32
4.2. Mekanokimyasal İşlemin Teorisi.....	32
4.3. Mekanik Aktivasyon.....	34
4.4. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar.....	37
4.5. Mekanik Aktivasyonun Metalurjide Kullanımı.....	39
4.5.1. Lurgi-Mitterberg prosesi.....	39
4.5.2. Activox prosesi.....	39
4.5.3. Irigetmet prosesi.....	41
4.5.4. Sunshine prosesi.....	41
4.5.5. Metprotech prosesi.....	41
4.5.6. Melt prosesi.....	42

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
5.1. Numunelerin Hazırlanması.....	44
5.2. Partikül Boyut Analiz Çalışmaları.....	45
5.3. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları.....	45
5.4. SEM Çalışmaları.....	46
5.5. Aktivasyon Çalışmaları.....	46
5.6. Karbotermal Redüksiyon Çalışmaları.....	47

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	48
6.1. Kalsinasyon Sonrası Karakterizasyon İşlemleri.....	48
6.2. Aktivasyon Sonrası Karakterizasyon İşlemleri.....	50
6.3. Mangan Cevherinin Karbotermal Redüksiyonu.....	59
6.3.1. Redüksiyon derecesinin tespiti.....	59
6.3.2. Mangan cevherinin karbotermal redüksiyon deneyleri.....	60
6.4. Redüksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	64

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
7.1. Sonuçlar.....	71
7.2. Öneriler.....	72

KAYNAKLAR.....	74
----------------	----

EKLER.....	78
------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	80
---------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
A ₀	: Kalsine mangan cevheri + grafit
A ₆₀	: 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri + grafit
ASTM	: Amerikan standart
CO _{ÇIKAN}	: Karbotermal redüksiyon sonrası açığa çıkan karbon monoksit
EDS	: Elementsel noktasal analiz
M.K.E.	: Makina ve Kimya Endüstrisi
M.T.A.	: Maden Tetkik ve Arama
%R	: Redüklenme derecesi
RO _{TOPLAM}	: Mangan cevherindeki redüklenir oksitlerden giderilebilir toplam oksijen miktarı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopi
USGS	: Amerika Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmaları

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Manganit minerali.....	6
Şekil 2.2.	Rodokrozit minerali.....	6
Şekil 2.3.	Todorokite minerali	7
Şekil 3.1.	Demir-mangan ikili sistem faz diyagramı.....	14
Şekil 3.2.	Yüksek karbonlu ferromangan üretiminde temel reaksiyonlar.....	19
Şekil 3.3.	1 atm basınçta Mn-O-C için ellingam diyagramı.....	25
Şekil 3.4.	Demir oksitler ve mangan oksitlerin doğrudan indirgenmesinde termodinamik denge diyagramı.....	26
Şekil 3.5.	İkili Mn-C faz diyagramı.....	29
Şekil 3.6.	MnO'in C yada Fe ₃ C ile redüksiyonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak serbest enerji değişimleri.....	30
Şekil 3.7.	Mn-O-C sistemi için oksijen potansiyeli-sıcaklık diyagramı.....	31
Şekil 4.1.	Darbe etkisiyle oluşan magma.....	33
Şekil 4.2.	Mekanik olarak aktive durumunun genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisi.....	35
Şekil 4.3.	Mekanik aktivasyon süresi-Spesifik yüzey alanı ilişkisi.....	36
Şekil 4.4.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri.....	37
Şekil 4.5.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri.....	38
Şekil 4.6.	Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması.....	39
Şekil 4.7.	Activox prosesinin şematik görünümü.....	40
Şekil 4.8.	Sülfürlü cevherlerden altının kazanımı için uygulanan activox prosesi	40
Şekil 4.9.	Liç ünitesinin akım şeması.....	43
Şekil 5.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan partikül boyut analiz test cihazı	45
Şekil 5.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen.....	46
Şekil 5.3.	Karbotermal redüksiyon işlemlerinde kullanılan yatay tüp fırın...	47

Şekil 6.1.	Orijinal mangan cevheri konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi	48
Şekil 6.2.	Kalsine edilmiş mangan cevheri konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi.....	49
Şekil 6.3.	Kalsine, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi.....	50
Şekil 6.4.	15, 30, 60, 90 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kalsine mangan cevheri konsantresinin % amorflaşma derecesi.....	51
Şekil 6.5.	Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri.....	52
Şekil 6.6.	X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi.....	52
Şekil 6.7.	Mangan cevheri konsantresinin partikül boyut analizi grafikleri	53
Şekil 6.8.	Mangan cevheri konsantresinin SEM görüntüleri.....	55
Şekil 6.9.	Mangan cevheri konsantresinin SEM-Mapping görüntüleri.....	56
Şekil 6.10.	1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda redüksiyon verimleri.....	61
Şekil 6.11.	3 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda redüksiyon verimleri.....	63
Şekil 6.12.	5 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda redüksiyon verimleri.....	64
Şekil 6.13.	Kalsine mangan cevheri + grafit karışımının 1200 °C'de 3 saat karbotermik redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi.....	65
Şekil 6.14.	60 dakika aktive edilmiş mangan cevheri + grafit karışımının 1200 °C'de 3 saat karbotermik redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi.....	66
Şekil 6.15.	60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri + grafit karışımının 1200 °C'de 5 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi.....	67
Şekil 6.16.	Kalsine mangan cevheri + grafit karışımının 1200 °C'de 5 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi.....	68
Şekil 6.17.	60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri + grafit karışımının 1300 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi.....	69

Şekil 6.18. Kalsine mangan cevheri + grafit karışımının 1300 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi..... 70

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Manganın fizikokimyasal özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	Önemli mangan mineralleri.....	5
Tablo 2.3.	Dünya mangan rezervleri.....	8
Tablo 2.4.	Türkiye'deki mangan rezervleri.....	9
Tablo 2.5.	Dünya mangan cevheri üretimi.....	11
Tablo 2.6.	Denizli-Tavas-Ulukent mangan yatağından yapılan üretim miktarları.....	12
Tablo 3.1.	Mn-C sisteminde farklı karbür çeşitleri.....	15
Tablo 3.2.	Ferromangan türleri.....	16
Tablo 3.3.	Dünya ferromangan üretimi.....	23
Tablo 3.4.	ABD'de mangan ve ferromanganın kullanım alanları.....	24
Tablo 5.1.	Kalsine Denizli-Tavas mangan cevherinin XRF analizi.....	44
Tablo 6.1.	Kalsine edilmiş, 60 dakika ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin partikül boyut dağılımı...	54
Tablo 6.2.	Kalsine edilmiş ve kalsinasyon sonrası 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin farklı sıcaklık ve saatlerde karbotermal redüksiyon sonuçları.....	60

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ferromangan, Karbotermal Redüksiyon, Mekanik Aktivasyon

Mangan, endüstride çok sayıda kullanımı olan bir elementtir. Tüm manganın % 95'i günümüzde demir ve çelik üretiminde kullanılmakta, geri kalan kısmı kuru hücre pillerinde ve belirli kimyasal amaçlarla kullanılmaktadır. Mangan, demir içeren ürünlerin mukavemet, sertleştirilebilirlik, tokluk ve işlenebilirlik gibi belli özellikleri sağlamak için kullanılan bir alaşımlama elementidir. Kükürdü bağlayıcı, deokside edici ve alaşımlama amacıyla demir ve çelik üretiminde de öneme sahip olan bir metaldir. Demir ve çelik endüstrisinde kullanılan manganın çoğu ferromangan ve silikomangan formundadır. Mangan ilavesi, demir üretimi esnasında cevher formunda, çelik üretim kademesinde de ferromangan alaşımı olarak katılabilmektedir.

Çalışmanın ilk kademesinde Denizli-Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevheri 1000°C de 2 saat süreyle kalsine edilmiş, daha sonra bir gezegensel değirmende farklı öğütme sürelerinde mekanik olarak aktive edilmiştir ve mangan cevherinin yapısı üzerine mekanik aktivasyonun etkileri X-ışını difraksiyon, tarama elektron mikroskopisi ve partikül boyut analizi ile incelenmiştir.

İkinci kademede, hem aktive edilmemiş hem de aktive edilmiş mangan cevheri 1100°C – 1300°C sıcaklık aralığında, 1, 3 ve 5 saat süreyle grafitle argon atmosferi altında redüklenmiştir. Redüksiyon dereceleri, cevherdeki ağırlık kayıpları kullanılarak hesaplanmıştır. Redüklenmiş numuneler EDAX ile beraber tarama elektron mikroskopisi ile incelenmiş ve redüksiyon esnasında oluşmuş fazlar X-ışını difraksiyon analizi ile tespit edilmiştir.

Deneysel sonuçlara göre, aktive olmamış mangan cevherinin 1100°C ve 1200°C de 1 saatlik sürede redüksiyon dereceleri sırasıyla % 34,29 ve % 55,11 dir. Aynı redüksiyon koşulları altında aktive edilmiş (60 dak) mangan cevherinin redüksiyon dereceleri sırasıyla % 41,70 ve % 70,43 dür. Sonuç olarak mangan cevherinin mekanik aktivasyonu ile redüksiyon derecesi artmıştır.

EFFECT OF ACTIVATION ON FERROMANGANESE PRODUCTION FROM DENIZLI-TAVAS MANGANESE ORE BY CARBOTHERMAL REDUCTION

SUMMARY

Keywords: Ferromanganese, Carbothermal Reduction, Mechanical Activation

Manganese is an element which has numerous applications in industry. Roughly 95% of all manganese units are used in iron and steel production nowadays and the remaining parts are used for the production of dry cell batteries and for certain chemical aims. Manganese is used as an alloying element for its beneficial properties such as strength, hardenability, toughness and workability of ferrous products and it is also essential to iron and steel production by virtue of its sulphur-fixing, deoxidizing, and alloying properties. Most of the manganese used in iron and steel industry are in the form of ferromanganese and silicomanganese. The addition of manganese can be in the form of its ore during the ironmaking or as ferromanganese alloy in the steelmaking stage.

In the first step of this study, manganese carbonate ore from Denizli-Tavas region was calcined at 1000°C for 2 h and then activated mechanically in a planetary mill for different milling times and the effects of mechanical activation on the structure of manganese ore were examined using of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and particle size analysis.

In the second step, both non-activated and activated manganese ore were reduced with graphite at temperatures between 1100°C – 1300°C for 1, 3 and 5 h under argon atmosphere. The reduction degrees were calculated using of weight losses in the ore. The reduced samples were examined with scanning electron microscopy attached with EDAX and the phases formed during reduction were detected by X-ray diffraction analysis.

According to the experimental results, the reduction degrees of non-activated manganese ore at 1100°C and 1200°C for 1 h were 34,29% and 55,11%, respectively. The reduction degrees of the activated (60 min) manganese ore at the same reduction conditions were 41,70% and 70,43%, respectively. As the result, the reduction degree was increased with mechanical activation of manganese ore.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Karbonatlı mangan cevheri doğal formunda çok az ticari ilgiye sahiptir. Genellikle işleme tabi tutulup metalik hale ya da elektrolitik mangan dioksit veya kimyasal olarak üretilen mangan dioksit gibi diğer mangan bileşiklerine haline dönüştürülür [1].

Mangan, çelik üretimi, karbon-çinko piller, gübreler ayrıca tuğlalar, boyalar ve ilaçlar için renklendirici gibi birçok önemli endüstriyel uygulamalarda kullanılan stratejik bir elementtir. Dünyada yıllık mangan tüketimi 1.500.000 tonun üzerindedir ve bu artışa doğru gitmektedir [2].

Yakın yıllarda dünya mangan talepleri, özellikle Çin'de artan çelik üretimiyle artmış durumda bulunmaktadır. Günümüzde, dünya mangan tüketiminin çoğu, demir yapma bileşeni de dahil olmak üzere toplam talebin % 85-90 aralığında çelik üretimi için ayrılmıştır. Manganın çoğu, çelik yapımında ferromangan alaşımı formunda tüketilir. 2004'te mangan tüketimi 2003 tüketimine kıyasla % 60 daha yüksekti. Dünya mangan cevheri tüketimi, ağırlık bazında 2004 yılı ile karşılaştırıldığında 2004 ve 2005 yılında kararlı bir şekilde yükseldi. % 40 tenörlü metalurjik cevherin uluslararası fiyatı 2004'te % 16, 2005'te ise % 63 kadar artmıştır [3].

Genellikle 1 ton ferromangan elde etmek için 3 ton mangan cevheri gerekmektedir. Mangan cevheri 20-60 mm boyut aralıklarında, tozsuz parça cevher olmakta ve yüksek basınç mukavemeti taşımaktadır Ayrıca minimum % 45 Mn içermeli ve cevher içindeki SiO₂ içeriği % 11'den küçük olmalıdır. Ancak Dünya'daki bazı tesislerde (Yugoslavya, İtalya, Norveç ve Japonya gibi) % 40 civarında Mn içerikli cevherler de ferromangan üretiminde kullanılmaktadır.

Demir-çelik endüstrisinin en önemli girdilerinden olan ferromangan ithalatı için büyük çapta döviz kaybını önlemek ve demir-çelik fabrikalarının emniyetli ve istikrarlı bir şekilde ferromangan ihtiyacını karşılamak için yurdumuzda ferromangan

tesisinin kurulması büyük önem taşımaktadır. İthal mangan cevherine dönük olarak bir ferromangan tesisi kurulması, Denizli-Tavas mangan cevheri bulununcaya kadar ekonomik olmamıştır. 4 milyon ton rezervli Denizli-Tavas mangan cevherinin varlığı, böyle bir tesis kurulması için yeterli gözükmektedir. Ayrıca, Türkiye'de ferromangan tesisinin kurulması halinde, ülkemizdeki diğer küçük rezervli mangan yataklarının da değerlendirilmesi imkânı doğacaktır [4].

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın proseslerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir [5].

Sonuç olarak bu yüksek lisans tez kapsamında, ülkemizde bulunan mangan rezervlerinden ferromangan üretimi proses parametrelerinin mekanik aktivasyonla geliştirilmesi, yüksek kalitede ve randımanda ferromangan üretimi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2. MANGAN

2.1. Manganın Tarihçesi

Mangan 1700'lerin sonlarında bir element olarak kabul edilmiştir. Ancak insanlar mangan bileşiklerini (diğer elementler ile birbirine bağlı mangan) bundan uzun yıllar önce kullanıyorlardı. Gerçekten, tarih öncesinden beri mangan içeren minerallerin kullanıldığını biliyoruz. 17.000 yıl öncelerinde yapılan mağara boyamaları böyle minerallerle yapılan izler olabilir. Birkaç bin yıl önce antik mısırlı zanaatçılar çömlerinde mangan bileşiklerini parlak koruyucu sır olarak kullandılar. Cam yapanlarda mangan bileşimlerini ilk zamanlardan beri kullandılar. Hem mısırlılar hem de romanlar mangan bileşiklerini cama renk eklemek, hem de camdan rengi kaldırmak için kullandılar. Bugün de mangan cama renk vermede kullanılmaktadır [6].

1774'te İsveçli bir kimyacı olan Scheele manganı bir element olarak tanıdı ve çalışanlarından biri olan J. G. Gahn aynı yıl içerisinde ayırdı. J.F. John 1807'de odun kömürü ve petrolün ufak miktarının karışımıyla yüksek sıcaklıkta karbonatı azaltarak saf olmayan metali elde etti. Daha sonra 1826 yılında Almanya'da Prieger potada %80 mangan içerikli ferromanganı üretti. Henry Bessemer çelikte kalıntı oksijene ve sülfüre erişmek için zorluklar yaşadı. Bu prosedür Bessemer prosesini mümkün kıldı ve bu yüzden modern çelik endüstrisinin yolunu açtı. Sonraları, 1866'da William Siemens, fosfor ve sülfür seviyesinin kontrol etmek amacıyla çelik üretiminde ferromanganın kullanılmasının patentini aldı. O zamandan beri mangan aşağı yukarı tüm ticari çelik üretimlerinde gereklidir. Bugün mangan genellikle demir ve çelik endüstrisinde ferromangan veya silikomangan şeklinde kullanılmaktadır [7].

2.2. Manganın Mineral Yapısı ve Özellikleri

Mangan, doğal olarak oksit, karbonat ve silikat hâlinde dağılmış olarak bulunan, metalik bir elementtir. En önemli bileşiği MnO_2 'dir. Yer kürede ortalama % 0,1 oranında bulunan mangan günümüz teknolojisinin vazgeçilmez hammaddelerindendir. Manganın Mn^{2+} , Mn^{3+} ve Mn^{4+} olmak üzere üç önemli yükseltgenme basamağı bulunmaktadır. Mangan, gümüş parlaklığında, sert ve kırılğan bir metaldir. En yaygın iyonu Mn^{2+} olup derin ortam koşullarında Fe^{2+} iyonuna, yüzeysel ortam koşullarında ise Ca^{2+} iyonuna benzer özellikler ve dağılımlar göstermektedir.

Ayrıca; Saf mangan normal hava şartlarına karşı dayanıklıdır, ergime noktasının ($1244^{\circ}C$) üstündeki sıcaklıklarda oksijen, kükürt ve fosforla kolayca bileşikler yapar. Bu nedenle metallere oksijen ve kükürdün giderilmesinde de kullanılır. Başta demir olmak üzere, silisyum, bakır, alüminyum, magnezyum, çinko, titan ile çeşitli özelliklerde alaşımlar yapar. Bunlardan en çok kullanılanları ferromangan (% 78 Mn), silikamangan (% 65–70 Mn) alaşımlarıdır [8].

Tablo 2.1. Manganın fizikokimyasal özellikleri [9].

Atom Numarası	25
Atomik Ağırlık	54,9380
Yoğunluk ($20^{\circ}C$ 'de)	$7,43 \text{ g/cm}^3$
Atomik Hacim	$1,39 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Erime Noktası	$1244^{\circ} C$
Kaynama Noktası	$2060^{\circ} C$
Özgül Isı ($25,2^{\circ}C$ 'de)	$0,48 \text{ J/g}$
Sertlik (Mohs skalasında)	5,0
Sıkıştırılabilirlik	$8,4 \times 10^{-7}$
Katılma Küçülmesi %	1,7
Standart Elektrot Potansiyeli	1,134 V
Manyetik Hassasiyet	$1,21 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$

Kimyasal olarak saf mangan, mangan oksitlerin kalsiyum, magnezyum ya da alkali metallere redüksiyonu ile elde edilir. Buna ek olarak saf mangan üretimi için elektrolitik bir method vardır. Mangan oksitler alkali metallere hibritleri ile indirgenildiğinde, mangan içeriği % 99,999 olan metal mangan elde etmek mümkündür [9].

Doğada bileşiminde mangan bulunan 300'den fazla mineral vardır. Bu minerallerden başlıcaları Tablo 2.2'de verilmektedir [10].

Tablo 2.2. Önemli mangan mineralleri [10].

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	Mn%	Sertlik	Yoğunluk ton/m ³
Pirolüsit	MnO ₂	Çelik gri-siyah	63,2	6-7	5
Ramsdellit	MnO ₂	Koyu gri-siyah	63	3	4,7
Polianit	MnO ₂	Siyah-Çelik gri	...	6-6,5	5
Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	Siyah-Çelik gri	62	4	4,3
Kriptomelan	KMn ₈ O ₁₆	Siyah-Çelik gri	45-60	5-6	4,3
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₈ 2H ₂ O	Koyu gri-siyah	35-60	5-6	4,4-4,7
Hausmanit	Mn ₃ O ₄	K.rengi-siyah	72	4,8	4,7-5
Braunit	3Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	K.rengi-siyah	50-60	6-6,5	4,7-4,9
Bixbit	(Fe, Mn) 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 gri	24	6	4,5-5
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik gri	24	5,2-5,6	4,5-5
Redokrosit	MnCO ₃	Kırmızı-pembe	48	3,5-4,5	3,3-3,6
Rodonit	MnSiO ₃	Pembe	4	5,5-6,5	3,4-3,6
Alabandit	MnS	Demir siyahı	Değişken (63,2)	3,5-4	3,95
Wad	Değişik	Siyah-esmersiyah	Değişken (63,2)	5-6	3-4,28

Mangan dioksitler, malzemelerindeki kristal yapı farklılıklarından dolayı büyük ve çeşitli bileşik gruplarını oluşturlar. Sınıflandırılan 30'un üstünde farklı bileşik mevcuttur. Yapısal farklılıklar, malzemenin hem termal hem de elektrokimyasal davranışlarına büyük oranda etkir [11].

Mangan dioksit birçok teknolojik uygulamalarda çok önemli bir konudur ve kobalt, nikel ve vanadyum ile karşılaştırıldığında, düşük maliyetli, bol miktarda bulunan, mükemmel elektrokimyasal performans ve çevreye zararsız olması gibi avantajları ile dikkat çekmektedir [12].

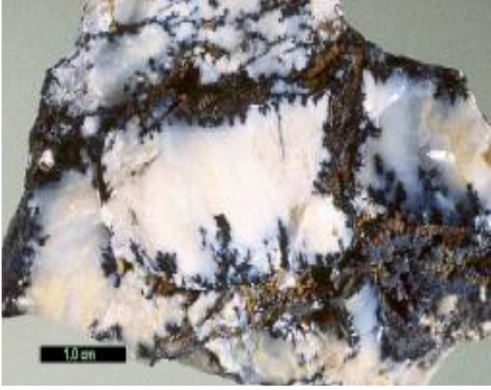
Metalurjik mangan cevherlerinden bir kısmı aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir [13,14].



Şekil 2.1. Manganit minerali [13].



Şekil 2.2. Rodokrozit minerali [13].



Şekil 2.3. Todorokite minerali [14].

2.3. Mangan Cevheri Rezervleri

2.3.1. Dünya’da mangan cevheri rezervleri

Mangan yer kabuğunun on ikinci (% 0,096) en bol bulunan elementidir. Mangan yatakları genellikle zengin demir oluşumları ile beraber çökelmiş oksit cevher tabakalarıdır. En yaygın mineral özellikle MnO_2 olan pirolüsit vardır. Mangan ayrıca pembe Redokrosit ($MnCO_3$), Rodonit ($MnSiO_3$), siyah manganit ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), alabanit (MnS) olarak da bulunur. Mangan ana kaynakları eski adıyla Sovyet Rusya, Brezilya, Güney Afrika, Avustralya, Gabon ve Hindistan’dır. Rusya ve Güney Afrika, dünya pirolüsütünün yaklaşık % 85’ini üretirler [3].

Dünya mangan rezervleri Tablo 2.3’te verilmiştir. Toplam mangan baz rezervleri yaklaşık 5 milyar ton olup, bu rezervlerin % 90’ı Güney Afrika ve Ukrayna’da bulunmaktadır [10].

Tablo 2.3. Dünya mangan rezervleri [10].

Ülkeler	Rezerv (Milyon ton)	Toplamda Oranı (%)
Afrika		
Güney Afrika	370	54,2
Gaban	45	6,6
Gana	1	0,1
Fas	1	0,1
Asya		
Çin	40	5,9
Gürcistan	7	1,0
Hindistan	24	3,5
Avrupa		
Ukrayna	135	19,8
Diğerleri	5	0,7
Orta ve Güney Amerika		
Brezilya	21	3,1
Meksika	4	0,6
Okyanusya		
Avustralya	30	4,4
DÜNYA TOPLAM	683	100,0
Gelişmiş Ülkeler	400	58,6
Gelişmekte olan Ülkeler	96	14,1
Çin ve Eski Sovyetler Birliği	187	27,4

Mangan nodülleri veya ferromangan konsantrasyonları genellikle % 30-36 arasında Mn içerirler. Bunlar diğer bir kaynak olan okyanus katmanlarında bulunmuştur. Bu nodüller Atlantik ve Pasifik'te, özellikle de Pasifik Okyanusunda bulunur. Bu derin denizlerdeki nikel, bakır, kobalt değerleri ilk etapta ilgi uyandırmasına rağmen, manganın bu büyük miktarı gelecekte önemli olabilir [3].

2.3.2. Türkiye'de mangan rezervleri

Türkiye mangan rezervleri görünür + muhtemel yaklaşık 4,56 milyon ton olup en önemlisi 4 milyon ton ile Denizli-Tavas bölgesinde bulunmaktadır. Ayrıca, ülkemizde belirli bölgelerde yaygın olarak mangan cevher yatakları bulunmaktadır. Ancak tenör ve rezervleri dünya mangan yatakları ile kıyaslandığında küçüktür [15]. Tablo 2.4'te Türkiye'deki mangan rezervleri yer almaktadır [16].

Tablo 2.4. Türkiye'deki mangan rezervleri [16].

Yatak Adı	İli ve İlçesi	Rezerv Görünür+Muhtemel (Bin ton)	Tenör (%)	Metal İçeriği	Açıklama
Dokuz tekne	Adana-Selimiye	76,5	20,0	15,30	25,0 Fe + 18,14 SiO ₂
Kontromtaşı	Artvin-Ardanuç	100	38,5	3,85	6,30 Fe + 1,38 SiO ₂
Paşalık	Artvin-Ardanuç	8,0	21,0	1,68	13,0 Fe + 19,0 SiO ₂
Balçı	Artvin-Borçka	20,0	42,17	8,43	5,6 Fe + 10 SiO ₂
Seçkiyat	Artvin-Borçka	28,8	34,09	9,82	1,67 Fe + 21,51 SiO ₂
Korucular	Artvin-Borçka	18,75	42,8	8,02	
Korucular	Artvin-Borçka	20,25	22,9	4,64	
Çavdarlı	Artvin-Şavşat	30,0	31,78	9,53	8,99 Fe + 10,28 SiO ₂
Ulukent	Denizli-Tavas	4.000	33,86	1354,4	5,53 Fe + 18,27 SiO ₂
Çağrangozü	Denizli-Tavas	5,0	57,85	2,89	
Erdoğmuş	Denizli-Tavas	9,2	40-45	3,86	
Dilli	Erzincan-Kemaliye	24,0	43,93	10,54	0,73 Fe + 2,58 SiO ₂
Dostallı	G.Antep-Burç	2,5	45,3	1,13	22,30 SiO ₂
Karlıca	G.Antep-Burç	8,4	34,73	2,91	
Zülfikar	G.Antep-Burç	30,0	32,62	9,78	36,29 SiO ₂
Y.Kalecik	G.Antep-Musabeyli	9,0	30-48	3,6	15,40 SiO ₂
K.Mustafapaşa	G.Antep-Musabeyli	145,0	53,65	7,78	21,50 SiO ₂
Suçıkan	Muğla-Fethiye	5,0	32,9	1,65	
Mendos	Muğla-Fethiye	23,0	49,35	11,35	
Çancıkörün	Rize-Fındıklı	5,0	46,90	2,35	4,70 SiO ₂
Çayrüzü	Rize-Çamlıhemşin	4,5	40,0	1,8	
Çubuklu	Trabzon-Araklı	18,0	45,0	8,1	
Kızırnas	Trabzon-Araklı	3,6	49,23	1,77	
Çağlayan	Trabzon-Maçka	1,5	45,3	0,68	4,0 Fe
Küçük yaz	Trabzon-Maçka	3,75	51,0	1,92	3,0 Fe
Ocaklı	Trabzon-Maçka	28,0	35,0	9,80	3,0 Fe
Kızılamba	Zonguldak-Ereğli	19,0	35,0	6,65	
Düzpelit	Zonguldak-Ereğli	5,0	25,0	1,25	
TOPLAM		4561,75	34,54	1 576	

Türkiye’de mangan cevheri üretimi Denizli-Tavas-Ulukent’de yapılmaktadır. Üretim ağırlıklı olarak Erdemir tarafından tüketilmektedir. Türkiye’de mangan kullanım alanları manganın dünyadaki kullanım alanlarıyla paralellik göstermektedir [15].

Türkiye mangan potansiyeli olarak % 0,11’lik bir paya sahiptir. Başka bir deyişle Türkiye’de dünya çapında büyük mangan yatakları yoktur. Mevcut yataklarda da Mn tenörü fazla yüksek değildir. Demirli mangan (% 10-35 Mn) cevherleri rezervlerin büyük bir bölümünü oluşturur [10]. Türkiye’de çıkarılan ham cevherin tenörleri genellikle % 35-45 arasında olup silis oranları da oldukça düşüktür. Mangan cevheri ile ilgili çeşitli sınıflamalar bulunmaktadır. Mangan cevheri, içerdiği mangan miktarına göre; manganlı demir (% 5-10 Mn), demirli mangan (% 10-35 Mn) ve mangan cevheri (% 35’den fazla Mn) olarak sınıflandırılırlar [16].

2.4. Mangan Üretimi

2.4.1. Dünya’da mangan üretimi

USGS tarafından tahmin edilen dünya mangan cevheri üretimi, 2010 yılında 14,2 milyon tondur. 2010 yılında dünya mangan üretimi, 2009 yılı ile karşılaştırıldığında brüt ağırlık bazında % 26, içerdiği ağırlık bazında % 31 artmıştır. Çin mangan cevheri lider üreticisidir. Manganın çoğu (% 95’i), bu 10 ülke tarafından üretilir. Dünya mangan cevheri üretimi Tablo 2.5’te verilmiştir [17].

Atık piller, harcanan elektrotlar, katalizörler, çelik hurda, çamur ve cüruf gibi mangan yatak malzemeleri ikincil mangan kaynaklarıdır. Mangan mineralleri genellikle çinko sfalerit cevherleri ve nikel laterit cevherleri ile ilişkilidir. Bunlar liç işleminin ardından sonraki işlem adımlarında atık madde olarak atılırlar. Bu mangan içeren endüstriyel atık maddeler potansiyel olarak önemli bir mangan kaynağı olabilir. Örneğin; Minara Resources Ltd’nin operasyonlarındaki liç çözeltilinde nikel/mangan konsantrasyonu 2:1 dir. Şirketin mevcut nikel üretimi yıllık 36.000 ton’dur. Bu nedenle, atık akımındaki mangan yıllık 18.000 ton’dur [3].

Tablo 2.5. Dünya mangan cevheri üretimi [17].

Ülkeler	Mn içeriği,%	2006	2007	2008	2009	2010
Avusturya	37-53	4,556	5,289	4,812	4,451	6,465
Brezilya	37-51	3,390	1,570	3,160	2,350	2,400
Çin	20-30	8,000	10,000	11,000	12,000	13,000
Gabon	45-53	3,000	3,300	3,250	1,992	3,201
Gana	32-34	1,659	1,173	1,261	1,007	1,000
Hindistan	10-54	2,084	2,300	2,400	2,500	2,600
Kazakistan	20-30	2,531	2,482	2,485	2,457	3,042
Meksika	36-37	346	423	472	330	485
G. Afrika	30-48	5,213	5,996	6,807	4,576	7,172
Ukrayna	30-35	1,606	1,720	1,447	932	1,589
Diğer	-	752	865	1,220	1,180	1,720
Toplam	-	33,100	35,100	38,300	33,800	42,700
Birimler bin ton cinsindedir						

2.4.2. Türkiye’de mangan üretimi

Türkiye’de mangan cevheri üretimi Denizli-Tavas-Ulukent’de yapılmaktadır. Yıllar itibariyle cevher üretim miktarları Tablo 2.6’da verilmiştir. Üretimin ağırlıklı olarak Erdemir tarafından tüketildiği görülmektedir. 1994’e kadar İsdemir ve Kardemir’in de tüketimi söz konusudur. Denizli-Tavas-Ulukent mangan cevherinden yapılan üretim miktarları dikkate alındığında, ortalama yılda 20.000 ton’un üzerinde üretimin gerçekleştirildiği görülmektedir.

Bununla birlikte Kardemir'in yıllık 20.000 ton civarında olan mangan ihtiyacı, % 41,5 Fe + % 4-4,5 Mn içeren Deveci siderit cevherlerinden yine yaklaşık yılda 150.000 ton cevher üretilerek karşılanmaktadır [10].

Tablo 2.6. Denizli-Tavas-Ulukent Mangan Yatağından Yapılan Üretim Miktarları (Tüketim Alanlarına Göre) [10].

Yıl	Erdemir (Ton)	İsdemir (Ton)	Kardemir (Ton)	Toplam Üretim (Ton)
1991	17,837	0	0	17,837
1992	11,870	2,780	2,309	16,959
1993	19,935	2,562	6,325	28,824
1994	27,103	2,142	2,788	32,034
1995	34,499	0	0	34,499
1996	0	0	0	0
1997	20,766	0	0	20,766
1998	42,100	0	0	42,100

2.5. Manganın Kullanım Alanları

Mangan cevherleri metalurjik, batarya ve kimya endüstrisinde kullanma amaçlı olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Metalurjik mangan cevheri % 48-50 Mn, batarya endüstrisinde kullanılan mangan cevheri % 78-85 MnO₂, kimya endüstrisinde kullanılan mangan cevheri % 74-84 MnO₂ içermektedir. Mangan cevheri parça halinde veya öğütülmüş olarak, konsantre olmuş, kalsine edilmiş, sinterlenmiş veya peletlenmiş şekillerde satılır.

Genelde mangan tüketiminin yaklaşık % 95'i parça mangan cevheri ve alaşımları şeklinde demir-çelik endüstrisinde, % 5'i de kimya sanayinde olmaktadır. Kimya sanayinde kullanılan mangan, değişik sahalarda ve miktarlarda olmak üzere, suni gübre, cam, pil, seramik, oto boyası, refrakter, çimento, ilaç, fotoğrafçılık, petrokimya ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır [15].

Metalurjide mangan, sülfür giderici, deoksidant, sertleştirilebilir çelikler için perlit artırıcı, bir ferrit sertleştirici gibi geniş bir kullanım aralığına sahiptir [7]. Çelik yapımında kullanılan yardımcı metallerin en önemli olanıdır; oksijeni ve kükürdü giderme amaçları için çeliğe mangan katılır. Böylece çelik haddelenme ve dövülme özelliklerini kazanır. Ayrıca mangan; çeliğe, yüksek bir çekme mukavemeti ve

uzama kabiliyeti kazandırır. Bu nedenle, özellikle manganlı çelikler; demiryolu raylarında, bağlantılarında, kesişme noktalarında, makaslarda ve bunun gibi yerlerde kullanılır [18].

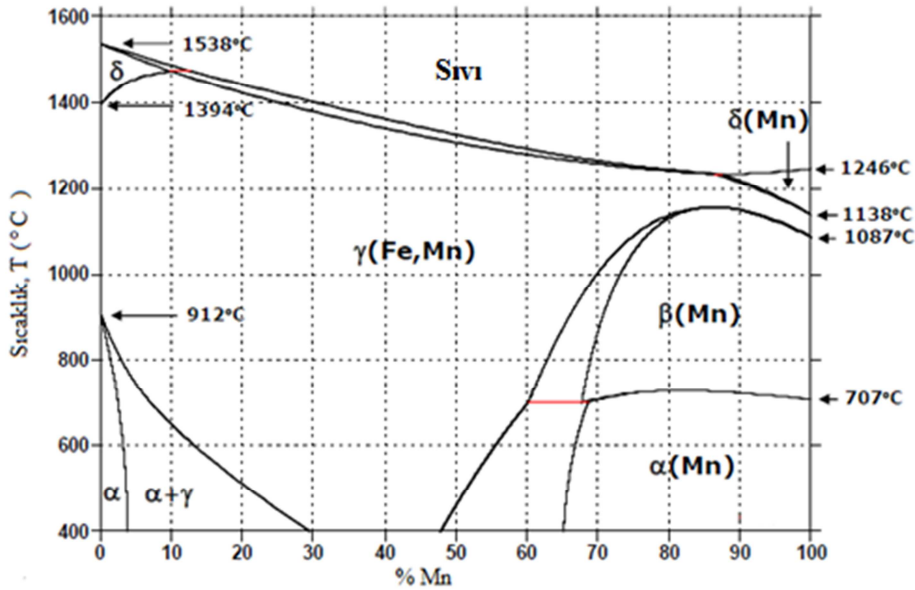
Mangan dioksit, eşsiz kimyasal ve fiziksel özellikleri ile birlikte elektrokimyasal reaksiyonlarda, tekrar şarj edilebilir pil, katalizörler, moleküler elekler, süper kapasitörler gibi geniş yapısal bir çeşitlilik içerisinde kullanılır. Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 gibi malzemelerin yüksek yoğunluklu manyetik depolama aracı, kataliz, iyon değişimi, moleküler adsorpsiyon, hava kirliliği ve elektrokimyasal malzemeleri gibi endüstriyel uygulamalarda, geniş bir yelpazesi var [12].

Dünya genelinde üretilen taşınabilir tüketim pillerinin çoğunda katot malzemesi olarak mangan dioksit kullanılır. Dünyada en yaygın pil sistemi sulu Zn/MnO_2 pil sistemi iken, 1980'lerden beri yüksek güçlü taşınabilir tüketici elektroniğinde Li/MnO_2 susuz sistemi popüler bir uygulama olarak bulunmuştur. Manganın bu popülaritesi, yüksek yoğunluğu ve saflığı ve mümkün olan şarjın uzun bir zaman periyodunda sürdürülebilirliği, onun fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin eşsiz kombinasyonuna bağlanabilir. Bu özellikler, düşük fiyat ve düşük toksisite ile birleşince, manganı yerini alması zor bir malzeme yapmaktadır [11].

BÖLÜM 3. FERROMANGAN

3.1. Ferromanganın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Saf demirde A_4 (1394°C) ve A_3 (912°C) gibi sabit sıcaklık dönüşümleri yer alır. İkili bir alaşım sistemi oluşturmak için bir element katı çözelti içine girdiği takdirde, bu dönüşümlerin her biri için belli sıcaklık aralığında meydana gelen bir faz kuralı gereklidir. Mangan gibi bazı elementler A_4 sıcaklığının ($\gamma \rightarrow \delta$) yükselmesine, daha düşük bir A_3 geçiş sıcaklığına ($\alpha \rightarrow \gamma$) sebep olur. Ayrıca Fe-C faz diyagramındaki γ alanı genişliğinin etkili bir şekilde artışına sebebiyet verir [19].



Şekil 3.1. Demir-mangan ikili sistem faz diyagramı [19].

Karbon düşük alaşımlı çeliklerde en önemli alaşım elementidir. Ayrıca çelikte kaçınılmaz elementlerden biridir. Bu yüzden, ferromangan alaşımındaki karbonun rolü üzerindeki araştırmalar ferromangan alaşımlarının geliştirilmesi için gereklidir. T. Kato'ya göre karbon, γ -Fe-Mn alaşımlarının kafes parametresini ve ürün

mukavemetini arttırmaktadır. Tian ve Zhang'a göre de karbon, ferromanganın martensitik dönüşümünü ($\gamma \rightarrow \epsilon$) güçlü bir şekilde bastırır [20].

Katı durumda mangan ve demir tamamen çözünebilirler. Bu sebeple karbür oluşumu demir ve manganın karbürleri şeklindedir. Mn-C denge diyagramına göre, oda sıcaklığındaki mangan karbürler kararsız Mn_7C_3 (zengin karbon) ve kararlı $Mn_{23}C_6$ (zengin metal)'dan oluşur. $974^\circ C$ ve $1717^\circ C$ arasında kararsız karbür Mn_5C_2 (geçiş karbürü), Mn_7C_3 ve $Mn_{23}C_6$ 'dir [21]. Literatürde mangan gibi geçiş elementlerinin kararlı karbürler oluşturduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, yüksek karbonlu ferromangan çoğunlukla demir ve manganın Mn_3C , Fe_3C , M_7C_3 gibi karbür formlarını içerirler. İkili Mn-C ve üçlü Fe-Mn-C sisteminden, mevcut olması muhtemel karbürler farklı olarak Tablo 3.1'de gösterilmiştir [22].

Tablo 3.1. Mn-C sisteminde farklı karbür çeşitleri [22].

Parametre	Karbür Çeşidi						Metalik Mn
	Zengin Karbon		Orta		Zengin Metal		
	Mn_3C_2	M_7C_3	Mn_5C_2	Mn_3C	$Mn_{15}C_4$	$Mn_{23}C_6$	
Kristal Yapı	-	Ortorombik	Monoklinik	Ortorombik	-	Kübik	Kübik
Molekül Ağırlığı	189	421	299	177	873	1337	55
Mn/C Atomik Oran	1,50	2,33	2,50	3,00	3,7	3,87	-
Ağ. % Karbon	12,7	8,55	8,03	6,78	5,5	5,39	0

3.2. Ferromangan Türleri

DIS, AFNOR NF, JIS, ASTM, GOST ve DIN gibi ferromangan sınıflandırılması için farklı standartlar vardır. ASTM standartlarında verilen özelliklerine göre Tablo 3.2’de 10 cinste 3 ana grup olarak verilmiştir [7].

Tablo 3.2. Ferromangan türleri [7].

Cins	Standart Ferromangan			Orta Karbonlu Ferromangan				Nitrürlenmiş Orta Karbonlu Ferromangan	Düşük Karbonlu Ferromangan	
	A	B	C	A	B	C	D		A	B
Mn %	78,0 - 82,0	76,0 - 78,0	74,0 - 76,0	80,0 - 85,0	80,0 - 85,0	80,0 - 85,0	80,0 - 85,0	75,0 – 80,0	85,0 - 90,0	80,0 - 85,0
C max %	7,5	7,5	7,5	1,5	1,5	1,5	1,5		1,5	0,75 0,5 0,1
Si Max %	1,2	1,2	1,2	1,5	1,0	0,70	0,35	1,5	2,0	5,0 - 7,0
P Max %	0,35	0,35	0,35	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,20	0,30
S Max %	0 - 0,05	0 - 0,05	0 - 0,05	0 - 0,02	0 - 0,02	0 - 0,02	0 - 0,02	0,020	0 - 0,02	0 - 0,02
N %	-	-	-	-	-	-	-	min % 4	-	-

Ferromangan çeşitleri için farklı bir sınıflandırma aşağıda verilmiştir.

1. Yüksek Karbonlu Ferromangan: Bu alaşımlar % 80-75 Mn, % 7,5 C ve % 1,2 Si içerirler. Genelde demir ve çelik endüstrisinde oksijen giderici, sülfür giderici ve alaşımlama ajanı olarak kullanılır.
2. Orta Karbonlu Ferromangan: Bu alaşımlar maksimum % 80-85 Mn, % 1,25-1,50 C ve % 1,50 Si içerirler. Genelde düşük karbonlu mangan çeliği yapmak için kullanılırlar. Geri dönüştürülen hurdanın büyük miktarları eritildiğinde, hadfield mangan çeliklerinin üretiminde de kullanılır.

3. Düşük Karbonlu Ferromangan: Kritik bir karbon içeriğine sahip çeliklerde kullanılırlar. Bu çeşitte, karbon içeriği % 0,07-0,75 aralığındadır. Düşük karbonu ferromanganın, % 0,10 oranının aşağısında karbon gerektiren 18-8-Cr-Ni paslanmaz çeliği üretiminde kullanılması uygundur.
4. Düşük Demirli Ferromangan: Bu alaşım Ni, Al, Cu endüstrisinde yüksek bakır ve düşük demir gerektiren, düşük karbon içeriğinin gerekli olmadığı birkaç amaç için kullanılır. % 85-90 Mn, % 2 Fe, % 3 Si ve % 7 C içerirler.
5. Ekzotermik Ferromangan: Fe-Mn briketlerinin birkaç cinsi satılır ve bunlar baryum tuzları gibi bir çelik banyosuna ilave edildiğinde, içerdiği bileşenler egzotermik bir reaksiyona neden olur. Bu özel malzeme, kepçe içeriklerinin soğutmasını engellemek için manganın kepçeye eklenmesiyle kullanılır.
6. MS (Machining Screw) Ferromangan: % 80-85 Mn, % 0,35 Si ve % 1,25-1,50 C içerirler. İşlenmiş vida çeliklerinin üretimi esnasında düşük silisyumlu alaşım eklenir.
7. DQ (Drawing Quality) Ferromangan: % 86 Mn, % 0,45 C, % 0,40 Si ve % 0,17 P içerirler. Bu alaşım hem düşük silisyum hem de düşük karbon istenen çekilebilir nitelikli çelik tabakalar için çeliğe eklenmesiyle kullanılır. Ayrıca çeliğe ilavesiyle paslanmaz ve yapısal alaşım çeliklerinde de kullanılır [9].

3.3. Ferromangan Üretim Yöntemleri

Ferromangan üretim işleminde flaks (CaO), indirgeyici (karbonun bir formu) ve mangan cevherinin bir karışımı alaşım oluşumu ve karbotermal redüksiyonu mümkün kılmak için 1200°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta eritilir. Standart tipteki ferromangan elektrik fırını veya yüksek fırında üretilebilir. Orta karbonlu ferromangan bir dekarbürizasyon işlemiyle ya da silikomangan alaşımındaki ve mangan cevherindeki silisyum arasında bir redoks tepkimesi yoluyla üretilebilir.

Düşük karbonlu ferromangan ise düşük karbonlu silikomanganın ve mangan cevherinin redüksiyonu ile üretilebilir [3].

3.3.1. Yüksek karbonlu ferromangan üretimi

Yüksek karbonlu ferromangan endüstriyel olarak enerjinin elektrik enerjisinden karşılandığı elektrik ark fırınlarında ya da enerjinin karbonun yanmasıyla sağlandığı yüksek fırınlarda üretilir. Ham maddenin özellikleri, aşağı yukarı benzer kimyasal reaksiyonlarla sağlanır [23].

3.3.1.1. Elektrik fırını üretimi

Elektrik fırınının da ferromangan üretimi için iki işlem kullanılır. Bunlar yüksek manganlı cüruf işlemi ve düşük manganlı cüruf işlemidir.

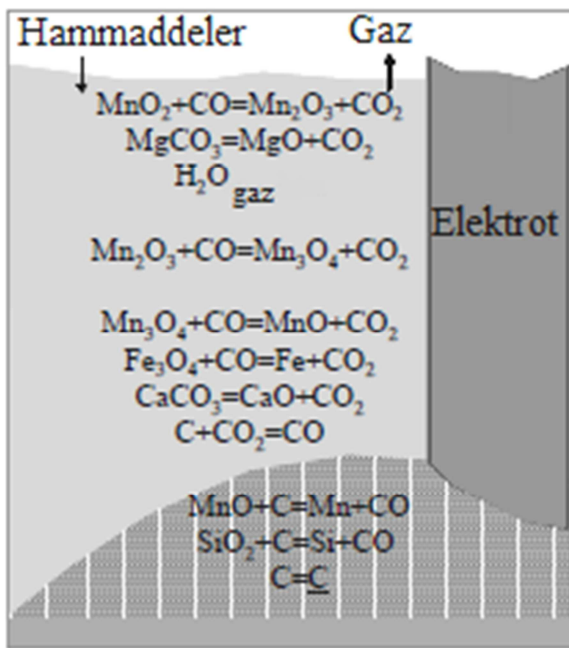
Yüksek manganlı cüruf işleminde şarj, flaks konmaksızın ya da az miktardaki ilavesiyle izabe edilmektedir. Üretilen cüruf genel olarak yaklaşık % 25 oranında Mn içerir ve bu silikoferrromangan üretimi için ana hammadde olarak kullanılır. Düşük manganlı cüruf işleminde cevher içeren şarj flaks ile izabe edilir. Bu işlemde cüruflar % 8-12 arasında Mn içerir ve atılırlar. Bu işlemde mangan geri kazanımı, mangan miktarındaki önemli bir kayba bağlı olarak zengin cüruf işleminden daha düşüktür. Şarjın ergitilmesine kömür, kok veya talaş şeklindeki karbon formları ilavesiyle devam edilir [7].

Elektrik ark prosesinde hammadde fırın içinde aşağı doğru hareketinden dolayı, indirgeyici bir atmosfer altında aşamalı olarak ısıtılırlar. İdeal şartlar altında olabilecek temel reaksiyonlar Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Cevherdeki başlıca reaksiyonlar, daha yüksek mangan oksidin (MnO_x , $x>1$) ön redüksiyonu olacaktır. CO gazı ile ön indirgeme reaksiyonlarının tümü ekzotermiktir. Bu nedenle cevherin daha yüksek oksidasyon seviyesi daha düşük enerji tüketimi verecektir [23].

Son ön indirgeme adımı Mn_3O_4 'ün indirgenmesidir:



800° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda endotermik Boudouard reaksiyonu aktif olacaktır:



Şekil 3.2. Yüksek karbonlu ferromangan üretiminde temel reaksiyonlar [23].

Yüksek sıcaklıkta Mn_3O_4 'ün in indirgenmesi meydana geldiğinde, açığa çıkan CO_2 boudouard reaksiyonuna göre tepkime verecektir. Bu nedenle toplam karbon tüketimi artışıyla birlikte sistemin enerji tüketimi artacak ve gazın CO_2/CO oranı azalacaktır. Bu işlemde MgO , CaO , BaO , Al_2O_3 gibi gang elemanları cüruf fazında kalacaktır. Cüruf içerisindeki MnO içeriği cüruf kimyası ve sıcaklığı ile tespit edilir. $(MgO+CaO) / (SiO_2+Al_2O_3)$ 'nın yüksekliği daha yüksek baziklik bu da cürufta daha düşük MnO içeriği verecektir [23].

3.3.1.2. Yüksek fırın üretimi

Yüksek fırında yüksek karbonlu ferromangan üretimi pik demirinkine benzerdir. Ancak bu iki işlem arasında bazı önemli farklar vardır. Demir oksitler fırının gövde bölgesinde CO gazı ile indirgenir.



Mangan oksitler yüksek fırının bosh ve merkez bölgesinde katı karbon ile indirgenirler. Çünkü aşağıdaki reaksiyonlar daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir.



Bu nedenle yüksek fırında ferromangan üretiminde, pik demir üretiminde kullanılan kokun daha yüksek miktarına ihtiyaç vardır. Şarja dolomit ya da kireçtaşı eklendiğinde indirgenme için MnO'nun aktivitesi yükselir. Küçük cüruf hacmi, bazik cüruf ve yüksek fırın sıcaklığı yüksek mangan geri kazanımı için gereklidir [9].

MnO indirgenmesi, FeO göre bir hayli daha zordur. Kalan oksit karışımının kayda değer erimesi yaklaşık 1250°C'de başlar. Eritme indirgeme bölgesinde ortalama sıcaklık normalde 1400-1450°C civarında olacaktır. Buna ek olarak, bazı silis ve alkali bileşikleri azalır ve karbon metal içerisinde doygunluk sınırına kadar çözünür [24].



3.3.2. Orta ve düşük karbonlu ferromangan üretimi

Orta karbonlu ferromangan üretimi için iki farklı yol kullanılabilir; Bunlardan ilki mangan cevherinin silikotermik redüksiyonu, ikincisi ise yüksek karbonlu ferromanganın dekarbürizasyonudur. Düşük karbonlu ferromangan üretimi için sadece ilk üretim metodu geçerlidir.

3.3.2.1. Silikotermik redüksiyon ile üretim

Bir elektrik ark ocağıyla redüksiyonda kullanılan elektrotlar grafitten yapılmıştır ve silisyum ile indirgenme yapılıır. Silikotermik redüksiyon işleminde, yüksek karbonlu ferromanganın dekarbürizasyon işlemine kıyasla çok daha fazla enerji olsa da, çok daha düşük bir karbon içeriğine ulaşılır gibi bir avantajı vardır. Silikotermik işlem bu nedenle de düşük karbonlu ferromangan ve endüstriyel mangan metali üretmek için de kullanılabilir [9].



Silikotermik indirgeme işleminde yüksek dereceli bir curuf veya kireç içeren ve % 16-30 arasında silisyum içeren bir eriyik silikomangan ile temas ettirilir. Alaşımdaki silisyum bir indirgeme ajanı olarak hareket eder ve eriyikteki mangan oksidi düşürür. Burada kirecin amacı eriyik içindeki silisyumun aktivitesini azaltarak, yukarıdaki reaksiyonun sağa doğru gitmesi için mümkün olduğunca zorlamaktır. Cüruftaki CaO'in SiO₂'ye oranı, yeterli bir indirgenme için 1,4'ten daha büyük olmalıdır [9].

3.3.2.2. Yüksek karbonlu ferromanganın dekarbürizasyonu

Yüksek karbonlu ferromanganın dekarbürizasyonu oksijen üflemleri bir dönüştürücüde yapılabilir. Bu dönüşüm için, eritilen metal içerisine oksijen üflenir ve ardından fırından alınır. Karbonun oksitlenmesi dolayısıyla ferromangan karbon içeriğini azalır. Bu, dekarbürizasyon işlemi yaklaşık % 1,3 karbon içeriği ile orta

karbonlu ferromangan üretimine izin verir. Bu işlem, bu işlem düşük karbonlu ferromangan üretimi için kullanılamaz.

Sovyetler Birliği'nde, orta ve düşük karbonlu ferromangan da % 59-63 arasında mangan kazanımları ile silikotermik olarak üretilmektedir. Başka bir deyişle, Avrupa'da dekarbürizasyon işlemi orta karbonlu ferromangan üretiminde daha yaygın bir saflaştırma işlemi iken, silikotermik indirgeme işlemi düşük karbonlu ferromangan üretimi için daha az bir oranda uygulanır. Orta ve düşük karbonlu ferromangan, toplam ferromangan üretiminin yaklaşık % 24'ünü oluşturmaktadır [25].

3.4. Dünya'da ve Türkiye'de Ferromangan Üretimi

Genellikle % 40'dan daha fazla mangan içeren metalurjik mangan cevherinin, demirin pirometalurjisine benzer şekilde pirometalurjik proseslerle metalik alaşım oluşumu uygundur [3].

Dünya'da yaklaşık 25 milyon ton civarında üretilen mangan cevherinin % 90'ı metalurji sanayinde tüketilmektedir. Mangan cevherinden ferromangan üretiminde, kullanılacak cevherin minimum % 44 Mn (% 44-60 Mn) ve maksimum $Al_2O_3+SiO_2$ içeriğinin % 15'den düşük olması gerektiği, ancak Dünya'da bazı ülkelerde (Yugoslavya, İtalya, Norveç ve Japonya) % 40 mangan içeren cevherlerin de ferromangan üretiminde kullanıldığı bilinmektedir.

Ülkemizde 100.000 ton/yıllı aşan ferromangan tüketiminin, önümüzdeki yıllarda daha da artacağı tahmin edilmektedir. Ülkemizde tüketilen ferromangan, Erdemir, İsdemir ve Kardemir'in yanı sıra Asil Çelik ve M.K.E'de de kullanılmaktadır. Ülkemizde ferromangan üretecek bir tesis henüz olmadığından ferromangan talebi ithal yoluyla karşılanmakta ve döviz kaybına neden olmaktadır.

Tablo 3.3. Dünya ferromangan üretimi [17].

Ülke	2006		2007		2008	
	Yüksek Fırın	Elektrik Fırını	Yüksek Fırın	Elektrik Fırını	Yüksek Fırın	Elektrik Fırını
Avusturya	-	125.000	-	115.000	-	147.000
Brezilya	-	280.770	-	205.000	-	190.000
Çin	600.000	1.400.000	600.000	1.930.000	600.000	2.100.000
Mısır	-	30.000	-	30.000	-	30.000
Fransa	-	137.000	-	144.000	-	46.600
Gürcistan	-	5.130	-	5.000	-	5.000
Hindistan	-	296.726	-	391.210	-	384.577
Endonezya	-	12.000	-	12.000	-	12.000
İtalya	-	4.500	-	4.800	-	8.500
Japonya	-	406.162	-	420.151	-	431.181
Kore	-	169.202	-	209.321	-	251.125
Makedonya	-	-	-	-	-	12.623
Meksika	-	62.485	-	74.578	-	97.366
Norveç	-	245.000	-	245.000	-	309.000
Polonya	4.100	-	2.100	-	8.500	-
Romanya	-	3.329	-	-	-	-
Rusya	130.000	-	120.000	-	110.000	-
Slovakya	-	59.391	-	74.065	-	61.194
Güney Afrika	-	656.235	-	698.654	-	503.000
İspanya	-	148.000	-	155.000	-	163.000
Ukrayna	30.000	373.000	26.700	368.000	16.000	362.000
ABD						
Venezuela	-	15.000	-	15.000	-	15.000
Toplam	764.100	4.428.930	748.800	5.096.779	734,500	5.129.166
Birimler brüt ağırlık ve ton cinsindedir						

Türkiye'de Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları, Denizli-Tavas mangan yatağından bulunan ve ortalama % 34 Mn ve % 19 SiO₂ içerikli cevherden yıllık 25.000 tonluk bir üretim gerçekleştirmekte ve üretilen cevher doğrudan kullanıma sunulmaktadır. Söz konusu yöre cevherleri üzerinde gerçekleştirilen bir araştırmada; ferromangan yapmaya uygun konsantrelerin üretim olanakları incelenmiş, ancak fiziksel yöntemlerle, yeterli mangan içeriğine ulaşılmasına karşın, silis içeriği % 12'nin altına düşürülemediği [26].

3.5. Ferromanganın Kullanım Alanları

Mangan çelik üretiminde kritik bir rol oynar. Çeliğin mukavemetini, tokluğunu, sertleştirilebilirliğini, işlenebilirliğini ve aşınma dayanımını artırır [27]. Manganlı demir alaşımları içinde en önemlisi ferromangan olup demirçelik üretiminde kullanılan manganezin % 90'ı ferromangan halindedir. Mangan hemen hemen her türlü çeliğin üretiminde gerekli olup dökme demir eldesinde de önemlidir [4].

Çelik üretiminde 1 ton ham çelik için 5,35 kg ferromangan tüketilmektedir. Dünya ham çelik üretiminde ton başına 5 kg ferromangan kullanımının sabit kalacağı, ancak bu miktarın düşmesinin teknolojik gelişmelere bağlı olduğu ifade edilmektedir [4].

1996 yılında ABD'de mangan metali ve ferromanganın kullanım alanları ve oranları Tablo 3.4'te verilmiştir [10].

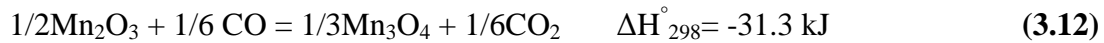
Tablo 3.4. ABD'de mangan ve ferromanganın kullanım alanları [10].

Ürün/Alan	ABD (%)
Mangan Metali	
Çelik (Alaşımlı çelikleri dahil)	19
Alüminyumlu Alaşımlar	68
Diğer Alaşımlar	13
Ferromangan	
Çelik (Alaşımlı çelikleri dahil)	97
Pik demirler	3

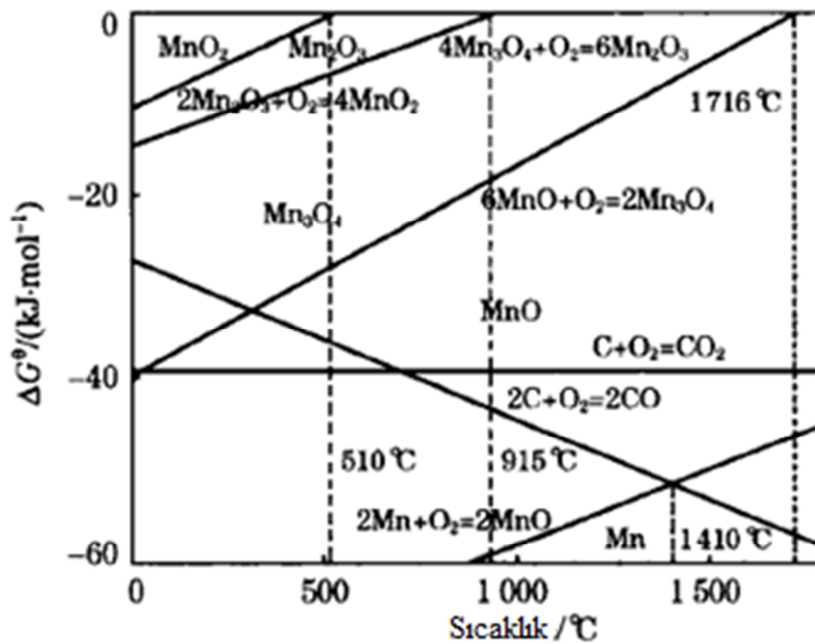
3.6. Mangan Cevherinin Karbon ile Redüksiyonunun Termodinamiği

Katı-hal reaksiyonu teknolojisi kolay ve basittir ve sanayileşme için en uygun tekniklerinden biridir. Katı haldeki reaksiyonunun dezavantajları daha yüksek bir sentez sıcaklık, daha uzun reaksiyon süresi ve mikroyapı ve kimyasal bileşimdeki kontrolün zorluğudur [28].

Mangan cevherlerinde çoğunlukta olan daha yüksek manganlı oksitler (MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4) diğerlerine nazaran kararsızdır ve CO gazının varlığıyla katı durumda indirgenebilir.

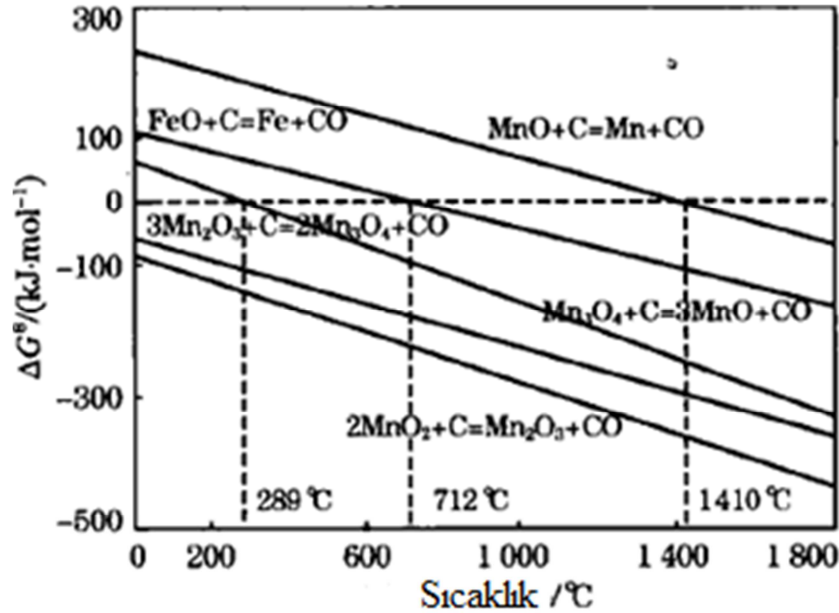


Bu ekzotermik reaksiyonlar ısının önemli bir miktarını üretir ve böylece fırındaki şarj malzemesinin ön ısıtmasını gerçekleştirir [29].



Şekil 3.3. 1 atm basınçta Mn-O-C için ellingam diyagramı [30].

Teoride, MnO_2 'nin Mn_2O_3 'ye dönüşümünün başlangıç termal bozunma sıcaklığı $510^\circ C$ 'den daha büyüktür. Mn_2O_3 'ün Mn_3O_4 'ye dönüşüm sıcaklığı $915^\circ C$ 'den, Mn_3O_4 'ün MnO 'ya dönüşüm sıcaklığı ise $1716^\circ C$ 'den daha yüksektir. Bu dönüşümler Şekil 3.3'te gösterilmektedir [30].



Şekil 3.4. Demir oksitler ve mangan oksitlerin doğrudan indirgenmesinde termodinamik denge diyagramı [30].

Karbon indirgeyicinin var olduğu şartlarda Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi Mn_3O_4 'ün MnO 'ya dönüştüğü teorik bozunma sıcaklığı sadece $289^\circ C$ 'dir. Ancak reaksiyon çok yavaştır. Önceki araştırmalar ve bulgular mangan oksit cevherinin karbon ile bozunma sıcaklığının $498,4^\circ C$ 'nin üzerinde olduğunu göstermiştir. Mn_3O_4 'ün MnO 'ya asıl dönüşüm reaksiyon sıcaklığı $950^\circ C$ 'den daha büyük, MnO 'in bozunma reaksiyon sıcaklığı da aslında $1410^\circ C$ 'den daha büyük olduğunu göstermiştir [30].

Katı Mn_3O_4 reaksiyon (3.14)'e göre CO gazının varlığıyla, CO/CO₂ denge oranı $1000^\circ C$ 'de 8×10^{-5} olduğunda MnO 'ya kolaylıkla dönüşebilir. Sıcaklık $800-1000^\circ C$ 'ye ulaştığında, kok yüzeyindeki reaksiyon cevherin redüksiyonu için yeterli hıza ulaşır ve aynı zamanda reaksiyon (3.15)'teki boudouard reaksiyonu gerçekleşir.



Oksit ve karbon arasındaki bu reaksiyon (3.16), gaz fazı ile meydana geldiği halde doğrudan indirgeme olarak adlandırılır. Boudouard reaksiyonu (3.15) güçlü bir şekilde endotermiktir. Ayrıca Mn_3O_4 'ün doğrudan indirgenmesi de (3.16) endotermik bir reaksiyondur.

Mangan cevherinde daima demir mevcuttur ve demir oksitlerin indirgenmesi daha yüksek mangan oksitlerin indirgenmesiyle paralel olarak hareket eder. Katı durumda indirgenmenin tamamlanması mümkündür [29]



Karbona doymuş demir 1150°C 'de erir. Mn/Fe oranı yüksek olan cevherlerde metalik mangana indirgenen MnO'in küçük miktarları sıvı Fe-C faz içinde çözülmüş olarak bulunur. Bu olay metal fazındaki manganın düşük kimyasal aktivitesinden dolayı meydana gelir. Mangan oksit için gösterildiği gibi benzer bir düzen doğrudan indirgeme için verilmiştir ve güçlü bir endotermik reaksiyondur.



Demir oksidin indirgenmesinin aksine, ayrıca bu sıcaklıkta katı MnO'nun mangan metaline gaz redüksiyonu mümkün değildir. MnO, FeO'dan çok daha karardır. Kalan oksit karışımının düşünülen erimesi 1250°C 'sinde başlar. MnO'in mangan metaline son indirgenmesi karbon yatağında katı karbon ile olacaktır. Silikanın silisyum metaline indirgenmesi için neden budur. Çoğu karbon doygunluk sınırında metal içerisinde çözünmektedir [29].

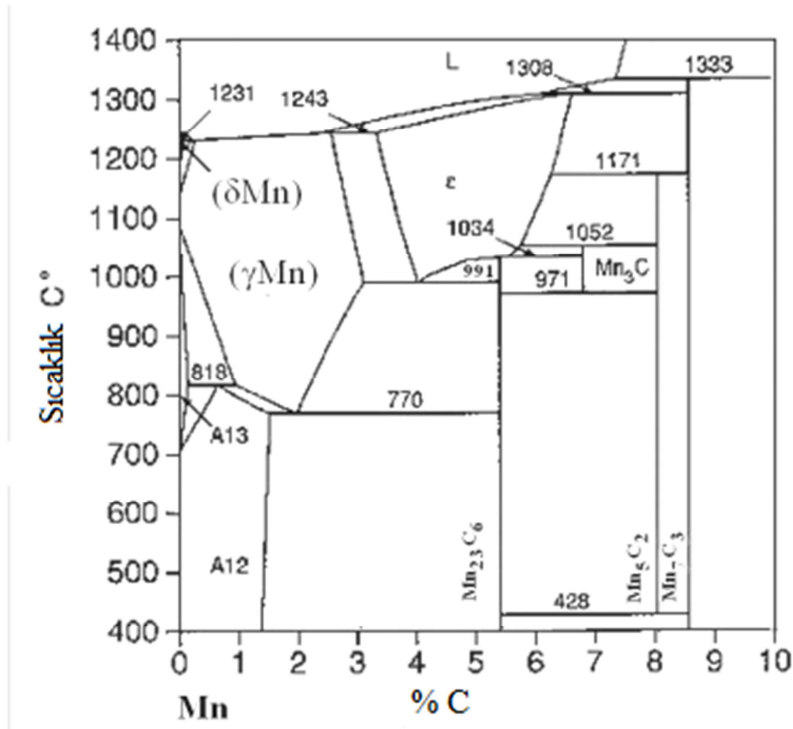


Karbonun metal içerisindeki karışım entalpisi aşağıdaki reaksiyondan (3.22) hesaplanabilir:



Reaksiyon (3.19)'da gösterilen mangan metali üretimi yüksek derecede endotermiktir ve kullanılan elektrik enerjisinin yaklaşık iki ila üç katı tüketilecektir. CO gazı fırında aşağı inen hammaddeleri ısıtacaktır. CO gazı ile daha yüksek manganlı oksitlerin redüksiyonu ((3.11), (3.12), (3.13)) ekzotermik olduğunda, ön indirgeme bölgesinde sıcaklığın artmasına katkıda bulunacaktır. Sonuç olarak ön indirgeme bölgesindeki sıcaklık ham maddedeki oksijen seviyesi ile etkilenecektir [29].

Bouchard, Fruchart, Benz, Elliot, Chipman ve Tanaka gibi bazı araştırmacı mangan karbürlerin faz dengeleri ve termodinamikleri üzerinde çalışmıştır ve bu araştırmalar mümkün olan mangan karbürler (Mn_{23}C_6 , Mn_{15}C_4 , Mn_3C ve Mn_7C_3) gösterilmiştir. Şekil 3.5'te ikili Mn-C faz diyagramında verilmiştir [7].



Şekil 3.5. İkili Mn-C faz diyagramı [7].

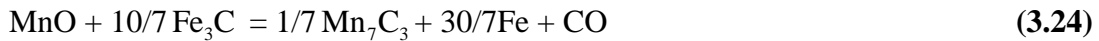


$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 284,22 - 0,18T \quad (717-1087 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 282,01 - 0,18T \quad (1087-1137 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 280,22 - 0,18T \quad (1137-1244 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 280,35 - 0,18T \quad (1244-1700 \text{ }^\circ\text{C})$$

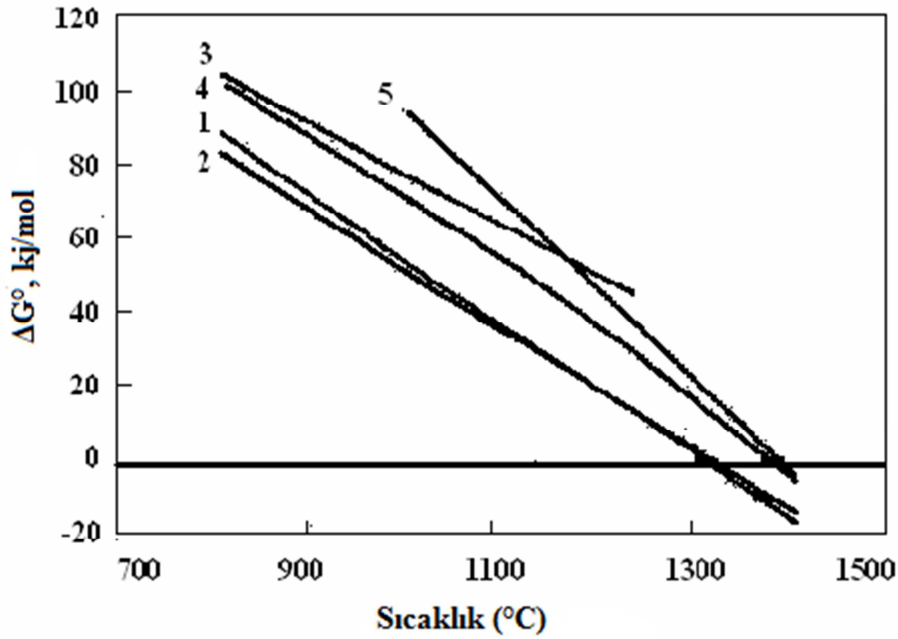


$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 246,09 - 0,15T \quad (717-840 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 269,42 - 0,17T \quad (840-1087 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 267,21 - 0,17T \quad (1087-1137 \text{ }^\circ\text{C})$$

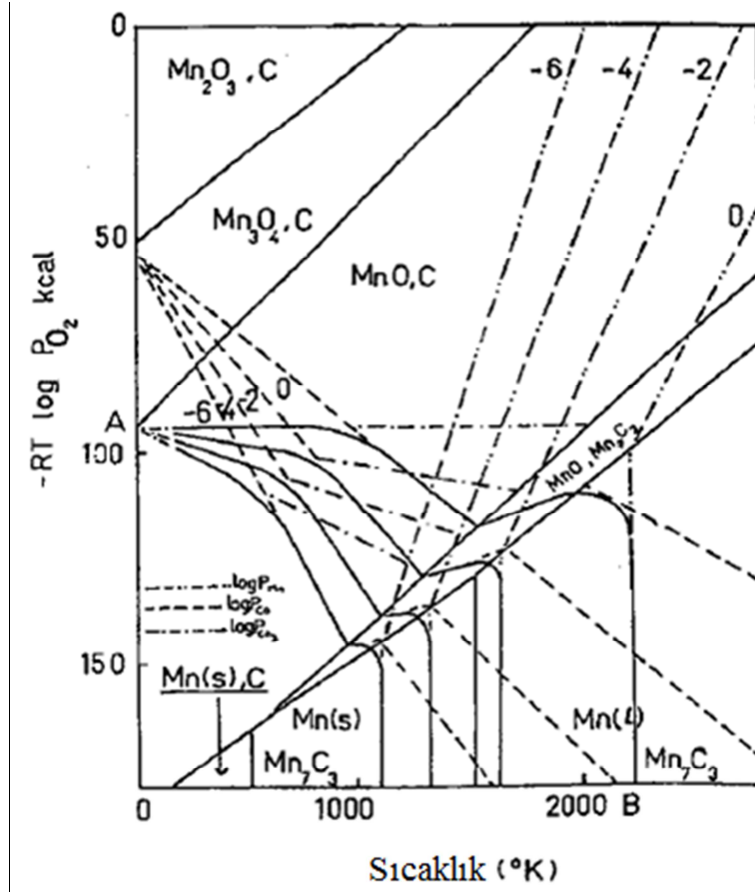
Karbon veya Fe_3C ile MnO 'ün redüksiyonu için standart serbest enerji değişimleri $800\text{-}1300^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında hemen hemen aynıdır ve en olası ürün Mn_7C_3 'dir.



Şekil 3.6. MnO'nin C yada Fe_3C ile redüksiyonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak serbest enerji değişimleri. [1-) $\text{MnO} + 10/7\text{C} = 1/7\text{Mn}_7\text{C}_3 + \text{CO}$, 2-) $\text{MnO} + 10/7\text{Fe}_3\text{C} = 1/7\text{Mn}_7\text{C}_3 + 30/7\text{Fe} + \text{CO}$, 3-) $\text{MnO} + 4/3\text{Fe}_3\text{C} = 1/3\text{Mn}_3\text{C} + 4\text{Fe} + \text{CO}$, 4-) $\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$, 5-) $\text{MnO} + \text{Fe}_3\text{C} = \text{Mn} + \text{Fe} + \text{CO}$] [7].

Şekil 3.7'de verilen pourbaix diyagramı, belirtilen sıcaklık ve oksijen kısmi basıncında mangan oksit kararlılık bölgelerini göstermektedir. Gaz fazı CO, CO_2 ve mangan buharından oluşur. Bu şekildeki herhangi bir noktadaki toplam basınç yukarıdaki gazların kısmi basınçlarının toplamıdır. Şekil 3.7'de verilen toplam sabit basınç çizgisi $1, 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6}$ atm değerleri içindir.

Diyagramdan karbonun varlığında, yüksek manganlı oksitlerin ($\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{Mn}_2\text{O}_3$) tüm sıcaklıklarda ve basınç değerlerinde kararsız olduğu, MnO'e indirgendiği görülmektedir. Toplam basınç AB eğrisinde gösterilmektedir. MnO'nin Mn_7C_3 oluşumu için redüksiyonu 1267°C gibi başlar ve bu 1727°C 'de sıvı mangan metal oluşturmak için aşırı MnO ile reaksiyona girer [7].



Şekil 3.7. Mn-O-C sistemi için oksijen potansiyeli-sıcaklık diyagramı [7].

BÖLÜM 4. KATILARIN AKTİVASYONU

4.1. Giriş

Tanımlanan mekanik enerjinin bir etkisi olarak kimyasal reaksiyonlar M. Carey Lea tarafından 1882 gibi erken bir zamanda belgelenmiştir. Mekanik aktivasyon çok yoğun bir öğütme, düşük parçacık boyutu ve artan yüzey alanının ötesinde bir malzemenin karakterindeki değişim olarak tanımlanabilir [31].

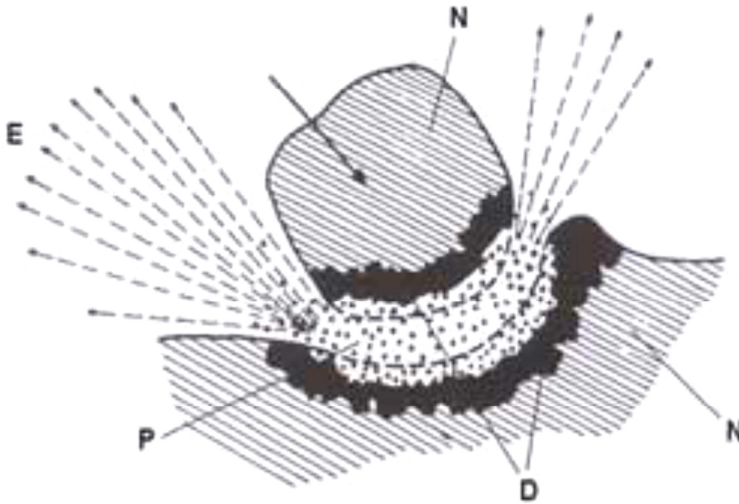
Minerallerin mekanik aktivasyonu günümüzde katı işleme teknolojisinin farklı alanlarında önemli katkılar sağlamaktadır. Mineral işleme ve ekstraktif metalurjide önemi, pirometalurjide yoğun bir öğütme ile mekanik aktivasyon reaksiyon sıcaklığının azalması üzerinde olumlu etkiye, hidrometalurjide liç kinetiğinin artışına ve bunun yanında birçok olayda, özellikle zamanla gittikçe önem kazanan çevresel kirleticilerin azaltılması gerçeğine dayanır.

Mekanik aktivasyonun ilk etkisi minerallerin fizikokimyasal özelliklerinin birçoğundaki değişiklik ile sonuçlanan partiküllerin boyutunun küçülmesidir. Partikül parçalanması, yeni yüzey oluşumu, bir araya toplanma ve kristal yapı düzensizliğine neden olabilir [32]. Mekanik aktivasyon, mineral prosesinde bozunma sıcaklıklarının düşüşüne, reaktif tüketiminin azalmasına ve değerli bileşiklerin geri kazanımının yükseltilmesine yol açan en yaygın yöntem olarak kabul edilir [33].

4.2. Mekanokimyasal İşlemin Teorisi

Mekanokimya terimi ilk defa Wilhelm Oswald tarafından kullanılmıştır. Oswald'ın tanımlaması göre, Mekanokimya malzemelerin şekil, yüzey ve hacimlerindeki değişiklere neden olan enerjilerin etkilediği kimyasal dönüşümlerin incelenmesidir

[34]. Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. 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 emisyonuyla (yayılmayıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için sorumlu olmaktadır (şekil 4.1). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 1000°C'nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, 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, mekanik olarak aktive edilmiş reaksiyonlar için geçerli önemli sonuçlara yol açmıştır [35].



şekil 4.1. Darbe etkisiyle oluşan magma – plazma modeli, E - emisyon, N - normal yapı, P – plazma, D-düzensiz yapı [35].

Mekanokimya, mekanik enerji dönüşümü baskın şekilde ortaya çıkan malzemelerin fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özelliklerindeki çeşitli değişimleri içeren bir prosestir. Mekanokimyasal sentez, mekanokimyasal liç ve mekanokimyasal alaşımlamaya benzer şekilde mekanik aktivasyon, mekanokimyanın çeşitli uygulamalarından biridir. Mekanokimyasal bir ön işlem yöntemi olarak mekanik aktivasyon, genellikle işlem içerisinde mineral reaktivitesini arttırmak için bu tür bir czndrme veya ısıtma gibi belirli temel metalurjik işlemlerden önce uygulanır ve

mekanik enerjinin yoğun bir şekilde transfer edildiği öğütme değirmenleri kullanılarak işlem yapılır [36].

4.3. Mekanik Aktivasyon

Cevherler üzerine uygulandığında aşırı ince öğütmenin üç farklı mekanizmasından bahsetmek mümkündür. Bunlar;

1. Serbestleşme etkisi (Yeterince yüzey alanı oluşturmak).
2. Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasını uzaklaştırılması
3. Mekanik aktivasyon etkisidir [34].

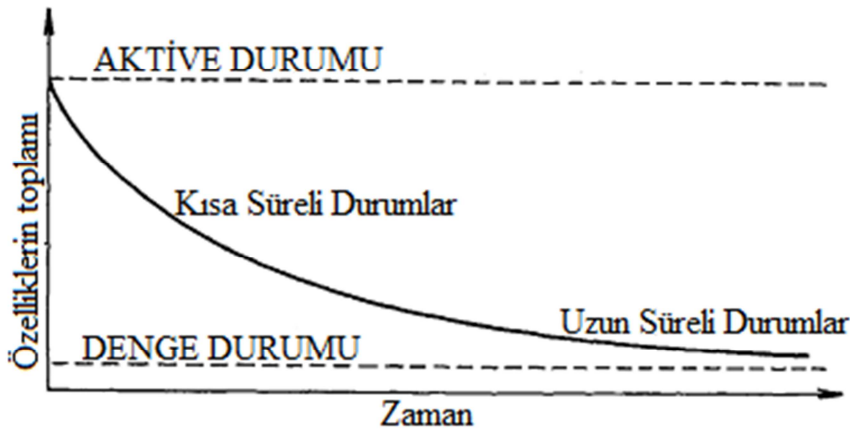
İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Son yıllarda geliştirilen karıştırmalı değirmenler ile cevher ya da konsantrelerin mekanik aktivasyon çalışmaları yapılmaktadır. Düşük reaksiyon sıcaklıkları, çözünme hızındaki artışlar, suda çözünebilen bileşiklerin oluşması, daha basit ve ucuz reaktör gereksinimi ve reaksiyon sürelerinin kısılması mekanik aktivasyonun temel avantajlarıdır [37].

Yüksek enerjili bir öğütme ile minerallerin mekanik aktivasyonu katı hal özelliklerine etkileyen uygun bir yoldur. Mekanik aktivasyon esas olarak mineral kristal kusurları oluşumunun ve yeni yüzey alanının bir kombinasyonu ile elde edilebilir teknolojik işlemlerdeki gelişmenin yenilikçi bir işlemidir. Reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, çözünürlük oranı ve miktarı artırılması, suda çözünen bileşiklerin hazırlanması, daha kolay ve daha az pahalı reaktörler ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun bazı avantajlarıdır [38].

Normalde yüksek sıcaklıkta meydana gelen kimyasal reaksiyonlar yüksek enerjili öğütme ile oda sıcaklığına kadar inebilir. Bazı reaksiyonlar doğrudan oda sıcaklığında meydana gelmez, ancak sonradan düşük sıcaklık tavlama işlemi esnasında daha yüksek bir reaksiyon hızı ile ortaya çıkabilir [39]. Butjagin, mekanik enerjinin etkisine maruz kalan katıların davranışını yapısal düzensizlik, yapısal gevşeme ve yapısal hareket olmak üzere üç temel açıdan değerlendirmiştir. Gerçek

şartlar altında bu üç faktör eşzamanlı olarak katıların reaktivitesinde rol oynarlar. Bununla birlikte mekaniksel yolla artan çözünmenin başlıca sebepleri olarak; yapısal düzensizlik, mineral tanelerinin amorflaşması, seçimli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması ve aşırı öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu olarak gösterilmiştir. Butjagin mekanik aktivasyonu, katı yapısındaki kararlı değişiklikler nedeniyle reaksiyon yeteneğindeki bir artış olarak tanımlamıştır.

Fakat yapısal gevşeme, katıların reaktivitesinde önemli rol oynar. Ljachow aktivasyonla mekanik gücün kesilmesinden sonra yavaşça değişen durumlar fikrini ortaya atmıştır ve aktive olmuş katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisini ifade etmiştir (Şekil 4.2) [35].

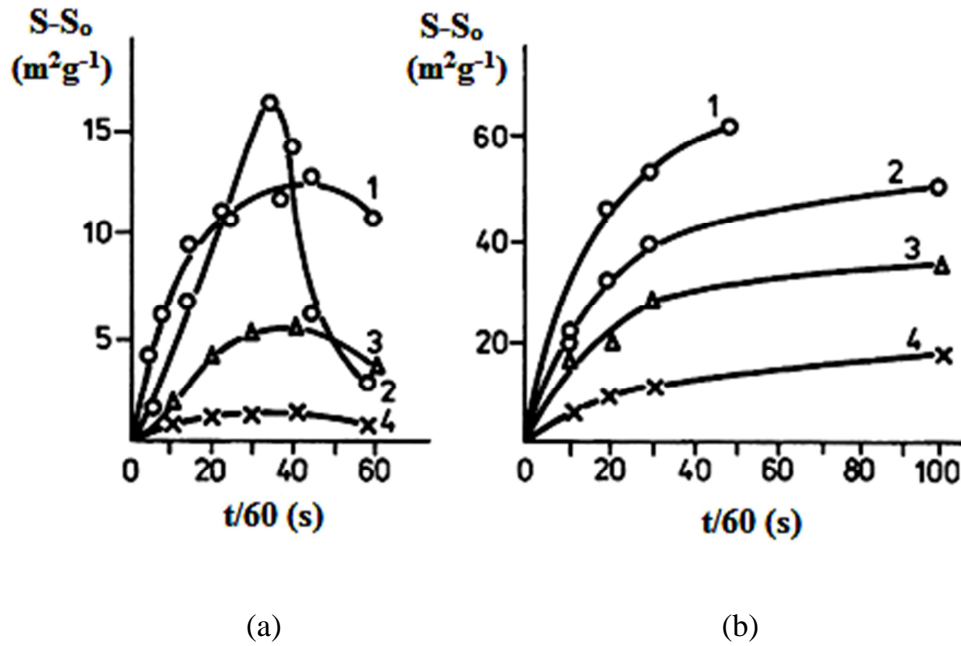


Şekil 4.2. Mekanik olarak aktive durumunun genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisi [35].

Bu teoriye göre tepkimenin özgül zamanı gevşeme zamanından daha az olması durumunda, aktive olmuş katıların reaktivitesini etkileme olasılığı yoktur. Aksine, bazı uzun süreli durumlar (örneğin yüzey alanı) bir tepkime işlemi boyunca ve mekanik aktivasyon çalışmalarının bir konusu olan etkileri sabit bir durum olarak değerlendirilebilir [35]. Aktivasyon boyunca ve sonrasında kristal kafes dengede değildir ve kristal kafesin düzensizliğe neden olan aşırı enerji, malzemenin sonraki bir reaksiyon aktivasyon enerjisinin düşmesini sağlar.

Mekanik aktivasyonun ilk etkileri partikül boyutunun azalması, yüzey alanının artması, iç ve yüzey enerjilerinin artışı ve katının yapışma enerjisinin bir azalmasıdır. Bu etkiler, kısmen spesifik yüzey alanı ölçümleri ve kristallik hesaplaması ile ya da

dolaylı olarak tepkime değişiklikler ile direkt olarak tespit edilebilir. Agregasyon, adsorpsiyon ve yeniden kristalleşme gibi ikincil işlemlerde öğütme sonrası oluşabilir [31]. Şekil 4.3'te yüksek enerjili bir öğütme uygulamasından sonra birkaç sülfür için karakteristik grafikler verilmiştir [40].



Şekil 4.3. Mekanik aktivasyon süresi-Spesifik yüzey alanı ilişkisi. S-S₀: Spesifik yüzey alanı, t: mekanik aktivasyon zamanı, 1:FeS₂, 2:ZnS, 3:FeS, 4:PbS, (a) havada öğütme, (b) suda öğütme, S₀: aktive edilmeyen katının spesifik yüzey alanı [40].

Mekanik olarak aktifleşmiş tanelerinin nitel analizleri için en çok uygulanan analiz metotları yüzey alanı, tane boyut analizi ve tane morfolojisidir. Adsorpsiyon yüzey alanı ve granülometrik yüzey alanı gibi birkaç farklı spesifik yüzey analizi ölçüm yöntemi vardır. Mekanik aktivasyonun sonucu olarak minerallerde oluşan düzensizlikleri ortaya koymak için X-ışını difraksiyon analizi kullanılır. Mekanik olarak aktifleştirilmiş minerallerin difraksiyon hatlarından kristallik (X), amorfizasyon (A) gibi farklı parametreler hesaplanabilir [34].

Mekanik aktivasyonun etkisi aktifleştirmemiş minerale kıyasla X-ışınları kırınımına göre amorflaşmadaki artışla değerlendirilir.

$$X = \frac{U_0 \cdot I_x}{I_0 \cdot U_x} \times 100[\%] \quad (4.1)$$

Burada U_0 : referans örnek için zemin düzeltmesi, U_x : aktifleştirilmiş örnek için zemin düzeltmesi I_0 : referans örnek için difraksiyon hatlarının Şiddeti, I_x : aktifleştirilmiş örnek için difraksiyon hatlarının şiddetidir.

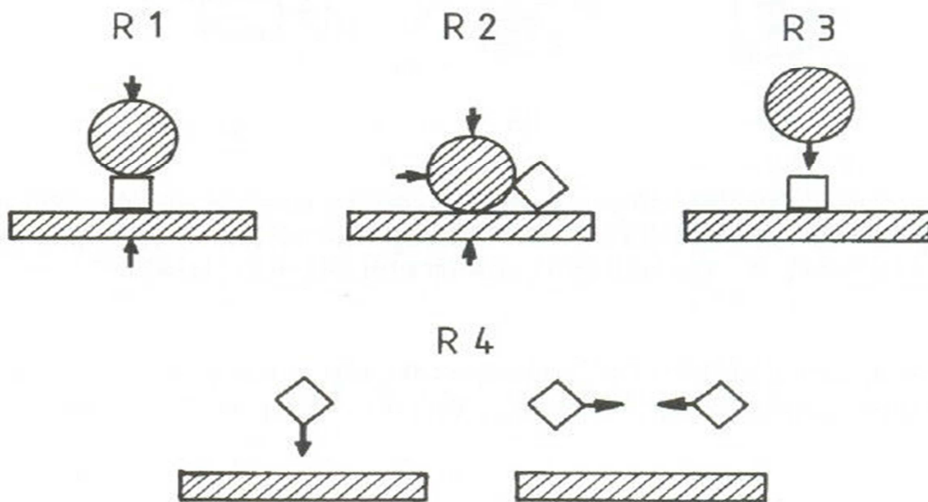
Minerallerin düzensizliklerini değerlendirmek için amorfizasyonun ölçüsü, A ise aşağıdaki (4.2) eşitliğinden hesaplanır [34].

$$A = 100 - X [\%] \quad (4.2)$$

4.4. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar

Mekanik aktivasyonu çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır (Şekil 4.4).

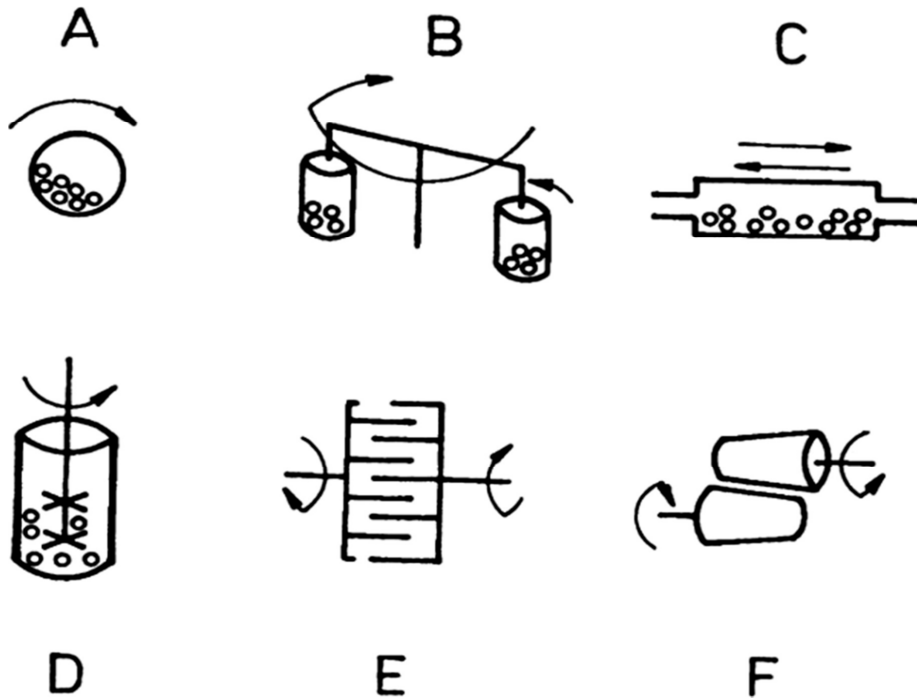
Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 4.5'te verilmiştir [35].



Şekil 4.4. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma [35].

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd.)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vd.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yas)
- bilya/aktive olacak malzeme boyut oranı
- bilya/aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı
- değirmen hızı
- öğütme zamanı

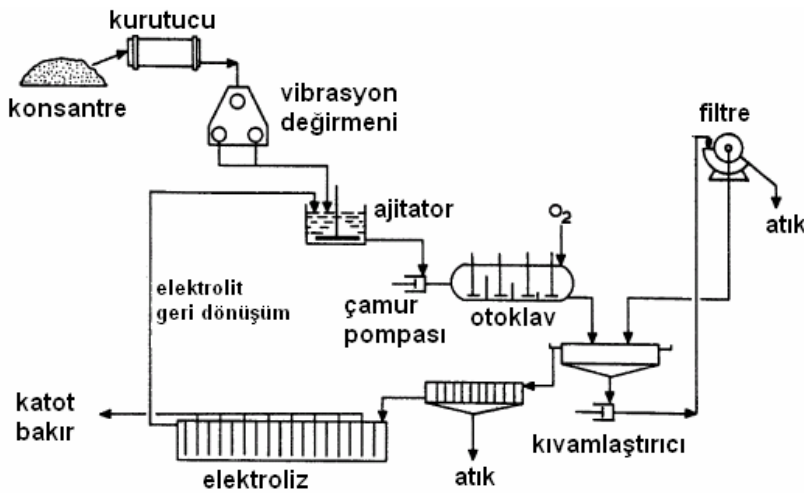


Şekil 4.5. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırılmalı bilyalı değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen [35,40].

4.5. Mekanik Aktivasyonun Metalurjide Kullanımı

4.5.1. Lurgi-Mitterberg prosesi

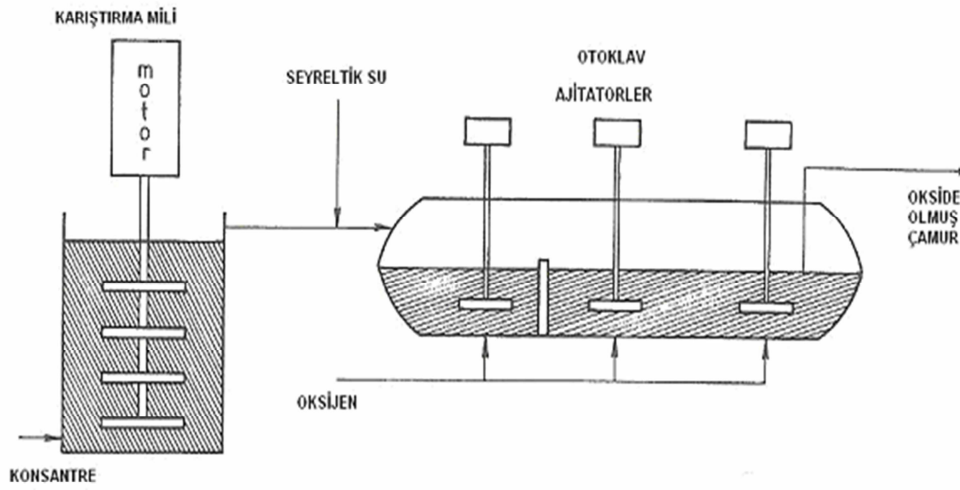
Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada Lurgi-Mitterberg prosesinde test edilmiştir (Şekil 4.6). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık % 20 seviyesindedir. Bu proste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle % 96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. 70'li yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [5].



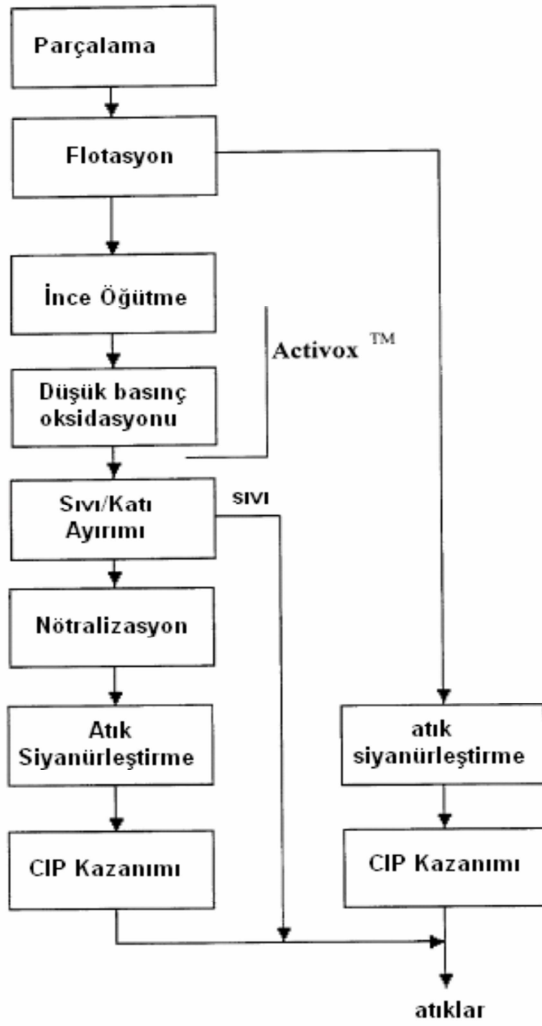
Şekil 4.6. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması [5].

4.5.2. Activox™ prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Tipik bir Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademedeki gerçekleşir. İlk kademedeki gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer [5].



Şekil 4.7. Activox prosesinin şematik görünümü [5].



Şekil 4.8. Sülfürlü cevherlerden altının kazanımı için uygulanan Activox prosesi [5].

Activox prosesi, pentlandit konsantresinden nikelin liç edilebilirliğini arttırmada kullanılan bir metottur. Halen Batı Avustralya'da kullanılmaktadır. Proses ayrıca öğütülmüş sülfürlü minerallerde hapsolmuş altının serbest hale geçmesini sağlamada da kullanılmaktadır. Activox prosesi ile sülfürlü altın cevherinin işlenmesinin basit bir akım şeması Şekil 4.8'de verilmiştir.

4.5.3. Irigetmet prosesi

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, eski Sovyetler Birliği'nde IRIGETMET prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Öğütme işlemi önemlidir zira uzayan aktivasyon işlemiyle NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı % 11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmıştır. İlginç olanı ise NaCN tüketiminde artma gözlenmemiştir [5].

4.5.4. Sunshine prosesi

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimon, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir [5].

4.5.5. Metprotech prosesi

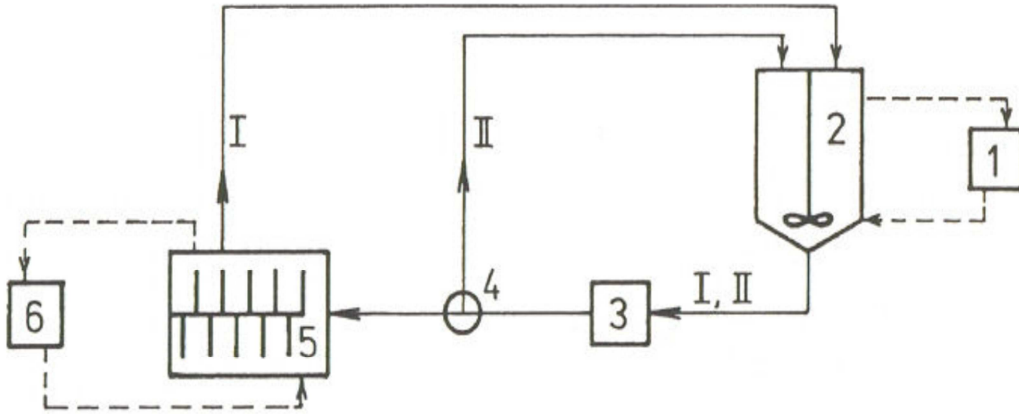
Yoğun bir laboratuvar ve pilot çalışmaları sonrasında madencilik ve metalurjik uygulamalar için uygun bir öğütme işlemi Metprotech tarafından geliştirilmiştir. Çok sayıdaki altın yatakları, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. Metprotech prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988

yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda'da hizmete girmiştir [5].

2.5.6. Melt prosesi

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

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel boyuttaki atritörlerde denenmiştir. Bu proseste kullanılan mekanokimyasal işlemin şeması Şekil 4.9'da verilmiştir. Mekanokimyasal işlem sonrasında konsantredeki antimon miktarı % 1'in oldukça altına inmektedir [5].



Şekil 4.9. Liç ünitesinin akım şeması. 1-ısıtma, 2-kimyasal reaktör, 3-pompa, 4-valf, 5-atritör, 6- soğutma.
(Çalışma rejimleri: I:mekanokimyasal liç, II:kimyasal liç) [5].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Numunelerin Hazırlanması

Deneylerde Denizli-Tavas mangan cevheri kullanılmıştır. Kalsine edilmemiş cevher 1000°C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Bunun sonucunda cevherdeki karbonatlar bozunmuştur. Kalsine Denizli-Tavas mangan cevherinin XRF verileri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kalsine Denizli-Tavas mangan cevherinin XRF analizi.

Bileşen	%
Mn	39,69
Fe	5,45
SiO ₂	17,30
CaO	13,41
MgO	1,10
Al ₂ O ₃	4,22

5.1. Partikül Boyut Analiz Çalışmaları

Numunelerin Partikül boyut analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında, Şekil 5.1’de gösterilen Mikrotrac S3500 marka cihazla alınmıştır. Bu çalışma ile orijinal, kalsine edilmiş ve 15, 30, 60, 90, 120 dakika aktive edilmiş mangan cevheri numunelerinin boyut analizleri belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan partikül boyut analiz test cihazı.

5.2. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları

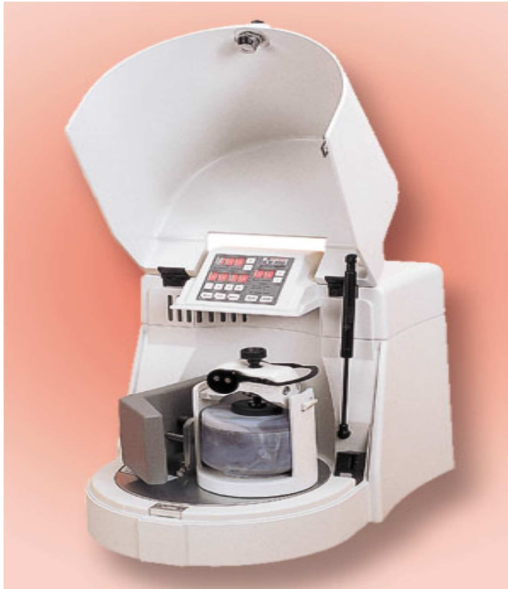
Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile aktivasyon öncesi ve sonrası mineralojik analizler yapılmıştır. X-ışını difraksiyonu çalışmaları orijinal cevherin, kalsine edilmiş cevherin ve cevherin aktivasyon ile karbotermal redüksiyonun kristalin bileşikler üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Ayrıca elde edilen x-ray datalarından numunedeki amorflaşma yüzdesi de bir yaklaşımla tespit edilmiştir.

5.3. SEM Çalışmaları

Numunelerin SEM görüntüleri ve ürünlerin SEM-EDS analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında, Jeol JSM – 6060LV marka cihazla alınmıştır. Ayrıca aktivasyon sonrası cevher içerisindeki elementlerin homojen dağılımını göstermek amacıyla mapping çalışması yapılmıştır.

5.4. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

Kalsine edilmiş mangan cevheri 15, 30, 60, 90, 120 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem Şekil 5.2’de gösterilen gezegensel değirmende gerçekleştirilmiştir. Deneyde 250 ml’lik WC kabı içinde 40 adet 10 mm çaplı WC bilyalar kullanılmıştır. Bilya/Numune ağırlık oranı 20 olarak seçilmiş ve öğütme hızı 600 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Öğütme işlemleri kuru ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen.

5.5. Karbotermal Redüksiyon Çalışmaları

Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş mangan cevheri redüksiyon için stokiyometrik olarak hesaplanan grafit (5 g cevher / 0,9 g) ile birlikte karıştırılmış ve alümina krozelere konulmuştur. Deneyler Şekil 5.3'te gösterilen yatay tüp fırında, argon gazı atmosferinde 6°C/dk ısıtma ve soğuma hızıyla, farklı sıcaklık (1100, 1200, 1300°C) ve bu sıcaklıklarda numunelerin belirli sürelerde (1, 3, 5 saat) bekletilmesiyle gerçekleştirilmiş ve değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Redüksiyon işlemleri sonrasında ağırlık kayıplarından yola çıkılarak redüksiyon dereceleri tespit edilmiştir.

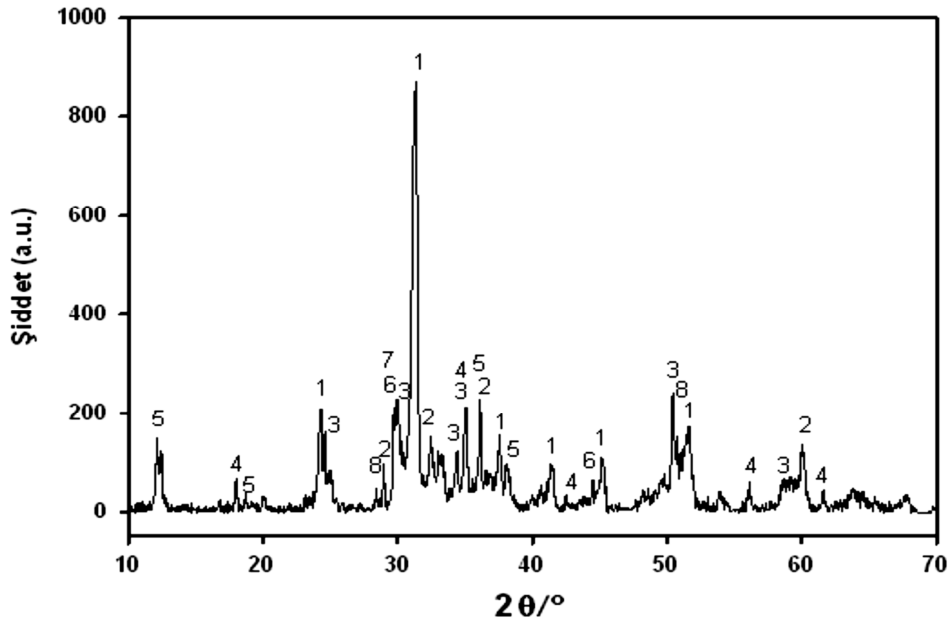


Şekil 5.3. Karbotermal redüksiyon işlemlerinde kullanılan yatay tüp fırın.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Kalsinasyon Sonrası Karakterizasyon İşlemleri

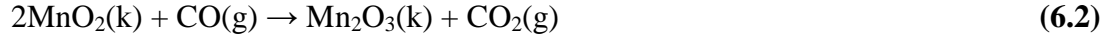
Deneysel çalışmalarda kullanılan mangan cevheri karbonat bileşikleri ihtiva etmektedir. Orijinal mangan cevherinin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 6.1'de görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere cevherin ana yapısını mangan karbonat ($MnCO_3$) oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra mangan farklı oksitli ve kompleks oksitli formlarda da bulunmaktadır. Cevher alümina potalara koyularak $1000^{\circ}C$ 'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir.



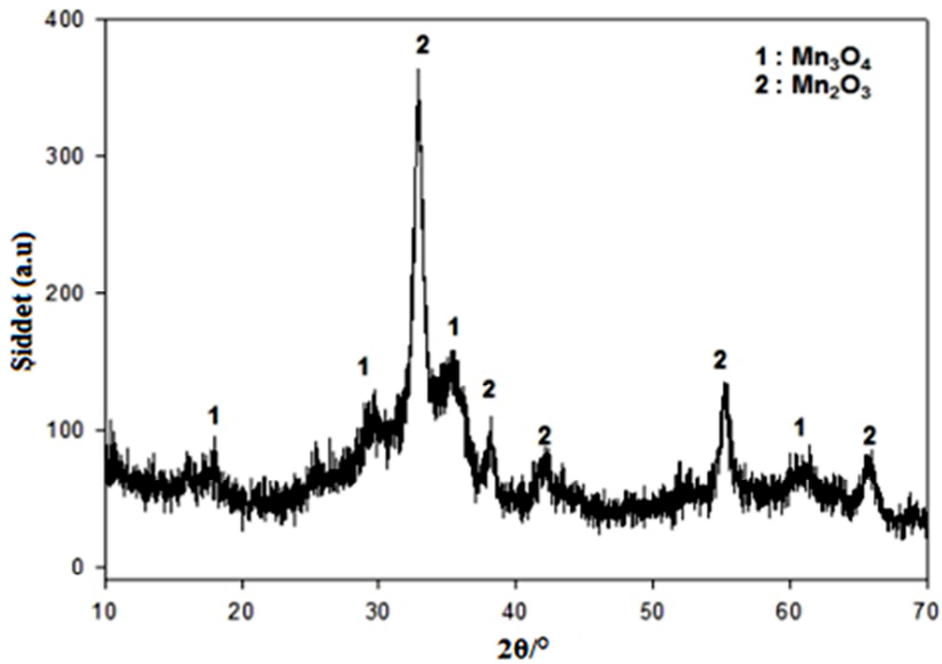
Şekil 6.1. Orijinal mangan cevheri konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi. (1- $MnCO_3$, 2- Mn_3O_4 , 3- Mn_2SiO_4 , 4- $MnFe_2O_4$, 5- $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, 6- SiO_2 , 7- $CaAl_2O_4$, 8- Mn_4SiO_7).

Shaheen ve Selim [39] saf mangan karbonatla yaptıkları çalışmada ilk ağırlık kaybının yaklaşık $300^{\circ}C$ 'de başladığını, bu reaksiyonun (6.1) mangan karbonatın mangan diokside parçalanması (kademe 1) olduğunu belirtmiştir. İkinci ağırlık

kaybını ise yaklaşık 440°C'den itibaren gözlemişlerdir. Bu reaksiyonun da (6.2) mangan dioksidin mangan triokside dönüşümü (kademe 2) olarak belirtmişlerdir.



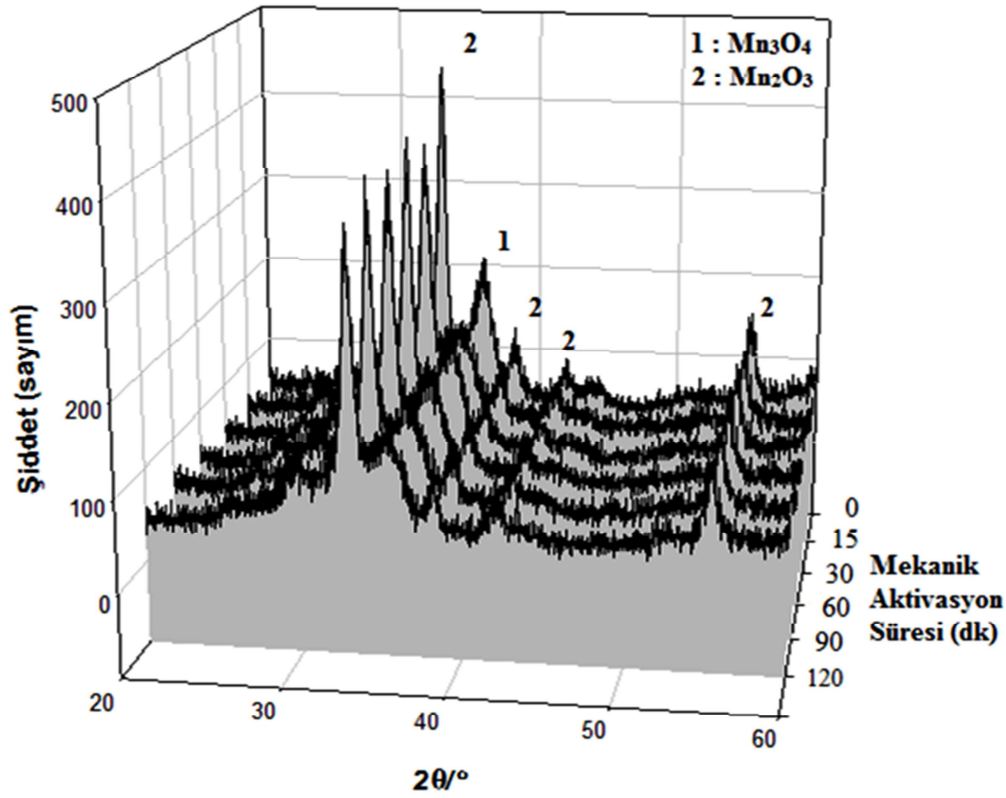
Lei ve diğerleri, MnCO_3 maddesinden MnO ve Mn_2O_3 üretimi üzerinde çalışmışlar, MnO_2 'in yaklaşık 800°C'de ısıtılmasıyla Mn_2O_3 'e dönüştüğünü ifade etmişlerdir. Bölüm 3'te verilen (3.12) nolu reaksiyonda Mn_2O_3 'ün Mn_3O_4 'ye dönüşümü görülmektedir. Bu dönüşüm sıcaklığının ise 915°C'den daha yüksek olduğu bilinmektedir. Kalsinasyon sonrası mangan cevherinin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 6.2'de gösterilmektedir. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2 karşılaştırıldığında MnCO_3 bileşiğinin kalsinasyon sonucu pik boyunun azaldığı ve bileşiğin Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 'e dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 6.2. Kalsine edilmiş mangan cevheri konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi.

6.2. Aktivasyon Sonrası Karakterizasyon İşlemleri

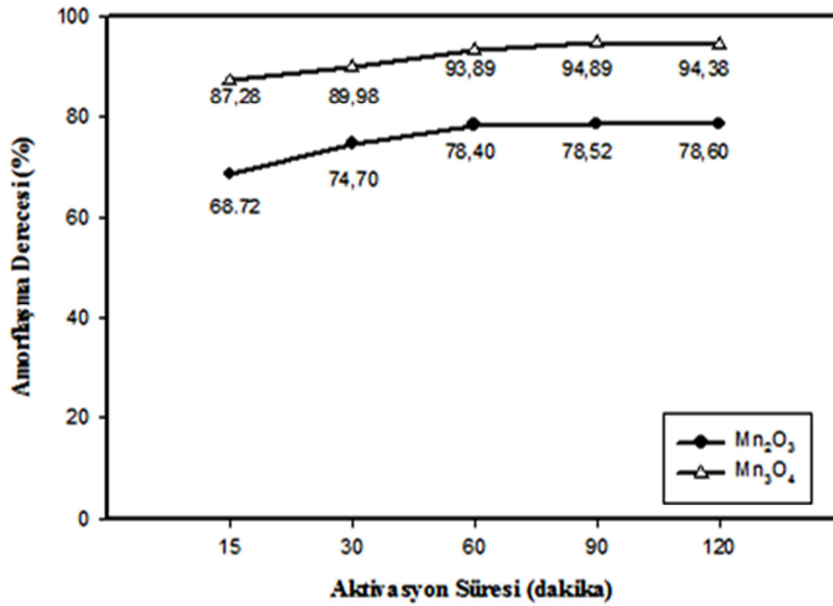
Şekil 6.3’de mekanik aktive edilmemiş kalsine mangan cevheri ile birlikte 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin $2\theta = 20-60^\circ$ arasındaki X-ışını difraksiyon analizi verilmiştir. Şekil 6.3 incelendiğinde aktivasyon süresinin artışıyla difraksiyon pik boyunun kısalmaya başladığı ve genişlediği görülmektedir.



Şekil 6.3. Kalsine, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi.

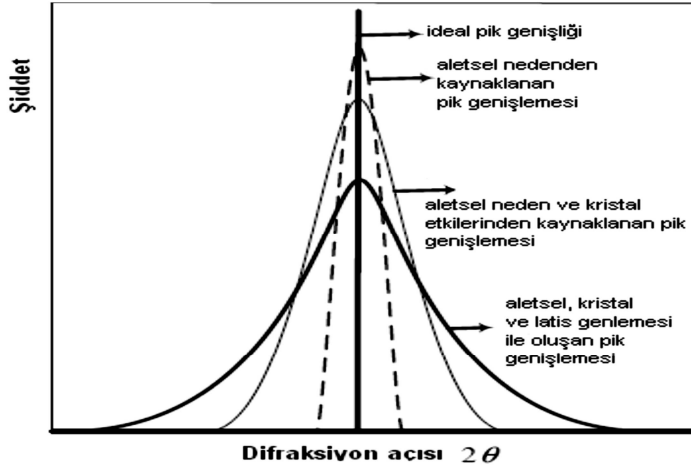
Şekil 6.4’te 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kalsine mangan cevheri konsantresinin Mn₂O₃ ve Mn₃O₄ bileşiğine bakılarak % amorflaşma dereceleri verilmiştir. Minerallerin düzensizliklerini değerlendirmek için amorflaşma derecesi, A ise dördüncü bölümde verilen (4.1) ve (4.2) eşitliğinden hesaplanır. Şekil 6.4’e bakıldığında amorflaşma derecesinin 60 dakika aktivasyon süresine kadar hızla arttığı, daha yüksek aktivasyon sürelerinde ise azalarak yükseldiği görülmektedir.

P. Pourghahramani ve E. Forssberg'in hematit üzerinde yaptığı bir çalışmada amorflaşma derecesi öğütme zamanı ve ortam yüzeyi artışıyla artmaktadır. Amorflaşma öğütmenin ilk aşamalarında hızla yükselmekte ve artış yavaş yavaş devam etmektedir [41]. Bu durum, 60 dakikadan daha uzun süreli mekanik aktivasyonun gerekli olmadığı sonucunu ortaya koymuştur.



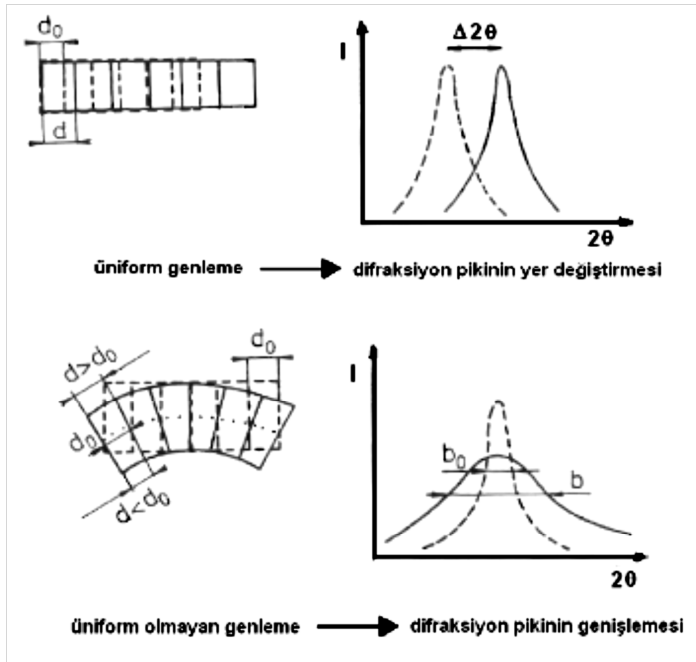
Şekil 6.4. 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kalsine mangan cevheri konsantresinin % amorflaşma derecesi.

Pourghahramani ve Forssberg [42], hematit üzerine yaptıkları çalışmada artan özgül enerji girişi ile, difraksiyon piklerinin sürekli bir şekilde genişlemesi ve difraksiyon piklerinin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Bu gözlemler, kafes bozukluk derecesinin artışı ve kristal boyutunda bir azalma olduğunu gösterir; malzemelerin bir kısmı amorf hale gelene kadar birim hücre simetriği azalır. Mekanik aktivasyon taneli malzeme sistemlerinde yüzey serbest enerjisi ve hacimsel elastik şekil değiştirme enerjisi gibi serbest enerjide artışa sebep olmaktadır. Mekanik aktivasyon boyunca partikül boyutunun azalması gevrek kırılmadan sünek kırılma geçişine yol açar. Bu değişimlere şekil değişimindeki artış eşlik eder. Sonuç olarak dislokasyon partiküller arasında hareket eder. Dolayısıyla yapısal distorsiyonun artışına yol açar.



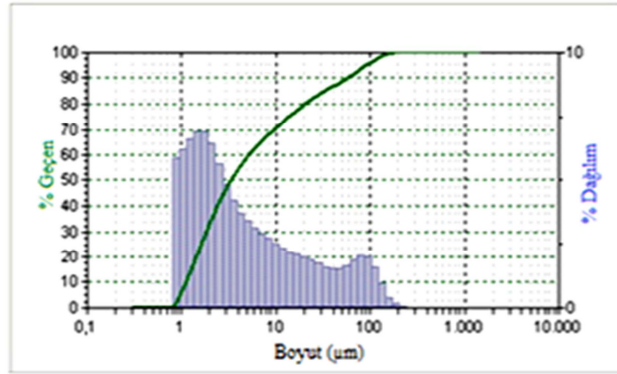
Şekil 6.5. Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri [43].

X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerini, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 6.6'da gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir.

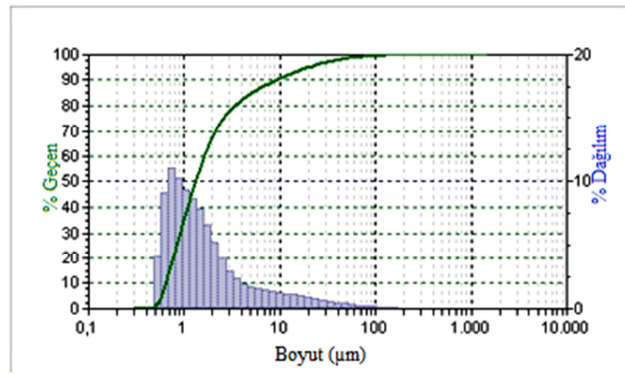


Şekil 6.6. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi [43].

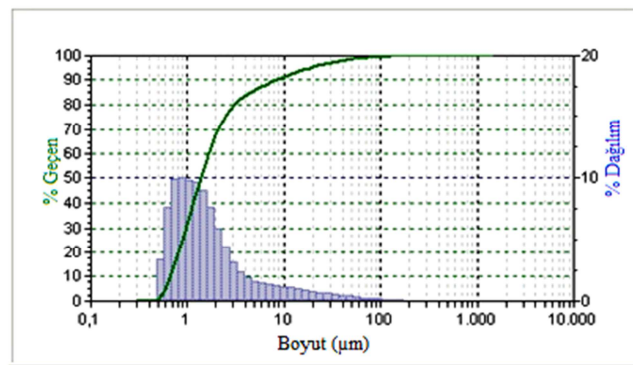
Şekil 6.6'dan görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genlemelerin (mikro genleme) sonucu olarak gerçekleşmektedir [43].



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.7. Mangane cevheri konsantresinin partikül boyut analizi grafikleri. (a) Kalsine edilmiş (b) 60 dakika ve (c) 120 dakika mekanik aktive edilmiş.

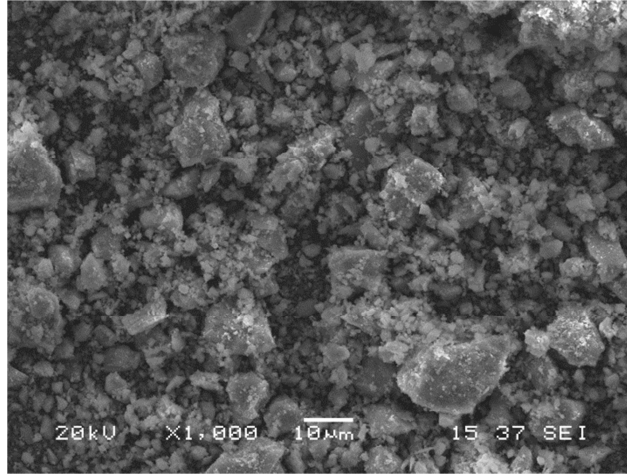
Şekil 6.7’te kalsine edilmiş (a), 60 (b) ve 120 (c) dakika aktive edilmiş numunelerinin partikül boyut analizi grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, aktivasyon süresi artışına bağlı olarak tanelerin boyutu azalmıştır. Kalsine edilmiş mangan cevherinin 10 µm üstü ve altı olacak şekilde geniş bir boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. 60 dakika ve 120 dakika aktivasyon sonucu tanelerin 10 µm altında, çoğunun ise yaklaşık 1µm boyutunda öğütüldüğü görülmektedir. Şekil 6.8’teki SEM görüntüleri bu bilgileri doğrular niteliktedir. Ayrıca Şekil 6.7 ve Şekil 6.5’teki 60 dakika ve 120 dakika aktive edilmiş numune görüntüleri incelendiğinde, aktivasyonun etkisiyle numunelerin kısmi aglomeralar oluşturmaya başladığı görülmektedir.

Tablo 6.1’de kalsine edilmiş, 60 dakika ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin aktivasyon süresine bağlı olarak partikül boyut dağılımı verilmiştir. Kalsine edilmiş cevherin % 90’ı 56,97 µm’nin altındadır. 120 dakika aktivasyon sonucu cevherin % 90’ı 7,49 µm’nin altına düşmüştür.

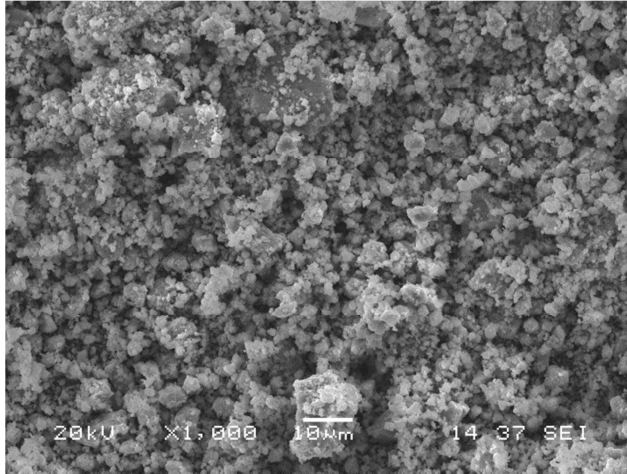
Tablo 6.1. Kalsine edilmiş, 60 dakika ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin partikül boyut dağılımı.

NUMUNE	BOYUT (µm)		
	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
Kalsine Edilmiş	1,090	3,320	56,97
15 dk. Aktive Edilmiş	0,625	1,121	8,97
30 dk. Aktive Edilmiş	0,651	1,302	9,14
60 dk. Aktive Edilmiş	0,668	1,351	8,27
90 dk. Aktive Edilmiş	0,674	1,361	8,20
120 dk. Aktive Edilmiş	0,671	1,345	7,49

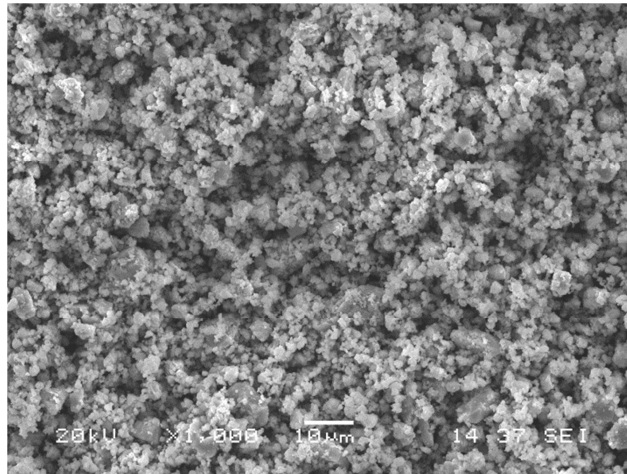
Kalsine edilmiş, 60 ve 120 dakika aktive edilmiş numunelerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.5. (a), (b) ve (c) de görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde tanelerin boyutunun aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak azaldığı, aktivasyon sonrası boyut dağılımının homojen hale geldiği görülmektedir.



(a)

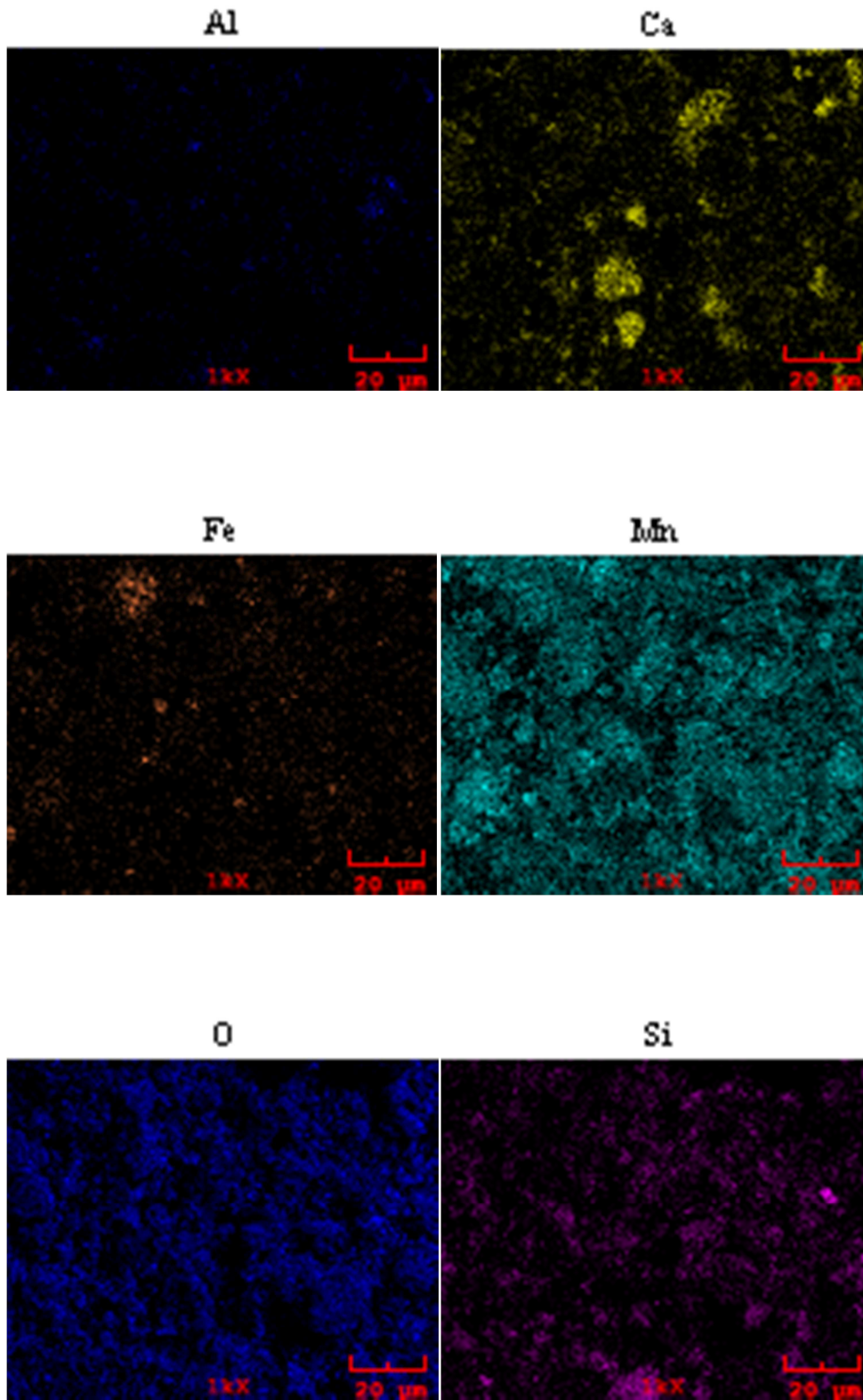


(b)



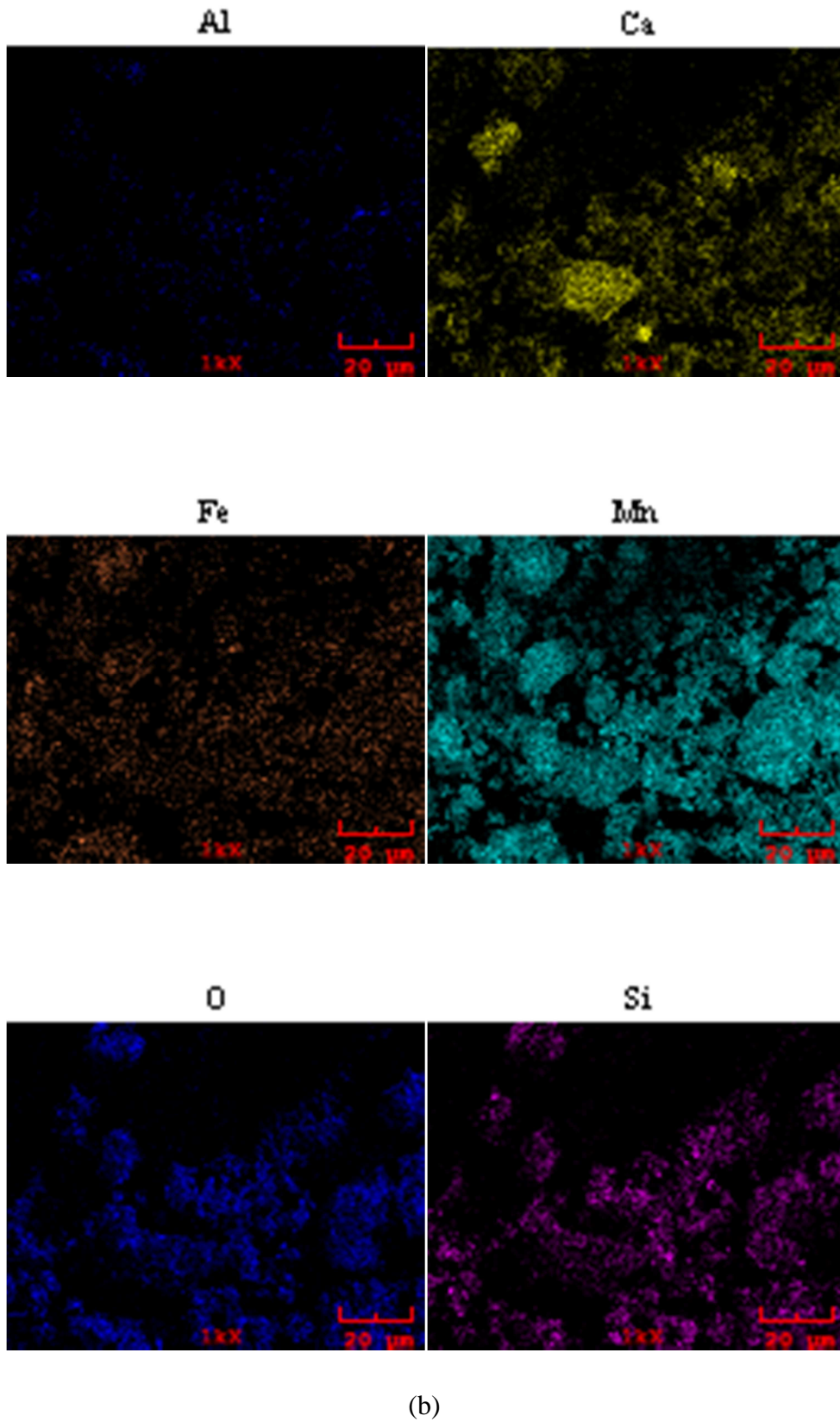
(c)

Şekil 6.8. Mangan cevheri konsantresinin SEM görüntüleri. (a) Kalsine (b) 60 dakika ve (c) 120 dakika mekanik aktive edilmiş.

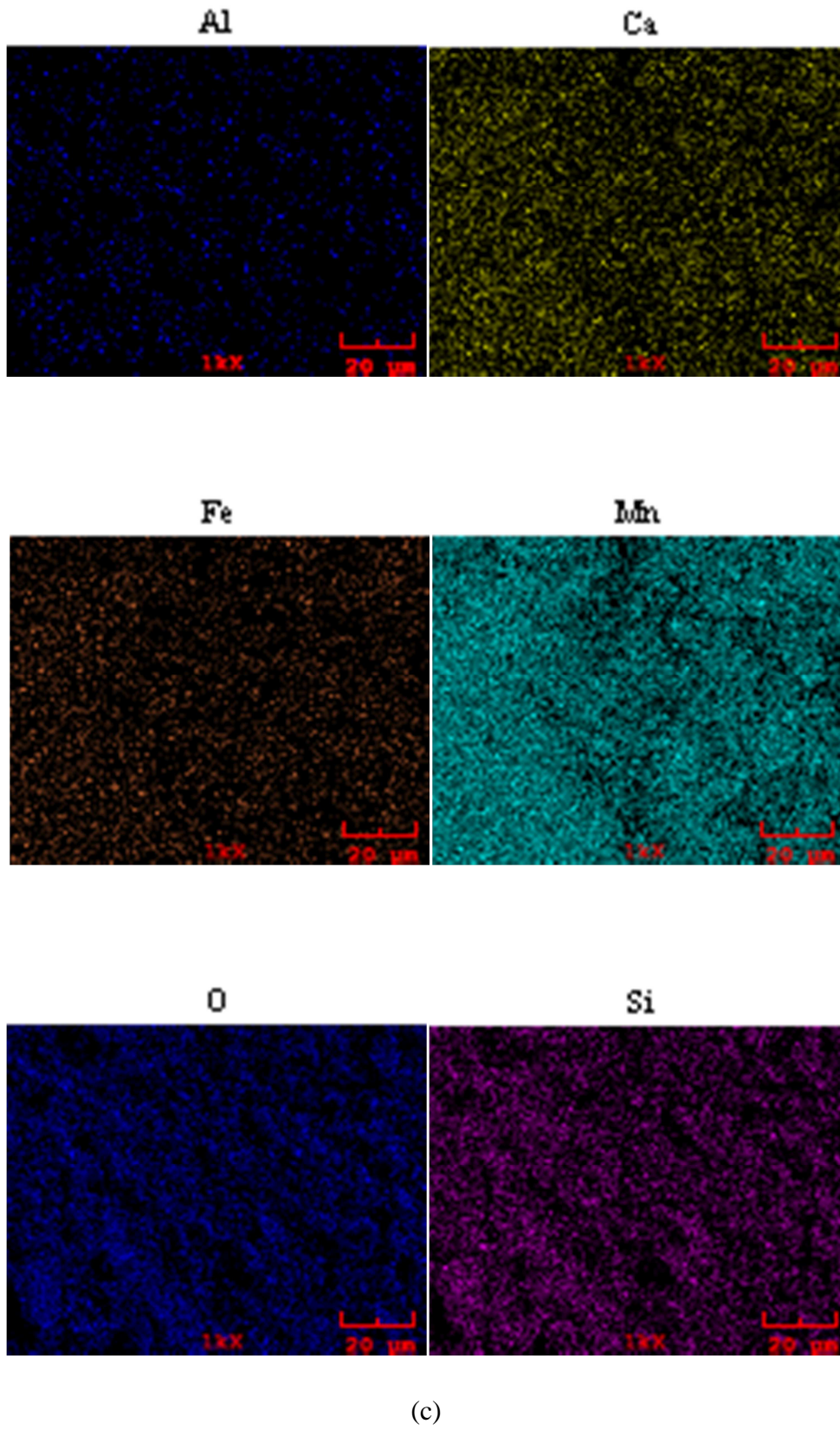


(a)

Şekil 6.9. Mangan cevheri konsantresinin SEM-Mapping görüntüleri. (a) Kalsine (b) 15 dakika ve (c) 90 dakika mekanik aktive edilmiş.



Şekil 6.9. Mangan cevheri konsantresinin SEM-Mapping görüntüleri. (a) Kalsine (b) 15 dakika ve (c) 90 dakika mekanik aktive edilmiş. (Devamı)



Şekil 6.9. Mangan cevheri konsantresinin SEM-Mapping görüntüleri. (a) Kalsine (b) 15 dakika ve (c) 90 dakika mekanik aktive edilmiş. (Devamı)

Şekil 6.9’da kalsine (a), 15 dakika (b) ve 90 dakika (c) mekanik aktive edilmiş mangan cevheri numunelerinin SEM analizi yardımıyla mapping (haritalama) görüntüleri görülmektedir. Mangan cevheri içerisinde bulunan Al, Ca, Fe, Mn, O, Si elementlerinin yapıdaki dağılımları incelenmiştir. Şekiller incelendiğinde, aktivasyon öncesi belli bölgelerde daha yoğun olarak bulunan elementlerin, aktivasyon süresi artışıyla yapı içerisinde daha homojen bir dağılım gerçekleştirdiği görülmektedir. Aktivasyon işlemiyle partiküllerin ufalması ile tanelerin serbestleştiği, cevherin tabii tutulacağı metalurjik bir proses için daha uygun hale geldiği söylenebilir.

6.3. Mangan Cevherinin Karbotermal Redüksiyonu

6.3.1. Redüksiyon derecesinin tespiti

Karbotermal redüksiyon işlemine tabi tutulan mangan cevherindeki redüklenebilir oksitler Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 katı karbon ile redüklenerek karbür hale geçmekte ve sistemden CO çıkışı olmaktadır.



Reaksiyon sonucu oluşan CO gazı sistemdeki ağırlık kaybını vermektedir. Redüksiyon derecesi ise aşağıdaki formüller yardımıyla tespit edilmiştir.

$$R(\%) = \frac{\text{Giderilen oksijen kütlesi}}{\text{Giderilebilir oksijen kütlesi}} \times 100 \quad (6.8)$$

$$R(\%) = \frac{16/28 \text{ CO}_{\text{ÇIKAN}}}{\text{RO}_{\text{TOPLAM}}} \times 100 \quad (6.9)$$

Burada R (%) redüksiyon derecesi, CO çıkan ise mangan cevheri + grafit karışımının redüksiyonu esnasında çıkan CO miktarı yani sistemdeki ağırlık kaybıdır. RO_{TOPLAM} redüklenebilir oksitlerden giderilebilir oksijen miktarıdır [44].

6.3.2. Mangan cevherinin karbotermal redüksiyon deneyleri

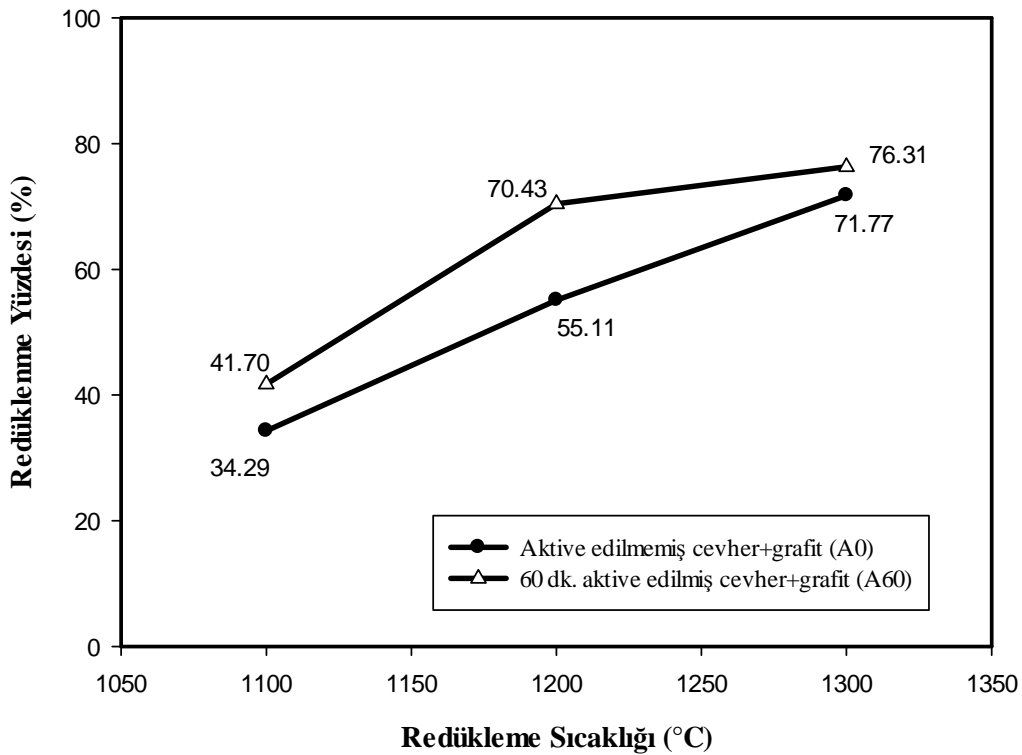
Aktive edilmemiş mangan cevheri ile 60 dakika aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin stokiometrik oranda (5 g mangan cevheri / 0,9 g grafit) grafitle karıştırılarak farklı sıcaklıklarda (1100, 1200 ve 1300 °C) 1, 3 ve 5 saat süreyle, yatay tüp fırında argon gazı atmosferi altında elde edilen redüksiyon yüzdeleri Tablo 6.2’de verilmiştir. Redüksiyon yüzdeleri hesabında yukarıda verilen (6.8) ve (6.9) nolu denklemlerden yararlanılmıştır.

Tablo 6.2. Kalsine edilmiş ve kalsinasyon sonrası 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresinin farklı sıcaklık ve saatlerde karbotermal redüksiyon sonuçları (A0: Orijinal mangan cevheri konsantresi + grafit, A60; 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri konsantresi + grafit karışımı).

SICAKLIK (°C)	SÜRE (saat)	REDÜKSİYON YÜZDESİ (%)	
		A0	A60
1100°C	1	34,29	41,70
	3	43,97	50,89
	5	51,14	57,10
1200°C	1	55,11	70,43
	3	70,55	80,30
	5	79,43	89,17
1300°C	1	71,77	76,31
	3	79,98	84,58
	5	84,82	90,03

Şekil 6.10 incelendiğinde, 1100, 1200 ve 1300°C redükleme sıcaklığındaki 1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda; mekanik aktive edilmemiş ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin 1100°C sıcaklığındaki redüksiyonunda yaklaşık % 34-42 aralığında bir redüksiyon verimi gerçekleşmiştir. Elde edilen bu redüksiyon veriminin çok düşük olduğu söylenebilir.

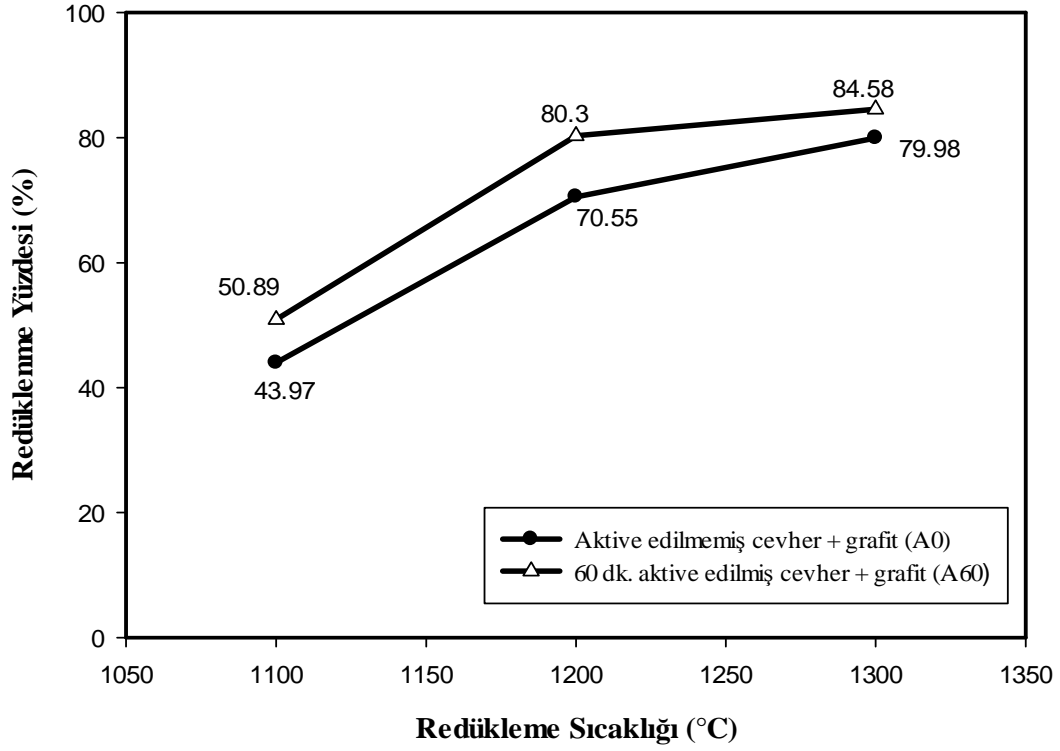
1200°C’de redüksiyon işleminde 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinde redüksiyon verimi % 70,43, aktive edilmemiş mangan cevherinin redüksiyon verimi ise % 55,11’dir. Aktivasyon ile yaklaşık % 15 kadar daha yüksek bir redüksiyon derecesine ulaşılmıştır. 1300°C redüksiyon sıcaklığında, sıcaklık artışıyla birlikte redüksiyon dereceleri artmaya devam etmektedir. Ancak bu artış 1100°C’den 1200°C’ye sıcaklık artışıyla elde edilen redüksiyon derecesi artışından daha düşüktür.



Şekil 6.10. 1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda redüksiyon verimleri.

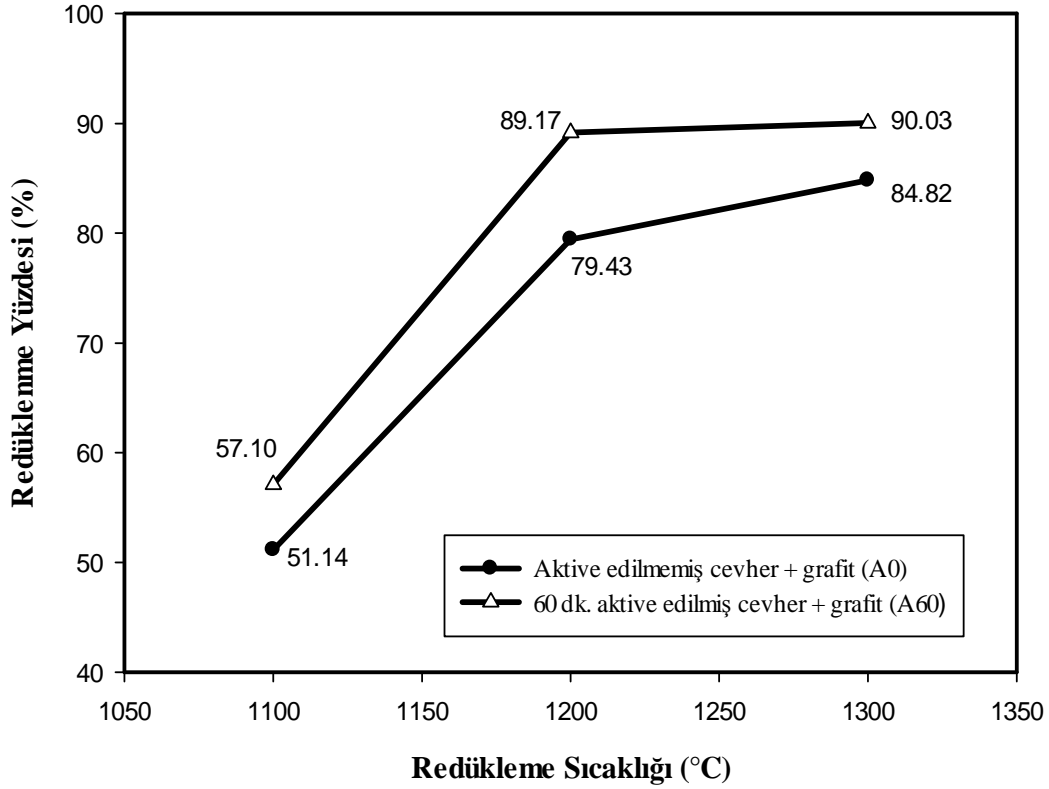
Şekil 6.11'den görüldüğü üzere, 1100, 1200 ve 1300°C redükleme sıcaklığındaki 3 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda; hem mekanik aktive edilmemiş hem de 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinde sıcaklık artışıyla redüksiyon verimi artmaktadır. Tüm sıcaklıklarda 60 dakika aktive edilmiş mangan cevheri, mekanik aktive edilmemiş mangan cevherine kıyasla daha yüksek redüksiyon verimlerine sahiptir. 1100°C sıcaklığındaki redüksiyonunda 1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemine benzer şekilde düşük bir redüksiyon verimi gerçekleşmiştir. 1200°C'de redüksiyon işleminde mekanik aktive edilmiş mangan cevheri ile mekanik aktive edilmemiş cevher arasındaki redüksiyon yüzdesi farkı yaklaşık % 10 dur. Bu fark 1200°C'de 1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemine kıyasla daha düşüktür. 3 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda % 76,31 ile en yüksek redüksiyon derecesi 60 dakika aktive edilmiş mangan cevherinde 1300°C'de elde edilmiştir.

Şekil 6.12'de gösterilen 5 saatlik karbotermal redüksiyon işlemlerinde, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'e kıyasla, 1100°C' de % 51-58 aralığında redüksiyon verimi elde edilmiştir. Elde edilen redüksiyon verimi yine de çok düşüktür. Bu durum her iki numune için de 1100°C sıcaklığın redüklenme için düşük olduğunu göstermektedir. 1200°C'de redüksiyon işleminde 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinde redüksiyon verimi % 89,17 iken, aktive edilmemiş mangan cevherinin redüksiyon verimi ise % 79,43 değerindedir. 60 dakika mekanik aktive edilmiş ve mekanik aktive edilmemiş mangan cevherinin 1100°C'den 1200°C'ye sıcaklık artışıyla elde edilen redüksiyon derecesi artışı sırasıyla % 32,07 ve % 28,29 iken, 1200°C'den 1300°C'ye sıcaklık artışıyla elde edilen redüksiyon derecesi artışı sırasıyla % 0,86 ve % 5,39 değerindedir. 1200°C'den 1300°C'ye redüksiyon derecesi artışı özellikle 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevher için çok düşük seviyede yükseldiği görülmektedir. Çalışmalarda en yüksek redüksiyon derecesi 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin 1300°C'de 5 saatlik karbotermal redüksiyon sonucu % 90,03 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.11. 3 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda redüksiyon verimleri.

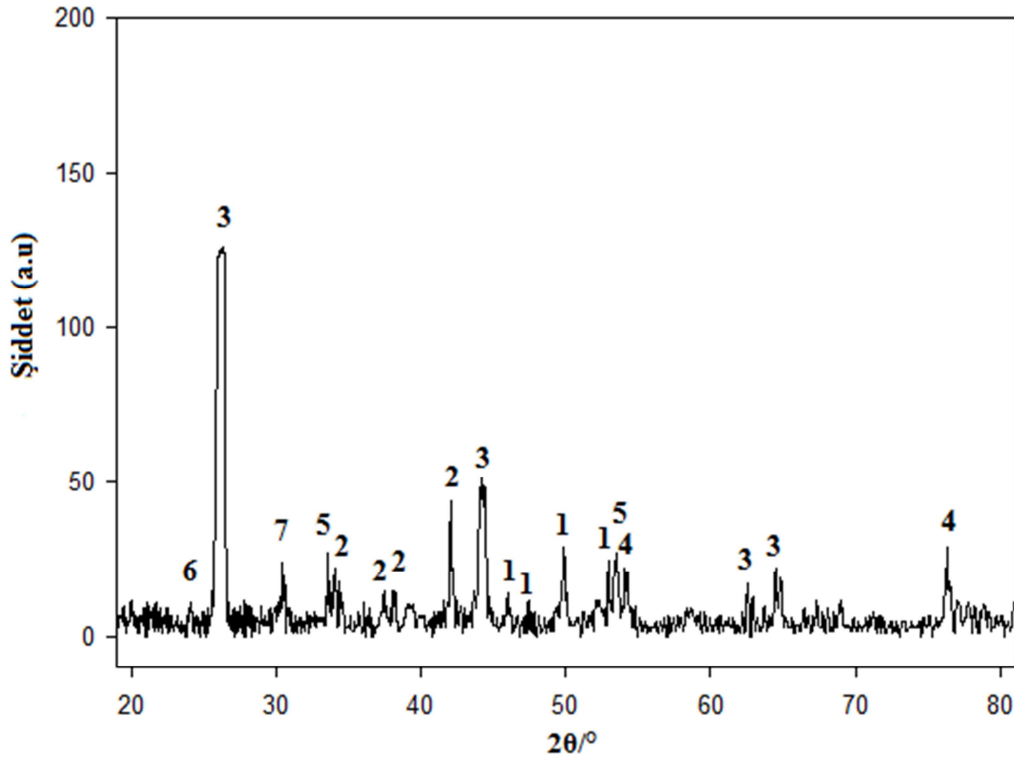
Şekil 6.12, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'den de görüleceği üzere, redükleme süresinin artması, redükleme yüzdelerini bir miktar arttırmıştır. 1200°C redükleme sıcaklıklarında 1, 3 ve 5 saatlik redükleme süreleri için mekanik aktive edilmemiş mangan cevherinin redüksiyon yüzdeleri sırasıyla % 55,11 % 70,55 ve % 79,43 değerindedir. Bu değerler 1300°C için de aynı şekilde incelendiğinde 1, 3 ve 5 saatlik redükleme süreleri için 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin redüksiyon yüzdeleri sırasıyla % 76,31, % 84,58 ve % 90,03 değerindedir.



Şekil 6.12. 5 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda redüksiyon verimleri.

6.4. Redüksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu

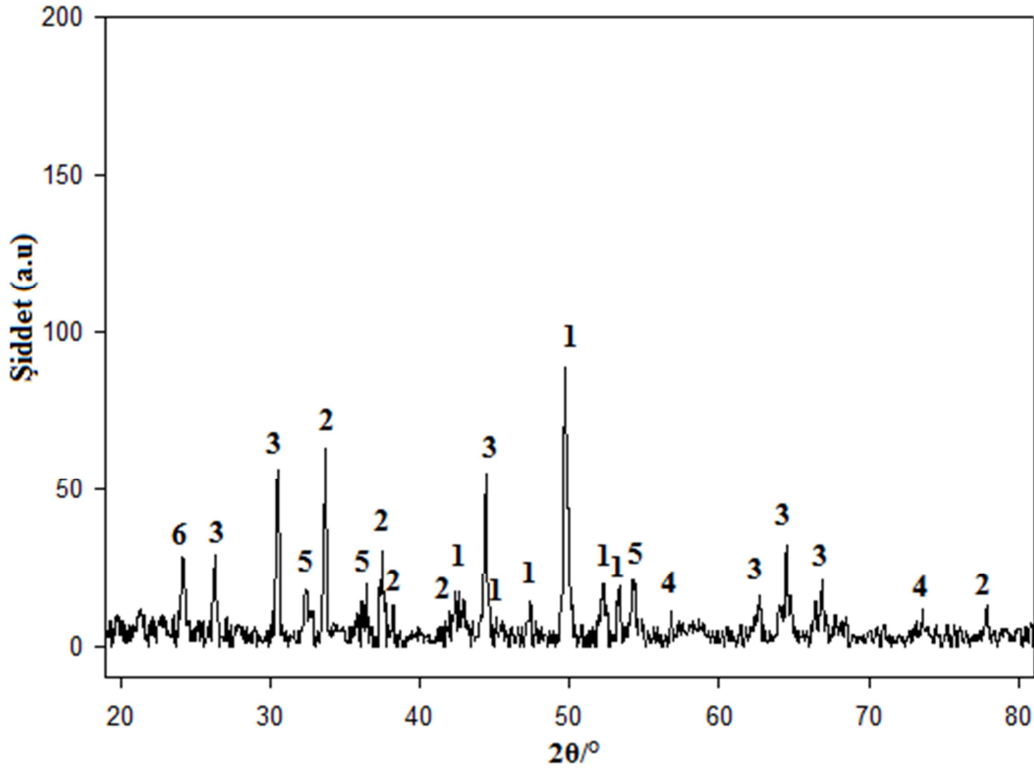
60 dakika mekanik aktive edilmiş ve mekanik aktive edilmemiş mangan cevherinin 1200°C'de grafitle 3 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün X-ışını difraksiyon analizi sırasıyla Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'te gösterilmektedir. Şekil 6.13'den görüldüğü üzere, kalsine edilmiş mangan cevheri ve grafit karışımının 1200°C'de 3 saatlik karbotermal redüksiyonu sonucu elde edilen ürünün X-ışını difraksiyon analizinde, redüksiyon sonrasında oluşan muhtemel ürünler; mangan karbür fazları (Mn_7C_3 , $Mn_{23}C_6$), demir karbür (Fe_3C), kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4), orijinal cevherin yapısında bulunan alümina (Al_2O_3) ve azda olsa mangan oksit (MnO) yapıda bulunmaktadır. Ayrıca reaksiyona girmemiş grafit de ortamda bulunmaktadır.



Şekil 6.13. Kalsine mangan cevheri + grafit karışımının 1200°C’de 3 saat karbotermik redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi.(1- Mn_7C_3 , 2- $Mn_{23}C_6$, 3- C (karbon), 4- Fe_3C , 5- Al_2O_3 , 6- Ca_2SiO_4 , 7- MnO).

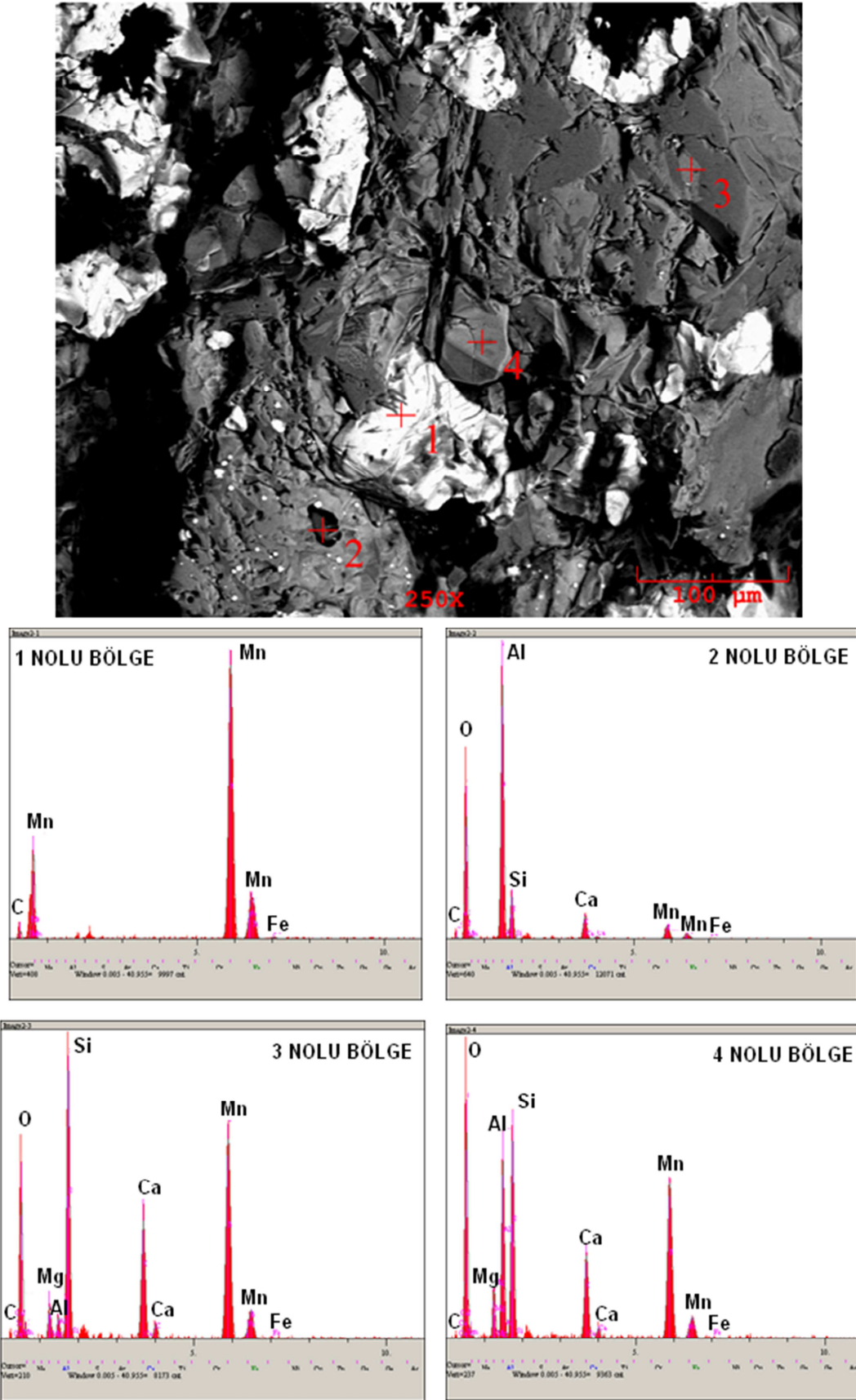
60 dakika aktive edilmiş mangan cevheri ve grafit karışımının 1200°C’de 3 saat karbotermik redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi Şekil 6.14’den görüldüğü üzere, redüksiyon sonrasında oluşan mangan karbür fazları (Mn_7C_3 , $Mn_{23}C_6$), demir karbür (Fe_3C), kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4), orijinal cevherin yapısında bulunan alümina (Al_2O_3) ve reaksiyona girmemiş grafit ortamda bulunmaktadır.

Şekil 6.14’te mangan oksit (MnO) fazına rastlanmamıştır. X-ışını difraksiyon analizi verileri, aynı süre ve sıcaklık koşullarında yapılan redüksiyon deneylerinde aktive edilmiş numunede elde edilen daha yüksek redüksiyon derecelerini doğrular niteliktedir.

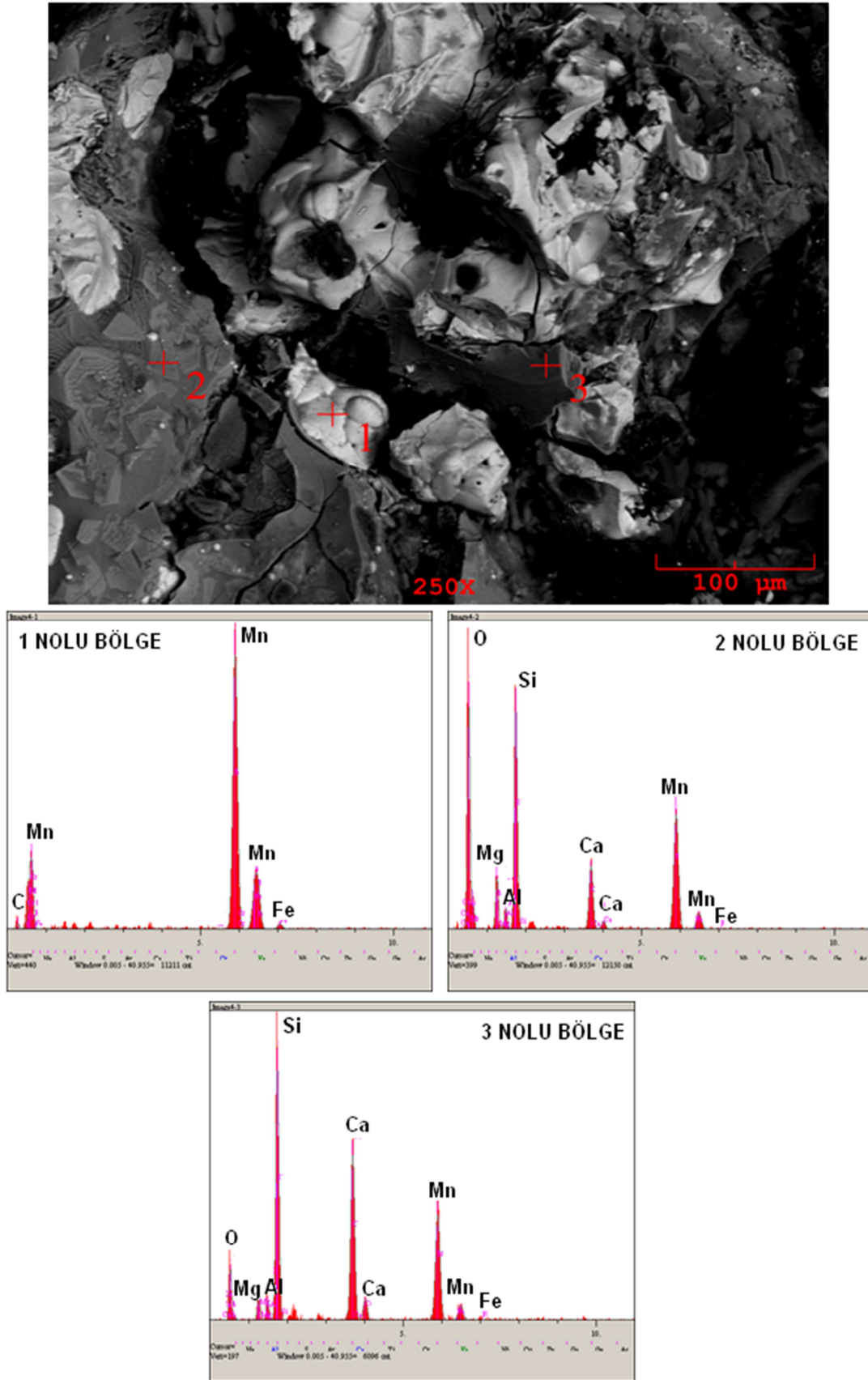


Şekil 6.14. 60 dakika aktive edilmiş mangan cevheri + grafit karışımının 1200°C'de 3 saat karbotermik redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi.(1- Mn_7C_3 , 2- $Mn_{23}C_6$, 3-C (karbon), 4- Fe_3C , 5- Al_2O_3 , 6- Ca_2SiO_4).

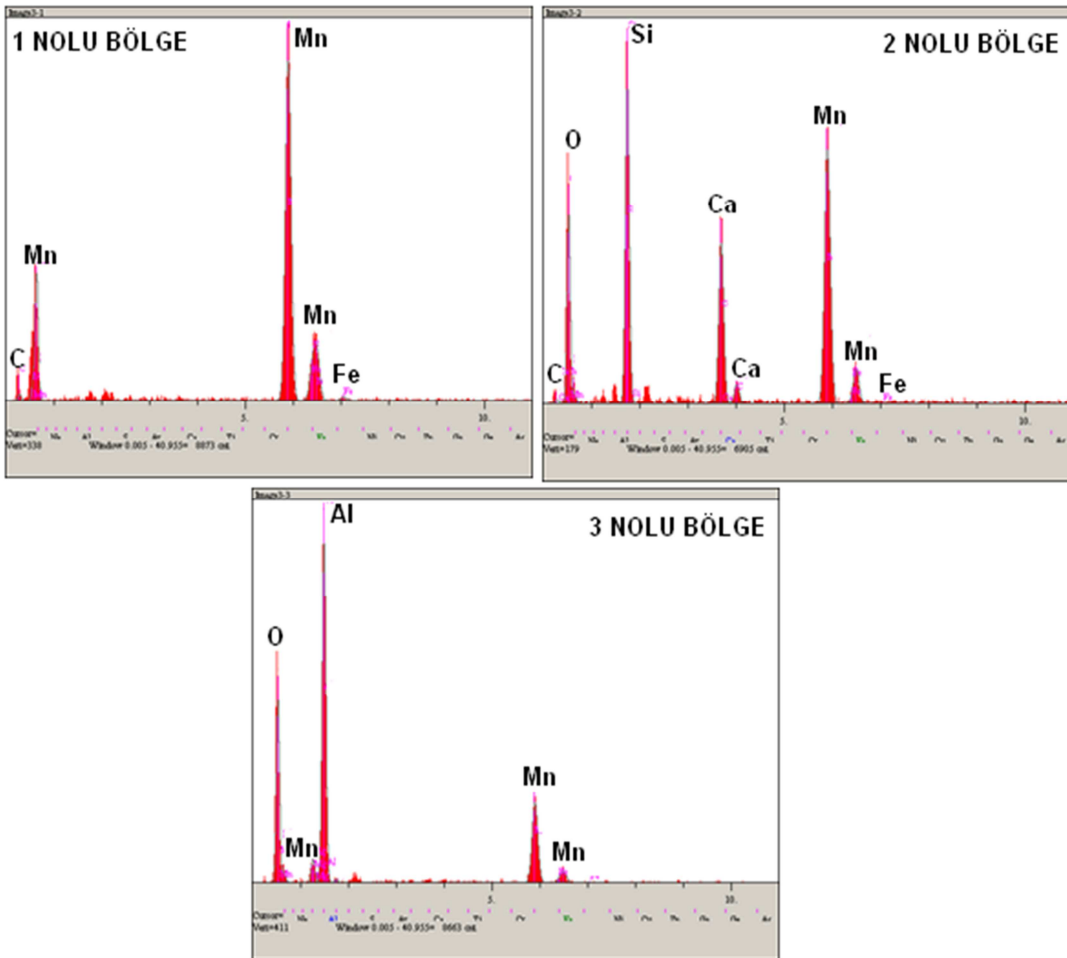
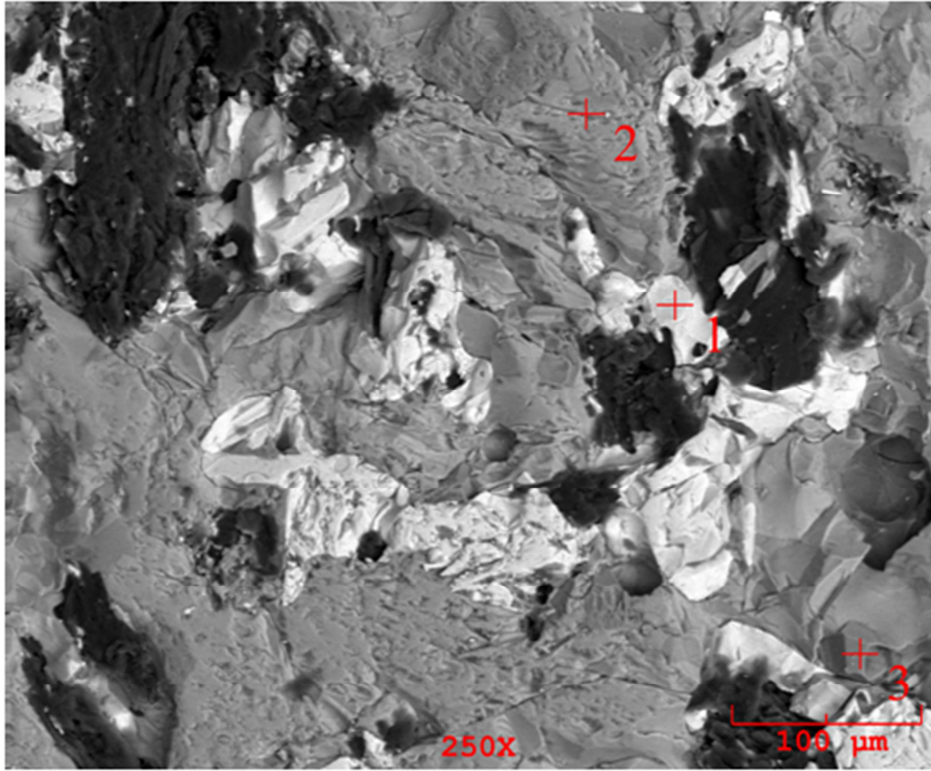
Benzer şekilde 60 dakika mekanik aktive edilmiş ve mekanik aktive edilmemiş mangan cevherinin 1200°C'de grafitle 5 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM-EDS analizi sırasıyla Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmiştir. Verilenlere ek olarak, 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin ve kalsine mangan cevherinin 1300°C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM-EDS analizi ise Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de gösterilmektedir. Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de verilen redüksiyon ürününün SEM-EDS analizleri incelendiğinde elde edilen spektrumlarından, numunelerde Mn, Al, Fe, Si, Mg, Ca, O ve C olduğu görülmektedir. Yapılan X-ışını difraksiyon analizlerinde bu elementlerin çeşitli bileşikler tespit edilmiştir. Elde edilen SEM-EDS verileri, X-ışını difraksiyon analizlerini doğrular niteliktedir.



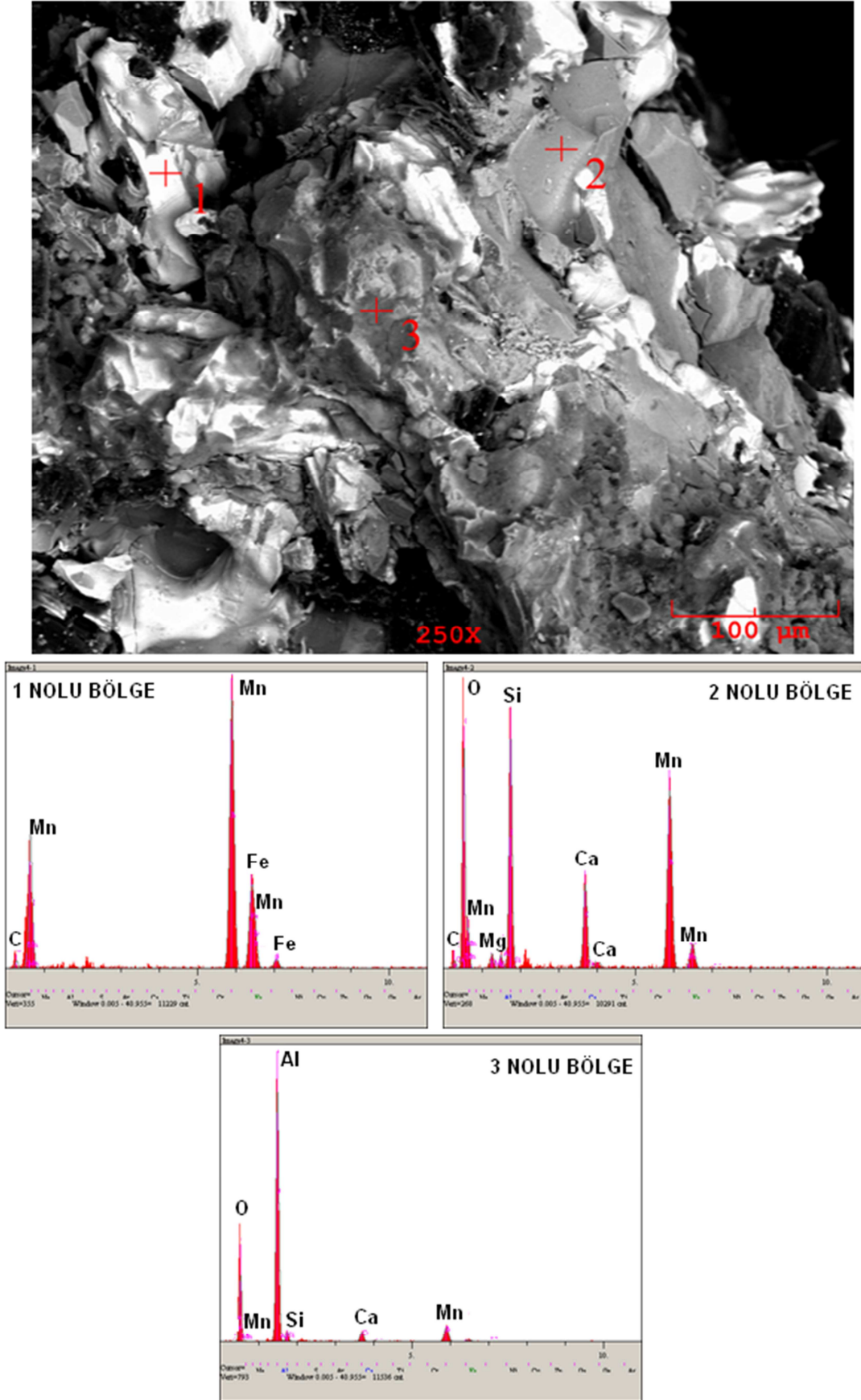
Şekil 6.15. 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri + grafit karışımının 1200°C'de 5 saat karbotermik reduksiyon ürününün SEM-EDS analizi.



Şekil 6.16. Kalsine mangan cevheri + grafit karışımının 1200°C'de 5 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi.



Şekil 6.17. 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevheri + grafit karışımının 1300°C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi.



Şekil 6.18. Kalsine mangan cevheri + grafit karışımının 1300°C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Denizli-Tavas mangan cevherinin grafitle redüksiyonuna aktivasyonun etkisi konusunda yapılan tez çalışması kapsamında aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

- a) Cevherin 1000°C'de 2 saat süreyle kalsine edilmesiyle cevherin ana yapısı olan mangan karbonatın ($MnCO_3$), Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 'ye dönüştüğü XRD analizleri ile tespit edilmiştir.
- b) Cevherin mekanik aktivasyonu sonrası yapısal bozuklukların meydana geldiği ve amorflaşma gösterdiği tespit edilmiştir. Amorflaşmanın 60 dakika mekanik aktivasyondan daha yüksek olduğu sürelerde hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu durum, 60 dakikadan daha uzun süreli mekanik aktivasyonun gerekli olmadığı sonucunu ortaya koymuştur.
- c) Aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak difraksiyon pik boyunun kısalmaya başladığı ve genişlediği XRD analizleri ile tespit edilmiştir.
- d) Kalsine edilmiş cevherin % 90'ının partikül boyutu 56,97 μm 'nin altında iken, 60 dakika mekanik aktivasyon ile 8,27 μm 'nin altına düştüğü, 120 dakika mekanik aktivasyon işlemiyle de 7,49 μm 'nin altına düştüğü, çoğunun ise yaklaşık 1 μm boyutunda öğütüldüğü partikül boyut analizleriyle tespit edilmiştir.

- e) Partikül boyutunun aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak azaldığı, aktivasyon sonrası boyut dağılımının homojen hale geldiği, aktivasyonun etkisiyle numunelerin kısmi aglomeralar oluşturmaya başladığı SEM analizlerinde görülmektedir.
- f) Aktivasyon öncesi mangan cevheri içerisinde belli bölgelerde daha yoğun olarak bulunan elementlerin, aktivasyon süresi artışıyla yapı içerisinde daha homojen bir dağılım gerçekleştirdiği SEM-Mapping (haritalama) görüntüleri ile tespit edilmiştir.
- g) Kalsine edilmiş ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin 1100°C redükleme sıcaklığındaki 1, 3 ve 5 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda; yaklaşık % 34-42 aralığında bir redüksiyon verimi gerçekleşmiştir. Elde edilen bu redüksiyon veriminin çok düşük olduğu söylenebilir.
- h) 1200°C redükleme sıcaklığındaki kalsine edilmiş ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin redüksiyon işlemleri sonucunda; en düşük redüksiyon derecesinin 1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemi sonucunda kalsine edilmiş mangan cevherinde % 55,11 değerinde görülmektedir. Aynı redükleme süresinde 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinde % 70,43 değerinde yaklaşık % 15 daha yüksek redüksiyon derecesi elde edilmiştir. 1200°C redükleme sıcaklığında en yüksek redüksiyon derecesi ise 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinde % 89,17 değerinde olduğu tespit edilmiştir.
- i) 1300°C redüksiyon sıcaklığında, sıcaklık artışıyla birlikte redüksiyon dereceleri artmaya devam etmektedir. Ancak bu artış 1100°C'den 1200°C'ye sıcaklık artışıyla elde edilen redüksiyon derecesi artışından daha düşüktür. Çalışmalardaki en yüksek redüksiyon derecesi ise 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinde % 90,03 değerinde 1300°C'de 5 saatlik redüksiyon işlemi ile elde edilmiştir.

- j) Hem kalsine edilmiş, hem de 60 dakika mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin karbotermal redüksiyonu sonucu elde edilen ürünlerde yapılan SEM-EDS analizlerinde karbür oluşturan elementlerin varlığı tespit edilmiştir. Redüksiyon sonrası beklenen Mn_7C_3 , $Mn_{23}C_6$ ve Fe_3C karbür fazları XRD analizleri ile de desteklenmiştir.
- k) Mekanik aktivasyon işleminin mangan cevherinin karbotermal redüksiyon derecesini arttırdığı, daha düşük redükleme sıcaklıklarında, mekanik aktive edilmemiş mangan cevherine nazaran daha yüksek redüklenme derecelerinin elde edildiği görülmüştür.

7.2. Öneriler

Denizli-Tavas Mangan cevherin redüksiyonu ve mekanik aktivasyonu üzerine daha sonra yapılacak çalışmalar için verilebilecek öneriler aşağıda sunulmuştur;

- a) Farklı karbon kaynaklarının (metalurjik kok vb.) redüksiyon üzerine etkisi incelenebilir.
- b) Farklı redüksiyon süreleri ve sıcaklıklarının redüksiyon üzerine etkisi incelenebilir.
- c) Mekanik aktivasyonun mangan cevherinin redüklenme kinetiği üzerine etkisinin incelenmesi detaylı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] YILDIZ, K., Mekanik aktive edilmiş karbonatlı mangan cevherinin sülfürik asit liçi, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 14. Cilt, 1. Sayı, s. 50-54, 2010.
- [2] ZHAO, Y., ZHU, G., CHENG, Z., Thermal analysis and kinetic modeling of manganese oxide ore reduction using biomass straw as reductant, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, PR China, 2010.
- [3] ZHANG, W., CHENG, C.Y., Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, Hydrometallurgy, Australia, 2007.
- [4] YÜCE, A.E., GÜRKAN, V., ARSLAN, F., ATEŞOK, G., GÜLLÜOĞLÜ, R., Physical, chemical and mineralogical properties of Denizli-Tavas manganese ores and their calcination, 15. Mining Congress of Turkey, 1997.
- [5] ERKUŞ, S., Asidik ortamda alunitten alumina ekstrasyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2006.
- [6] HEATHER, H., Manganese (Understanding the elements of the periodic table), syf 4-5, 2008.
- [7] AKIL, C., "Optimization of conditions to produce manganese and iron carbides from Denizli-Tavas manganese ore by solid state reduction", Master Of Science Thesis in Metallurgical and Materials Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara, 2007.
- [8] ŞİMŞEK, S., Düşük tenörlü mangan cevherlerinin zenginleştirilmesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2011.
- [9] ÇARDAKLI, İ.S., Production of high carbon ferromanganese from a manganese ore located In Erzincan, Master Of Science Thesis in Metallurgical and Materials Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara, Eylül, 2010.

- [10] Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, Madencilik özel ihtisas kurulu raporu, Metal madenler alt komisyonu krom çalışma grubu raporu, syf 64-69, Ankara 2001.
- [11] DOSE, W.M., DONNE. S.W., Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition, Materials Science and Engineering, Discipline of Chemistry, University of Newcastle, Callaghan, Australia, 2011.
- [12] LI, L., HE, M., ZHANG, A., ZHOU, J., A study on non-isothermal kinetics of the thermal decompositions of β -manganese dioxide, China University of Geosciences, Wuhan 430074, PR China 2011.
- [13] <http://www.mta.gov.tr>, Erişim Tarihi: 20.04.2013.
- [14] <http://www.webmineral.com>, Erişim Tarihi: 20.04.2013.
- [15] APAYDIN, F., YILDIZ, K., Karbonatlı mangan cevherlerinin izotermal olmayan dekompozisyon kinetiği, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 16. Cilt, 1. Sayı, s. 1-5, 2012.
- [16] İNAÇ, N. G., Denizli-Tavas-Ulukent manganez cevherleşmesinin rezervtenör değerlendirmesi, Yüksek Lisans Tezi, Jeoloji Mühendisliği, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2006.
- [17] CORATHERS, L. A., “2010 Minerals yearbook manganese [Advance Release]”, U.S. Department of Interior and U.S. Geological Survey, August, 2012.
- [18] http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/713a23c14b5033a_ek.pdf, Erişim Tarihi: 10.04.2013.
- [19] <http://www.calphad.com/iron-manganese.html>, Erişim Tarihi: 20.03.2013.
- [20] LU, X., QIN, Z., ZHANG, Y., WANG, X., LI, F., Effect of carbon on the paramagnetic-antiferromagnetic transition and $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation of Fe-24Mn alloys, Department of Materials Science & Engineering, Dalian Railway Institute, Dalian 116028, China, 2000.
- [21] GUO, L., CHEN, J., ZHANG, M., LIANG, M., Decarburization thermodynamics of high-carbon ferromanganese powders during gas-solid fluidization process, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China, 2012.
- [22] BHONDE, P.J., ANGAL, R.D., TUPKARY R.H., A contemporary process to escalate Mn/C quotient of high carbon ferromanganese, 1Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Mumbai, India, 2007

- [23] TANGSTAD, M.(1), CALVERT, P.(2), BRUN, H.(1), LINDSETH, A.G.(1), Use of comilog ore in ferromanganese production, 1 Eramet Norway, P O Box 82 N-3901 Porsgrunn, Norway, Eramet Marietta, P O Box 299 Marietta, Ohio 45750, USA.
- [24] TANGSTAD, M., OLSEN, S.E., The ferromanganese process – Material and energy balance, Infocon 7, Trondheim, Norway, , pp. 621-625, June 1995.
- [25] SJARDIN, M., CO₂ Emission factors for non-energy use in the non-ferrous metal, Ferroalloys and Inorganics Industry, Copernicus Institute, Department of Science, Technology and Society, University of Utrecht, The Netherlands, 2003.
- [26] YÜCE, A.E., GÜRKAN, V., BOYLU, F., ÇAKAN, M., Balkesir-Sındırgı bölgesi manganez cevherinden metalurjik kullanıma uygun konsantrelerin üretimi, 16. Mining Congress of Turkey, 1999.
- [27] ÇARDAKLI, İ. S., SEVİNÇ, N., OZTÜRK T., Production of high carbon ferromanganese from a manganese ore located in Erzincan, doi:10.3906/muh-1009-6, 31 – 38, Tubitak, 2011.
- [28] SONG, G. M., WANG, Y. J., ZHOU, Y., Synthesis and electrochemical performance of LiCr_xMn_{2-x}O₄ powders by mechanical activation and rotary heating, School of Materials Science and Engineering, P.O. Box 433, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, PR China, 2003.
- [29] OLSEN, S.E., TANGSTAD, M. and LINDSTAF, T., Production of manganese ferroalloys, Tapir Academic Press, syf. 123 – 125, 2007.
- [30] CHEN, J., TIAN P. I., SONG, X., LI N., ZHOU J., Microstructure of solid phase reduction on manganese oxide ore fines containing coal by microwave heating, Journal of Iron and Steel Research, International, 17(3): 13-20. 2010.
- [31] HAUG, T. A., Dissolution and carbonation of mechanically activated olivine, Thesis for the Degree of Philosophiae Doctor, Department of Geology and Mineral Resources Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, March, 2010.
- [32] GODOCIKOVA, E., BALAZ, P., BASTL, Z., BRABEE, L., Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides, Applied Surface Science, 200, 36–47, 2002.
- [33] ZHANG, Y., ZHENG, S., DU, H., XU, H., ZHANG, Y., Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, 888-891, 2010.

- [34] CELEP, O., ALP, İ., Karıştırılmalı değirnenler ile ince öğütmenin refrakter altın cevherlerine uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Madencilik, Cilt 47, Sayı 3, Sayfa 15-26, Eylül 2008.
- [35] BALAZ, P., Extractive metallurgy of activated minerals, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000.
- [36] ERDEMOĞLU, M., ŞENER, M., Milling of gypsum for mechanical activation, İnönü University, Tübitak-Ardeb Proje No: 111M028, 44280 Malatya, Turkey, 2011.
- [37] CELEP, O., ALP, İ., TÜRK, T., İnce öğütme teknolojisinde karıştırılmalı ortam değirnenleri ve cevher hazırlamadaki uygulamaları, İstanbul Yerbilimleri Dergisi, C. 21, S. 2, SS. 61-73, Y. 2008.
- [38] BALAZ, P., ALACOVA, A., BRIANCİN, J., Sensitivity of freundlich equation constant $1/\eta$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation, Chemical Engineering Journal, 114, 115–121, 2005.
- [39] APAYDIN, F., ATASOY, A., YILDIZ, K., Effects of mechanical activation on the carbothermal reduction of chromite with metallurgical coke, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 14. Cilt, 1. Sayı, s. 33-38, 2010.
- [40] BALAZ, P., Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering, Springer – Verlag, Berlin, 2008.
- [41] POURGHAHRAMANI, P., FORSSBERG, E., Comparative study of microstructural characteristics and stored energy of mechanically activated hematite in different grinding environments, Int. J. Mineral Processing, 79(2),120–139, 2006.
- [42] POURGHAHRAMANI, P., FORSSBERG, E., Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening, Int. J. Mineral Processing, 79(2),106–119, 2006.
- [43] POURGHAHRAMANI, P., Effects of grinding variables on structural changes and energy conversion during mechanical activation using line profile analysis, Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Dept. Of Chemical Eng. And Geosciences, Division of Mineral Processing, İsveç, 2006.
- [44] APAYDIN, F., ATASOY, A., YILDIZ, K., Mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle karbotermal redüksiyon kinetiği , SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 15. Cilt, 1. Sayı, s. 17-22, 2011.

EK 1

Redüksiyon için gereken grafit miktarının tespiti

Kalsine edilmiş Denizli-Tavas mangan cevherinin XRF verileri incelendiğinde, 100 g cevherde 39,69 g Mn ve 5,45 g Fe elementi bulunmaktadır. Karbotermal redüksiyon deneylerinde krozelere 5 g kalsine cevher koyulmuştur. 5 g cevherdeki Fe ve Mn'nin ağırlıkları sırasıyla;

$$W_{(Fe)} = 5,45 \text{ g Fe} \times (5 \text{ g kalsine cevher} / 100 \text{ g kalsine cevher}) = 0,2725 \text{ g Fe}$$

$$W_{(Mn)} = 39,69 \text{ g Mn} \times (5 \text{ g kalsine cevher} / 100 \text{ g kalsine cevher}) = 1,9845 \text{ g Mn}$$

Kalsine edilmiş Denizli-Tavas mangan cevherinin XRD sonuçları incelendiğinde, mangan Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 , demir ise Fe_2O_3 fazı halinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Kalsine cevher içerisinde Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 fazının pik şiddetlerinin ve sayısının aynı şekilde tekrarlandığı, oluşan mangan fazlarının % 50'sinin Mn_2O_3 fazı, % 50'sinin ise Mn_3O_4 olduğu kabul edilmiştir.



(6.3) reaksiyonu incelendiğinde reaksiyona giren Mn_2O_3 miktarı;

$$W_{(Mn_2O_3)} = 1,9845 \times (M_{Mn_2O_3} / 2 \times M_{Mn}) = 1,9845 \text{ g} \times (158 \text{ g/mol} / 110 \text{ g/mol}) = 2,85 \text{ g}$$

$$n_{(Mn_2O_3)} = 2,85 \text{ g} / 158 \text{ g/mol} = 0,018 \text{ mol } Mn_2O_3$$

$$n_{(Mn_2O_3)} = 0,018 / 2 = 0,009 \text{ mol } Mn_2O_3 \text{ (%50'si alındığında)}$$

(6.4) reaksiyonu incelendiğinde reaksiyona giren Mn_3O_4 miktarı;

$$W_{(Mn_3O_4)} = 1,9845g \times (M_{Mn_3O_4} / 3 \times M_{Mn}) = 1,9845 \times (229g/mol / 165g/mol) = 2,75g$$

$$n_{(Mn_3O_4)} = 2,75g / 229g/mol = 0,012 \text{ mol } Mn_3O_4$$

$$n_{(Mn_3O_4)} = 0,012 / 2 = 0,006 \text{ mol } Mn_3O_4 \text{ (%50'si alındığında)}$$

(6.5) reaksiyonu incelendiğinde reaksiyona giren Fe_2O_3 miktarı;

$$W_{(Fe_2O_3)} = 0,2725g \times (M_{Fe_2O_3} / 2 \times M_{Fe}) = 0,2725g \times (160g/mol / 112g/mol) = 0,39g$$

$$n_{(Fe_2O_3)} = 0,39g / 160g/mol = 0,0024 \text{ mol } Fe_2O_3$$

% 100 stokiyometrik redüksiyon için eklenecek grafit miktarı;

$$Fe_2O_3 \text{ için: } 11/3 \times 0,0024 = 0,0088 \text{ mol C}$$

$$Mn_2O_3 \text{ için: } 27/7 \times 0,009 = 0,035 \text{ mol C}$$

$$Mn_3O_4 \text{ için } 37/7 \times 0,006 = 0,032 \text{ mol C}$$

Reaksiyona girecek olan toplam C:

$$0,0088 + 0,035 + 0,032 = 0,075 \text{ mol C}$$

$$0,075 \text{ mol} \times 12g/mol = 0,9g \text{ C}$$

Bu durumda, kalsine cevherin 5g'ının stokiyometrik redüksiyonu için 0,9g grafit ilavesi yapılmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Gökhan ÇİL, 31.10.1989 tarihinde Oyonnax/Fransa'da doğdu. İlk ve orta öğretimini Melenazgı İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini ise 2003-2007 yılları arasında Akçakoca Anadolu Lisesinde tamamladı. 2007-2011 yılları arasında Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden birincilikle mezun oldu. Bu süre zarfında 2009-2011 yılları arasında Anadolu Üniversitesi Dış Ticaret Bölümünü başarıyla bitirdi. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2013 yılının mayıs ayından itibaren YEKSAN A.Ş.'de Üretim Sorumlusu olarak çalışmaktadır. Halen Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında lisansüstü eğitime devam etmektedir.