İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YERLİ PSİLOMELAN CEVHERİNDEN MANGAN FOSFAT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veli Görkem EFE

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YERLİ PSİLOMELAN CEVHERİNDEN MANGAN FOSFAT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veli Görkem EFE
(506091239)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN

HAZİRAN 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091239 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Veli Görkem EFE**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"YERLİ PSİLOMELAN CEVHERİNDEN MANGAN FOSFAT ÜRETİMİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. İsmail DUMAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **5 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **30 Mayıs 2014**

Ben kendimin tanrısıyım. Biz kilisenin, devletin ve eğitim sistemimizin öğrettiklerini silmek için buradayız. Biz bira içmek için buradayız. Biz savaşı öldürmek için buradayız. Biz garipliklere gülmek ve hayatımızı, ölümün bizi almaktan korkacağı kadar iyi yaşamak için buradayız.

Charles Bukowski

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince tükenmeyen enerjisiyle sonsuz bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, bu mesleği bana sevdiren, tüm çalışmalarımı istekle yapmamı sağlayan, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum hocam ve benim için bir hocadan çok daha fazlası olan sayın Prof. Dr. İsmail DUMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bölümümüz laboratuarlarında yapmış olduğum çalışmalar sırasında sağladığı imkanlardan ve yol göstericiliğinden dolayı değerli hocalarım sayın Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezin hazırlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen ve tez çalışmamdaki motivasyonumda önemli bir payı olan Dr. Duygu AĞAOĞULLARI'na çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasındaki desteği için Dr. Hasan GÖKÇE'ye teşekkürü bir borç bilirim. Bu tezin hazırlanmasında emeği geçen ve beraber çalışmaktan zevk aldığım değerli arkadaşlarım Yük. Met. Müh. Özge BALCI ve Yük. Met. Müh. Nazlı AKÇAMLI'ya teşekkürlerimi sunarım. Desteklerinden ötürü Met. Müh. Meltem BOLLUK'a ve laboratuvarı paylaştığım meslekdaş ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini esirgememiş olan sevgilimi aileme, özellikle de canım annem Candan LATİFOĞLU SİVRİKAŞ'a çok teşekkür ederim.

Haziran 2014

Veli Görkem EFE
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **ix**
İÇİNDEKİLER ..... **xi**
KISALTMALAR ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Mangan 3
2.1.1 Dünya mangan rezervleri 7
2.1.2 Türkiye mangan rezervleri 9
2.2 Mangan Bileşikleri 10
2.2.1 Düşük değerlikli mangan bileşikleri 12
2.2.2 İki değerlikli mangan bileşikleri 13
2.2.2.1 Mangan karbonat 14
2.2.2.2 Mangan halidler 16
2.2.2.3 Mangan nitrat 17
2.2.2.4 Mangan(II) oksit 17
2.2.2.5 Mangan hidroksit 17
2.2.2.6 Mangan sülfat 18
2.2.2.7 Mangan etilenbis 18
2.2.3 Üç değerlikli magan bileşikleri 18
2.2.3.1 Mangan(III) oksit 20
2.2.4 Dört değerlikli mangan bileşikleri 20
2.2.4.1 Mangan oksitler 22
2.2.4.2 Sentetik mangan dioksit (CMD) 25
2.2.4.3 Elektrolitik mangan dioksit (EMD) 27
2.3 Psilomelan 28
2.4 Mangan Fosfat 30
2.5 MnO_2 Liçi Hakkındaki Literatür Çalışmaları 36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **39**
3.1 Psilomelan Liçi 39
3.2 Mangan Dioksitin Demir(II) Sülfat ile Redüklenmesi 44
3.3 MnO_2'nin Fe Tozu ile Redüklenmesi 45
3.4 Nişasta $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile MnO_2 redüksiyonu 48
3.5 Glikoz $(C_6H_{12}O_6)$ ile MnO_2 redüksiyonu 49
3.6 $MnSO_4$ Çözeltisinden $MnCO_3$ Üretimi 53
3.7 Mangan Fosfat Üretimi 56
3.8 Mangan Fosfat Kaplama 57

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 61
5. GENEL SONUÇLAR 75
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 79

KISALTMALAR

AAS	**:** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CMD	**:** Kimyasal Mangan Dioksit
EMD	**:** Elektrolitik Mangan Dioksit
FTIR	**:** Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
M	**:** Molarite
MMT	**:** Metilsiklopentadienil Mangan Trikarbonil
ppm	**:** Milliyonda Bir Kısım
rpm	**:** Dakikada Bir Devir
SM	**:** Stereo Mikroskop
XRD	**:** X-Işını Difraktometresi
XRF	**:** X-Işını Floresans Spektrometresi
Mho	**:** Mohs sertlik birimi
pm	**:** Pikometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Mangan izotopları 4
Çizelge 2.2 : Temsili mangan bileşikleri 5
Çizelge 2.3 : Önemli mangan mineralleri 5
Çizelge 2.4 : Dünya mangan üretimi, mangan rezervleri, baz rezervler 8
Çizelge 2.5 : Birleşik Devletler mangan üreticileri ve ürünleri 8
Çizelge 2.6 : Türkiye mangan rezervleri 9
Çizelge 2.7 : 25 ºC'de bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik veriler 11
Çizelge 2.8 : İki değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri 15
Çizelge 2.9 : Mangan klorürün suda çözünürlüğü (g/100ml) 16
Çizelge 2.10 : Mangan sülfatın suda çözünürlüğü (g/g doymuş çözelti) 18
Çizelge 2.11 : Üç değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri 19
Çizelge 2.12 : Dört değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri 22
Çizelge 2.13 : Psilomelan minerallerinin genel kimyasal analizi 30
Çizelge 2.14 : Mangan fosfat kaplama çözelti bileşimi. 32
Çizelge 2.15 : Mangan fosfat kaplama prosesi parametreleri 32
Çizelge 2.16 : Mangan liçi konusunda yapılmış bazı çalışmalar 37
Çizelge 3.1 : Psilomelan cevherindeki elementlerin konsantrasyonları (%). 41
Çizelge 3.2 : Psilomelan cevherindeki elementlerin konsantrasyonları (ppm). 41
Çizelge 3.3 : Liç işlemi sırasında çözeltiye geçen bileşikler. 42
Çizelge 3.4 : Liç işlemi sırasında çözeltiye geçmeyen bileşikler. 42
Çizelge 3.5 : Glikoz ile yapılan deneylerin parametreleri. 51
Çizelge 3.6 : Üretilen mangan fosfat kaplama çözeltisinin ağırlıkça bileşimi. 56
Çizelge 3.7 : Mangan fosfat kaplama koşulları. 57
Çizelge 4.1 : Elde edilen ara ürünün XRF sonuçları 62
Çizelge 4.2 : Fe tozu ile yapılan MnO_2'redüksiyonunun AAS analizi sonuçları. 63
Çizelge 4.3 : MnO_2'nin glikoz ile liçi sonrası elde edilen AAS analizi sonuçları. 66
Çizelge 4.4 : Üretilen ve ticari mangan fosfatın AAS analiz sonuçları 71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Mangan minerallerinden bazıları..... 6
Şekil 2.2 : Mangan cevheri üretiminin ülkelere göre dağılımı.. 7
Şekil 2.3 : Mangan'ın 25 °C'deki pH-potansiyel diyagramı.. 12
Şekil 2.4 : $MnCO_3$'ün Eh-pH diyagramı.. 14
Şekil 2.5 : Mangan etilenbisin moleküler yapısı.. 18
Şekil 2.6 : Mangan dioksit yüzeyinin hidratlaşması(2): (3) hidratlaşma sonrası oluşan mangan hidroksit reaksiyonları, (4) proton transferi, (5) iyon değişimi.. 21
Şekil 2.7 : Mangan dioksit minerallerinin kristal yapıları (●), Mn atomları, (○), O_2 atomlarıdır. Oktahedra yı belirten çizgiler hollandit (6), psiloman (7), pirolusit (8) nsutit (9), ramsdelit (10)..... 23
Şekil 2.8 : Mangan oksit fazlarının termal dönüşümü.. 23
Şekil 2.9 : Sulu mangan dioksitin iyon değişim özelliği.. 24
Şekil 2.10 : Sentetik mangan dioksitin kristal yapısı..... 26
Şekil 2.11 : Psilomelan cevher yataklarının yer yüzündeki dağılımı.. 29
Şekil 2.12 : Mangan fosfat kaplanmış ve kaplanmamış parçaların görüntüsü.. 31
Şekil 2.13 : Fe–P–H2O sisteminin 90 °C'deki Eh-pH diyagramı. 33
Şekil 2.14 : Mn – P – H2O sisteminin 90 °C'deki Eh-pH diyagramı..... 34
Şekil 2.15 : Mangan fosfat kaplama prosesi akım şeması.. 35
Şekil 3.1 : Hammadde olarak kullanılan psilomelan cevherinin genel fotoğrafı. ... 39
Şekil 3.2 : Öğütülmüş psilomelan cevheri: (a) genel fotoğraf, (b) SM fotoğrafı.. .. 40
Şekil 3.3 : ZeissTM Discovery marka stereo mikroskop cihazı.. 40
Şekil 3.4 : XRF cihazı..... 42
Şekil 3.5 : $FeSO_4.7H_2O$ bileşiğinin fotoğrafları: (a) genel fotoğraf (b) SM fotoğrafı.. 45
Şekil 3.6 : Liç sonunda elde edilen $Fe_2(SO_4)_3$ içerikli $MnSO_4$ çözeltisi.. 47
Şekil 3.7 : pH metre.. 47
Şekil 3.8 : MnO_2'nin nişasta ile liçi..... 48
Şekil 3.9 : Filtre kekinin HCl'de çözümlendirilmesi.. 49
Şekil 3.10 : Mangan dioksitin sülfürik asit ortamında glikoz ile liçi..... 50
Şekil 3.11 : 4. Deney esnasında çözeltideki renk değişimi..... 52
Şekil 3.12 : 4. Deney sonucunda elde edilen filtre keki.. 52
Şekil 3.13 : FTIR cihazı..... 53
Şekil 3.14 : Mangan sülfatın sodyum karbonat ile reaksiyonu..... 54
Şekil 3.15 : Nuçe ile vakum altında filtrasyon işlemi..... 55
Şekil 3.16 : Yoğunluk ölçümünde kullanılan gaz piknometresi.. 55
Şekil 3.17 : Üretilen mangan fosfat çözeltisi: (a) reaksiyon sırasındaki karışım, (b) reaksiyon sonrasındaki karışım.. 57
Şekil 3.18 : Yüzey temizleme ve alkali ile yağ alma işlemleri: (a) yüzey temizleme, (b) alkali ile yağ alma..... 58

Şekil 3.19 : Çelik numunelerin kaplama esnasındaki görüntüleri: (a) kaplama başlangıcı, (b) kaplama bitimi.. 58
Şekil 3.20 : Mangan fosfat kaplama proses adımları.. 59
Şekil 4.1 : Cevher liçi sonrası elde edilen ara ürün tozlarının SM fotoğrafı. 61
Şekil 4.2 : Cevher liçi sonrası elde edilen ara ürünün XRD paternleri 62
Şekil 4.3 : Mangan içerikli filtre kekinin HCl'de çözülmüş hali. 64
Şekil 4.4 : İlk 3 deneyden elde edilen çözeltilerin fotoğrafları 66
Şekil 4.5 : 4. Deney sonucu elde edilen $MnSO_4$ çözeltisi 67
Şekil 4.6 : Yer değiştirme reaksiyonu sonucu çöken $MnCO_3$ ve oluşan Na_2SO_4 çözeltisi 68
Şekil 4.7 : Mangan karbonat fotoğrafları: (a) ithal numune (b) deneyler sonucu elde edilen 68
Şekil 4.8 : Üretilen ve ithal $MnCO_3$'ün XRD paternleri 69
Şekil 4.9 : MnO_2'nin glikoz ve H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu çözünmeyen katının FTIR spektrumu 70
Şekil 4.10 : Üretilen $MnCO_3$'den alınan FTIR spektrumu 70
Şekil 4.11 : MnO_2'nin glikoz ile ilk reaksiyonu sonucu oluşan $MnSO_4$ çözeltisinden 24 saat sonra çöken katının FTIR spektrumu 71
Şekil 4.12 : Mangan fosfat çözeltisi görüntüleri: (a) üretilen mangan fosfat, (b) ticari mangan fosfat 72
Şekil 4.13 : Mangan fosfat kaplanmış çelik numuneler 72
Şekil 4.14 : Mangan fosfat kaplanmış numunelerin SM fotoğrafları: (a) mangan fosfat kaplanmış yüzey, (b) çelik-kaplama arayüzeyi, (c) çelik parça yüzeyi 73

YERLİ PSİLOMELAN CEVHERİNDEN MANGAN FOSFAT ÜRETİMİ

ÖZET

Ülkemizde cevherden başlayarak metalik mangan, ferromangan veya mangan kimyasalları üreten herhangi bir entegre tesis bulunmamakta olup bu ürünler ithalat yolu ile sağlanmaktadır. Anadolu topraklarında ferromangan üretimine elverişli olan (%50'den daha yüksek tenörlü cevher verebilecek) çok az sayıda oluşum vardır veya bu oluşumlardaki rezervler çok küçüktür. Bu fakir yataklardan ferromangan üretiminde olmasa bile, mangan kimyasalları üretiminde yararlanılabilir. Mangan cevheri olarak nitelendirilebilecek mangan oluşumları ağırlıklı olarak psilomelan (MnO_2) esaslıdır. Bu cevherlerden yararlanabilmenin ön adımı psilomelan içindeki manganı dört değerlikten iki değerliğe indirgemektir. Dünya genelinde elektrolitik mangan veya ferromangan üretimi için büyük ölçekli döner fırınlarda kok ile redüksiyon yapılarak indirgeme işlemi gerçekleştirilir.

Bu tez çalışmasının amacı, redüksiyon işlemini büyük yatırımlar gerektiren karbotermik redüksiyon yerine düşük maliyetli ve basit ekipmanların yeterli olduğu hidrometalurjik yöntemle gerçekleştirmektir. Buna bağlı olarak, cevherden ve yerli kaynaklardan yola çıkarak iki değerli mangan çözeltilerinden mangan karbonat, mangan fosfat tuzu ve diğer mangan kimyasallarının üretim olanaklarını araştırmaktır. Ülkemizde mangan fosfat üretimi yapan tesisler, gerekli olan mangan karbonat tuzunu ithal olarak temin etmektedirler. Ulaşılabilir literatürdeki söz konusu tuzların üretimi için kullanılan hammaddelerin çoğu sentetik olduğundan, başlangıç hammaddesi olarak cevherin kullanılması bu tez çalışmasının özgün değerlerindendir. Bu çalışma kapsamında, mangan kimyasalları arasında en yaygın kullanım alanına sahip olan, yüksek katma değerli mangan fosfat tuzunun önerilen üretim yöntemi ile ekonomik olarak elde edilmesi amaçlanmıştır.

Mangan fosfat tuzu, çeşitli çelik malzemelerin yüzeyinde dekoratif amaçlı veya korozyon önlemeye yönelik olarak yapılan fosfatlama işleminde kullanılır. Böylece otomotiv sektöründen gemi endüstrisine ve silah namlusu kaplamaya kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca motor, vites ve güç transfer sistemlerinde kaydırıcılık etkisinin artırılması amacıyla da kullanılır. Bir çok metal parça ve ekipmanda mangan fosfat kaplama mevcuttur.

Bu tez çalışmasında, öncelikle MnO_2 bileşiğinin olabildiğince saf olarak elde edilmesi için gang minerallerini çözerek cevher bünyesinden uzaklaştıracak sülfürik asit liçi öngörülmüştür. Sülfürik asitte hiç çözünmeyen MnO_2 ve sülfürik asitte çözünen fakat çözeltiye geçmeyen metallerin sülfatları, katı-sıvı ayrımı sonrası filtre keki olarak elde edilmiştir. Bunun ön koşulu ise, cevher yapısındaki kalsiyumun, baryumun, silisin ve demir oksitlerin fiziksel yöntemlerle liç öncesinde olabildiğince giderilmiş olmalarıdır. Nispeten saflaştırılmış katı MnO_2 içerikli ara ürün, ikinci bir

sülfürik asit liçi işlemiyle demir talaşı, tozu veya galvanizsiz sac kullanılarak iki değerli mangan içeren $MnSO_4$ çözeltisine dönüştürülmüştür. MnO_2 keki içindeki kalıntı demir oksitlerden kaynaklanan katı ferrik hidrat çökeltisi filtrasyon yoluyla çözeltiden ayrılmıştır. $MnSO_4$ çözeltisinin soda ilavesiyle nötr pH değerlerine getirilmesi ve oluşan CO_2 gazıyla katı $MnCO_3$ tuzuna dönüştürülmesi ve buradan da fosforik asit yardımıyla mangan fosfat eldesi gerçekleştirilmiştir.

Bunların yanısıra psilomelan konsantresini redükleyici sülfürik asit liçi ile mangan sülfat çözeltisine dönüştürme amacıyla (demir gibi metalik katkılar yerine) farklı organik redüktanlar denenmiştir. Organik redüktanlar ile liç yoluna gidilmesinin sebebi, demir esaslı malzemelerin redüktan olarak kullanıldığı proseste çöken ferrik hidrat çökeltisinin filtrasyon işleminin zor ve maliyetli oluşudur. Ayrıca, organik redüktanlar kullanılarak elde edilen mangan sülfat çözeltisinden filtre edilen atığın çok daha az miktarda olması ve toksik özellik taşımaması bu yöntemin avantajlarındandır. Nişasta ve glikoz, manganın dört değerlikten iki değerliğe dönüştürülmesinde çok başarılı sonuçlar vermiştir. Nişasta, belirli bir stokiyometrik yapıda olmadığı ve yüksek miktarda asit tükettiği için başarılı sonuç elde edilmiş olsa da daha optimize edilebilir olduğundan glikoz ile liç yöntemine geçilmiştir. Elde edilen $MnSO_4$ çözeltisine soda (Na_2CO_3) ilave edilerek $MnCO_3$ tuzu saf olarak çöktürülmüştür. $MnCO_3$, yıkanıp filtre edilerek içerisinde bulunduğu Na_2SO_4 çözeltisinden ayrılmıştır. Fosforik asit ve bazı hızlandırıcılar kullanılarak istenilen mangan fosfat kaplama çözeltisi üretilmiş olup, elde edilen çözelti ile 2 adet çelik numunenin fosfat kaplama işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç hammaddelerinin ve elde edilen tozların karakterizasyonları X-Işını Difraktometresi (XRD), X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF), Stereo Mikroskop (SM), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) ve gaz piknometresi cihazları yardımıyla yapılmıştır. Çözelti analizleri ise atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

THE PRODUCTION OF MANGANESE PHOSPHATE FROM NATIVE PSILOMELANE ORE

SUMMARY

Manganese is the twelfth most abundant element in the earth's crust and is the fourth most used metal following iron, aluminum, and copper. The world rapidly growing demand for manganese has made it increasingly important to develop processes for economical recovery of manganese from low grade manganese ores and other secondary sources. Hydrometallurgical treatment of low-grade manganese dioxide ores has attracted great attention in recent years. Adjectives like selectivity, flexibility, and environment friendly describe the properties of hydrometallurgical methods compared with pyrometallurgy. Productivity is, however, usually slower due to the relatively slow mass transfer in aqueous solutions. The studies in ore leaching and selective metal uptake in hydrometallurgy have led to breakthroughs in the process of many metals and made possible to recover economically new, low-grade ore deposits. Manganese dioxide ores are stable in acid or alkaline oxidizing conditions so the extraction of manganese must be carried out under reducing condition .Coal is used as reductant in traditional technology in order to convert manganese dioxide to manganese oxide. But this method requires over 800 °C as reaction temperature, which is so high that reactors cannot bear.

Over % 90 of manganese ore is used in the steel industry either directly or after conversion into ferro-manganese or silico-manganese. About 2 percent of manganese ore is used in the manufacture of dry batteries in the chemical industry. Since MnO_2 phase is stable in acid or alkaline oxidizing conditions, the extraction of manganese must be carried out in reductive conditions. In aqueous reduction, SO_2, $FeSO_4$, charcoal, coal and lignite and pyrite, etc, can be used as reducing agents. But these kinds of reducing agents have brought out plentiful negative problems, such as pyrite mine bringing large amount of existing slag and impurities, ferrous sulfate leading leaching difficulties for solution to filter and SO_2 doing harm to atmospheric environment, and so on. Carbohydrates being non-hazardous has also been used for manganese leaching at 70–90 °C under mild acidic conditions.

There is still no entegrated plant which begin from manganese ores for production of metalic manganese, ferromanganese or manganese chemicals, in Turkey and these materials are supplied by importing. In the Anatolia, there is fairly small amount manganese ore deposits (the grade of ore more than 50 percent) or reserves of these deposits do not demonstrate economic viability. On the other hand, these deposits can be utilized for production of manganese chemicals rather than ferromanganese production. In Turkey, manganese resources which can be defines as manganese ores are mainly consist of psilomalena type (MnO_2) mineral. The manganese in the psilomelane needs to be reduced to +2 oxidation state from +4 as a first step for utilizing mineral. For the production of electrolytic manganese and ferromanganese,

manganese concantrates are mixed with carbon and reduced in large-scale rotary furnaces.

The aim of this study, submit a hydrometallurgical reduction technique with lower cost and simple equipments instead of carbothermic reduction techniques which require higher investment cost. Accordingly, the aim includes to research production possibilities of manganese carbonate, manganese phosphate and other manganese chemicals by hydrometallurgical way with Mn^{2+} solution, starting from ore and native resources. At the same time, in the avaliable literature the raw materials used for production of these salts are synthetic materials hence starting the production from ore is a the additional value of this thesis. In the scope of this thesis, manganese phoshpate, which has the prevalent area of usage and high economic added value, are chosen to produce economically by proposed production technique.

In this thesis study, to obtain MnO_2 in pure state as much as possible, firstly the gang minerals are removed from ore by sulphuric acid leaching. After leaching, MnO_2, which does not dissolve in sulphiric acid, was gained as a filter cake after solid-liquid separation. It should be noted that calcium, barium, silicon and iron oxides are need to be separated before leach as far as possible to achieve this purification step properly. Relatively purifed MnO_2 content midproduct was converted to $MnSO_4$ solution involves Mn in +2 oxidation state by using iron chips or not galvanized sheet iron in a second leaching step. The solid ferric hydrate precipitate originated from residual iron oxides in MnO_2 filter cake was separated from solution by filtration. pH of $MnSO_4$ solution was adjusted to neutral by addition of sodium carbonate and solid $MnCO_3$ salt was obtained by means of formed CO_2 gase after that manganese phosphate production was achieved by phoshporic acid solution.

Phosphatizing is used as a surface treatment to produce coatings against corrosion on metallic surface. This process involves a topochemical reaction between a primary phosphate solution with a metal surface, promoting the precipitation of an insoluble tertiary salt. There are several types of phosphate coatings. Iron phosphate, zinc phosphate and manganese phosphate are commonly employed for steel corrosion prevention. Manganese phosphate coating has the highest hardness of the three types of phosphate coatings and has superior corrosion and wear resistance. The conversion of soluble primary phosphates into insoluble tertiary phosphates $[Mn_3(PO_4)_2]$ occurs with the regeneration of phosphoric acid. Therefore, stable phosphatizing baths requires a certain amount of free phosphoric acid to suppress hydrolysis and to maintain an effective deposition rate. However, the presence of excess phosphoric acid, not only may retard the formation of the coating, but also lead to excessive loss of metal. In contrast, increasing the process temperature favors the precipitation of tertiary phosphates in short times.

Manganese phoshpate salt are used in the phosphating process. Manganese phosphating is extensively employed to improve the sliding properties of engine, gear, and power transmission systems. The use of manganese phosphated coatings for improved corrosion resistance can be found in virtually all branches of the metal working-industry. Typical examples are, motor vehicle components in brake and clutch assemblies, engine components, leaf or coil springs, drill bits, screws, nuts and bolts, washers, anti-vibration washers, tools, magnet cores, casting interiors and many other small items. Manganese phosphate coatings for conferment of good

corrosion resistance, whether a post-treatment such as oil application is to be used or not, are invariably applied by the immersion method. Thus, it has a considerably wide usage area from automotive sector to gun barrel.. Phosphate plating is applied to a great deal of metalic substance and equipment.

Reductive Leaching of MnO_2 by organics has some advantages such as high leaching rate, less environmental pollution, renewable and low cost producing and many studies have focused on reductive leaching of manganese ores containing tetravalent manganese using organic reductants. In addition, with the intention of convert the psilomelane concentrate to manganese solution by reductive sulphuric acid leach, some organic reducing agents (instead of metalic additives) were tried. The quite successful results were obtained with starch and glucose for decrease the oxidation state of manganese from +4 to +2. The reason of using organic reductants such as starch and glucose as a reducing agents is their cost effective and non-hazardous properties. The results of leaching with organic reductans are significant. Leaching with starch demands high acid concentration and starch has a non-stoichiometric structure. Therefore, using glucose as a reducing agent is determined as a next step in experimental procedure. The pure $MnCO_3$ salt was produced by the addition of Na_2CO_3 in $MnSO_4$ solution in consequence of substitution reaction. After washing, filtering and drying, manganese phosphate coating solution produced by treatment with phosphoric acid and some accelerators. Manganese phosphate layer is produced by the chemical reaction of the solution with the steel surface. Accordingly 2 steel samples were phosphatized successfully with phosphating solution produced.

The characterization of raw materials and synthesized powders were carried out by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) spectrometer, stereo microscope (SM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gas picnometer. The analysis solutions were performed in atomic absorption spectroscopy (AAS).

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Mangan fosfat, mangan kimyasalları arasında en yaygın kullanım alanına sahip olan ve yüksek katma değerli bir üründür. Mangan fosfat tuzu otomotiv sektöründen metalurji sektörüne kadar çok geniş bir kullanım alanı bulmakta olup bir çok metal parça ve ekipmanda kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca motor, vites ve güç transfer sistemlerinde kaydırıcılık etkisinin artırılması, gemi endüstrisi ve silah namlularında korozyonu önlemeye yönelik yapılan fosfatlama işleminde kullanılması bakımından önem arz etmektedir. Mangan fosfatın yerli cevher kaynaklarından yola çıkılarak ekonomik ve verimli bir şekilde üretilebilmesi bu tez çalışmasının ana motivasyon kaynaklarından biri olmuştur.

Türkiye'deki mangan cevherleri ağırlıklı olarak psilomelan (MnO_2) esaslıdır. Dünya genelinde bu cevherden yola çıkarak yapılan endüstriyel üretim, büyük döner fırınlarda karbotermik redüksiyon yöntemi ile çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu yönteme alternatif olan, düşük maliyetli, düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilen ve kolay ekipmanların kullanıldığı hidrometalurjik prosesler ile ilgili çalışmalar ile ilgili yalnızca literatürde yapılmış bilimsel çalışmalar mevcuttur. Bu tez çalışmasının da ana amaçlarından biri, hidrometalurjik prosesler yardımıyla mangan cevherinden mangan fosfat eldesidir.

Psilomelan cevherinden yararlanabilmenin ön adımı cevher içindeki manganı dört değerlikten iki değerliğe indirgemektir. Cevherden ve yerli kaynaklardan yola çıkarak iki değerli mangan çözeltilerinden mangan karbonat, mangan fosfat tuzu ve diğer mangan kimyasallarının üretim olanaklarının araştırılması bu tez çalışması kapsamında yapılan önemli çalışmalardandır. Ayrıca ulaşılabilir literatürdeki söz konusu tuzların üretimi için kullanılan hammaddelerin çoğu sentetik olduğundan, başlangıç hammaddesi olarak cevherin kullanılması bu tez çalışmasının özgün değerlerindendir.

Psilomelan cevheri içindeki mangan dışı elementleri ayırabilmek için en etkili yöntem sülfürik asit liçidir. MnO_2'nin sülfürik asitte çözünürlüğü olmadığı için, diğer elementlerin önemli bir kısmı kolayca çözeltiye geçerken, MnO_2 ağırlıklı ara

ürün filtre keki olarak elde edilmekte ve ardından ikinci bir sülfürik asit liçi ve redüksiyon ajanı kullanılarak iki değerli mangan içeren mangan sülfat çözeltisine dönüştürülmektedir. Saflaştırılmış $MnSO_4$ çözeltisine soda (Na_2CO_3) eklenerek mangan karbonat tuzu elde edilmekte olup, fosforik asit ve bazı hızlandırıcılar ile mangan fosfat elde edilnektedir.

Tez çalışması kapsamında, psilomelan konsantresini redükleyici sülfürik asit liçi ile mangan çözeltisine dönüştürme amacıyla farklı redüktan malzemelerin (demir talaşı ve tozu, galvanizsiz sac, nişasta ve glikoz) reaksiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Redüktan maliyetini düşürmek için literatürde selüloz da (kurutulmuş yaprak tozu) önerilmektedir; ancak bu uygulamada başarılı sonuç alınamamıştır. Nişasta ve glikoz manganın dört değerlikten iki değerliğe dönüştürülmesinde çok başarılı sonuçlar vermiştir. Stokiyometrik hassasiyetle çalışabilmek için formülü yalın ve belirli olan glikozun daha elverişli olduğu görülmüştür. Sülfürik asit ortamında karbonhidratlar parçalanarak küçük C-H gruplarına dönüştükleri için bunların redükleyici gücünden yararlanılabilmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Mangan

Mangan, yer kabuğunda onikinci en çok bulunan element olmakla birlikte demir, aluminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. Antik zamanda cam yapımında cama renk vermek amacı ile kullanılmıştır. İlk tek başına bulunan mangan bileşiği permanganattır. 17. yy'da Alman kimyacı Glauber tarafından bulunmuştur. 1990'ların başında en çok kullanılan mangan bileşiği MnO_2'dir. MnO_2 ilk olarak Leclanche'nin 1868 yılında geliştirdiği kuru pil sisteminde birincil katod bileşeni olarak kullanılmıştır.

Mangan (Mn), atom numarası 25, atom ağırlığı 54,94 olan bir elementtir. Mangan doğal olarak oksit, karbonat ve silikat halinde dağılmış olan metalik bir elementtir. En önemli bileşiği MnO_2' dir. Yer kürede ortalama %0,1 oranında bulunan mangan günümüz teknolojisinin vazgeçilmez hammaddelerindendir.

Özellikleri;

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

Mangan'ın Mn^{2+}, Mn^{3+} ve Mn^{4+} olmak üzere üç önemli iyonu bulunmaktadır. En yaygın iyonu Mn^{2+} olup derin ortam koşullarında Fe^{2+} iyonuna, yüzeysel ortam

koşullarında ise Ca^{2+} iyonuna benzer özellikler ve dağılımlar göstermektedir. Mangan'ın 9 adet izotopu vardır.

Mangan'ın temel elektron dağılımı; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ şeklindedir. Mangan bileşiklerinin oksidasyon durumları, -3 ve +7 değerlikleri arasında değişir. Düşük değerlikteki Mn, kendisine en yakın bulunan krom ya da demire benzemeye çalışır. Ticari olarak manganın en önemli değerlikleri Mn^{2+}, Mn^{4+}, Mn^{7+}' dır [1].

Saf mangan normal hava şartlarına karşı dayanıklıdır, ergime noktasının (1244 ^oC) üstündeki sıcaklıklarda oksijen, kükürt ve fosforla kolayca bileşikler yapar. Bu nedenle metallerin reoksidasyonunda ve kükürtsüzleştirilmesinde de kullanılır. Başta demir olmak üzere, silisyum, bakır, alüminyum, magnezyum, çinko, titanyum ile çeşitli özelliklerde alaşımlar yapar. Bunlardan en çok kullanılanları ferromangan (% 78 Mn), silikamangan (% 65–70 Mn) alaşımlarıdır. Mangan, mağmanın kristallenmesi sırasında Fe^{2+} iyonu ile birlikte mafik minerallerin yapısına girmekte ve özellikle amfibol grubu minerallerin ve biyolitlerin yapısında zenginleşmektedir [30]. Doğada bileşiminde mangan bulunan 300'den fazla mineral vardır. Bu minerallerden başlıcaları çizelge 2.3'de verilmiştir. Ayrıca çizelge 2.1'de mangan izotopları ve çizelge 2.2'de temsili mangan bileşikleri verilmiştir. Mangan minerallerinden bazıları şekil 2.1'de verilmiştir [29].

Çizelge 2.1 : Mangan izotopları [1].

İzotop	Atom Ağırlığı	Yarı Ömür, $t_{1/2}$	Bozunma Türü[α]
^{50}Mn		0.286 sn	β^+
^{51}Mn		45 dk	β^+, EC
^{52}Mn		5.7 gün	β^+, EC
^{53}Mn	52.9413	$2x10^6$ yıl	EC
^{54}Mn	53.9402	303 gün	EC
$^{55}Mn^b$	54.9381	stabil	
^{56}Mn		2.576 saat	β
^{57}Mn		1.7 dk	β
^{58}Mn		1.1 dk	β

[α] β^+ = pozitron yayımı, EC = Elektron yakalama, $^{55}Mn^b$ ' nin bolluk izotop oranı = %100

Çizelge 2.2 : Temsili mangan bileşikleri [1].

Oksidasyon Derecesi	Geometri	Örnek
Mn^{3-}	Tetrahedral	$Mn(NO)_3CO$
Mn^{2-}	Kare	$[Mn\ (ftalosiyanin)]^{2-}$
Mn^{-}	Trigonal Bipiramid	$Mn(CO)_5^{-}$
Mn^{0}	Oktahedral	$Mn_2(CO)_{10}$
Mn^{+}	Oktahedral	$[Mn(CN)_6]^{5-}$
Mn^{2+}	Tetrahedral	$MnCl_4^{2-}$
Mn^{3+}	Oktahedral	MnF_3
Mn^{4+}	Oktahedral	MnO_2
Mn^{5+}	Tetrahedral	MnO_4^{3-}
Mn^{6+}	Tetrahedral	MnO_4^{2-}
Mn^{7+}	Tetrahedral	MnO_4^{-}

Çizelge 2.3 : Önemli mangan mineralleri [28].

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	Mn %	Sertlik (Mohs)	Yoğunluk (ton/m^3)
Pirolusit	MnO_2	Çelik grisi-Siyah	63.2	6-7	5
Ramsdellit	MnO_2	Koyu gri-Siyah	63	3	4.7
Polianit	MnO_2	Siyah-Çelik grisi	-	6-6.5	5
Manganit	$Mn_2O_3.H_2O$	Siyah-Çelik grisi	62	4	4.3
Kriptomelan	KMn_8O_6	Siyah-Çelik grisi	45-60	5-6	4.3
Psilomelan	$BaMn_9O_{18}2H_2O$	Siyah-Koyu gri	35-60	5-6	4.4-4.7
Hausmanit	Mn_3O_4	Kahverengi-Siyah	72	4.8	4.7-5
Braunit	$3Mn_2O_3.MnSiO_3$	Kahverengi-Siyah	50-60	6-6.5	4.7-4.9
Bixbit	$(Mn,Fe)_2O_3$	Siyah	30-40	6	5
Jakopsit	$MnFe_2O_4$	Siyah	24	6	4.8
Hollandit	$BaMn_8O_{16}$	Siyah-Çelik grisi	24	6	4.5-5
Koronadit	$PbMn_8O_{16}$	Siyah-Çelik grisi	24	5.2-5.6	4.5-5
Rodokrosit	$MnCO_3$	Kırmızı-Pembe-Kahve	48	3.5-4.5	3.3-3.6
Rodonit	$MnSiCO_3$	Pembe	42	5.5-6.5	3.4-3.6
Alabandit	MnS	Demir siyahı	Değişken (63.2)	3.5-4	3.95



Manganit



Pirolusit



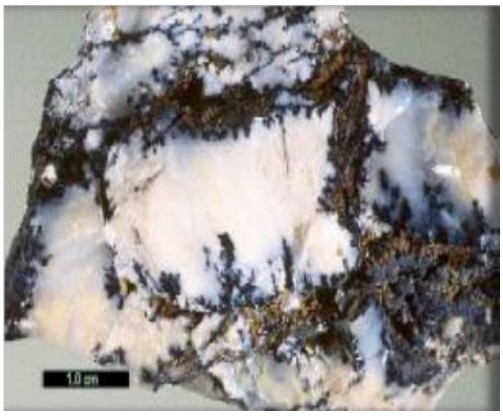
Psilomelan



Rodokrosit



Braunit



Todorokite

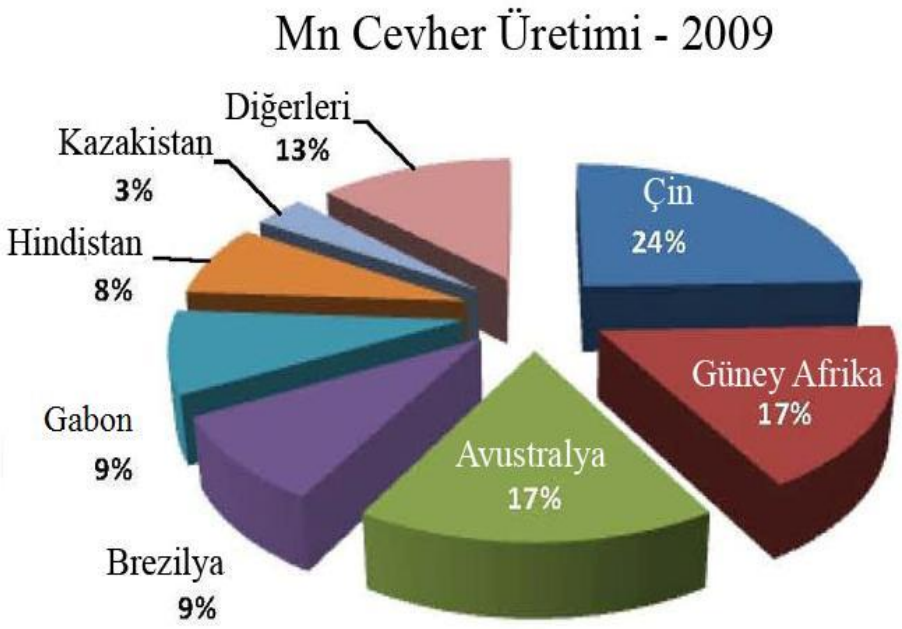
Şekil 2.1 : Mangan minerallerinden bazıları [29].

Mangan cevherleri, içerdiği mangan miktarına göre; manganlı demir (%5–10 Mn), demirli mangan (%10–35 Mn) ve mangan cevheri (%35'den fazla Mn) olarak

sınıflandırılırlar. Kullanım alanlarına göre; metalurjik mangan cevheri (%46–48 Mn), batarya endüstrisi mangan cevheri (%78–85 MnO_2), kimya sanayi mangan cevheri (%74–84 MnO_2) ve diğer amaçlarda kullanılan mangan cevheri olarak sınıflandırılır [7].

2.1.1 Dünya mangan rezervleri

Dünyanın mangan ihtiyacını karşılayan cevherler genel olarak Avustralya, Brezilya, Çin, Gabon, Hindistan ve Güney Afrikada' dan temin edilmektedir. Çizelge 2.4'te dünya mangan üretimi, mangan rezervleri ve baz rezervler verilmiştir. Birleşik Devletler Mangan maden kaynakları ise 70×10^6 t. üzeri olarak tahmin ediliyor. Ancak bu kaynaklar % 0.6-12 arasında düşük tenörlü mangan içermektedir. Bu sebeple mangan cevherinin önemine bağlı olarak mevcut durumun muhafaza edilmesi ve cevherin stok amacı ile tutulması adına birleşik devletler kendi kaynaklarından mangan üretimini 1970 yılında durdurmuştur. Çizelge 2.5'te birleşik devletler mangan üreticileri ve ürünleri, şekil 2.2'de mangan cevheri üretiminin ülkelere göre dağılımı verilmiştir. Ayrıca okyanus diplerindeki nodüller (Mn-Ni yumruları) önemli bir potansiyel oluşturmaktadır [30].



Şekil 2.2 : Mangan cevheri üretiminin ülkelere göre dağılımı [28].

Çizelge 2.4 : Dünya mangan üretimi, mangan rezervleri, baz rezervler [30].

Ülke	Cevher Üretimi (t/yıl)		Rezerv (ton)	Baz Rezerv (ton)
	2002	2003		
Avustralya	983	990	32.000	82.000
Brezilya	1300	950	18.000	51.000
Çin	900	900	40.000	100.000
Gabon	810	1000	20.000	160.000
Hindistan	630	630	34.000	50.000
Meksika	88	85	4.000	9.000
Güney Afrika	1504	1630	370.000	4.000.000
Ukrayna	940	830	140.000	520.000
Diğer Ülkeler	955	985	Az	Az
Toplam	8100	8000	300.000	5.000.000

Çizelge 2.5 : Birleşik Devletler mangan üreticileri ve ürünleri, 2003 [1].

Şirket	Tesis Yeri	Ürünler			Proses Türü
		FeMn	SiMn	MnO_2	
Erachem Camilog	Baltimore, Md.			X	Kimyasal
Do.	New Johnsonville, Tenn.			X	Elektrolitik
Highlanders Alloys, LLC	New Haven, W.Va	X	X		Elektrik Fırını
Eramet Marietta Inc.	Marietta, Ohio	X	X		Elektrik Fırını
Kerr-McGee Chemical LLC	Henderson, Nev.			X	Elektrolitik
Energizer Holdings, Inc., Eveready Battery Co.	Marietta, Ohio			X	Elektrolitik

2.1.2 Türkiye mangan rezervleri

Çizelge 2.6'da Türkiye mangan rezervleri yer almaktadır. Türkiye mangan rezervleri görünür + muhtemel 4.561.750 ton olup en önemli mangan rezervi 4 milyon ton ile Denizli Tavas'ta bulunmaktadır. Ayrıca, ülkemizde belirli bölgelerde yaygın olarak mangan cevher yatakları bulunmaktadır. Ancak tenör ve rezervleri Dünya mangan yatakları ile kıyaslandığında küçüktür[29].

Çizelge 2.6 : Türkiye mangan rezerleri [29].

Yatak Adı	İli ve İlçesi	Rezerv Görünür+Muhtemel (Bin ton)	Tenör (%)	Metal İçeriği	Açıklama
Dokuz tekne	Adana-Selimiye	76.5	20.0	15.30	25Fe+18.14. SiO_2
Kontromtaşı	Artvin-Ardanuç	10.0	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	187.5	42.8	8.02	
Korucular	Artvin-Borçka	202.5	22.9	4.64	
Çavdarlı	Artvin-Şavşat	30.0	31.78	9.53	8.99 Fe+10.28 SiO_2
Ulukent	Denizli-Tavas	4000.0	33.86	1354.4	5.53 Fe+18.27 SiO_2
Çağırgangözü	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	Gaziantep-Burç	2.5	45.3	1.13	22.30 SiO_2
Karlıca	Gaziantep-Burç	8.4	34.73	2.91	
Zülfikar	Gaziantep-Burç	30.0	32.62	9.78	36.29 SiO_2
Y.Kalecik	Gaziantep-Musabeyli	9.0	30-48	3.6	15.40 SiO_2
K.Mustafapaşa	Gaziantep-Musabeyli	145.0	53.65	7.78	21.50 SiO2
Suçıkan	Muğla-Fethiye	5.0	32.9	1.65	
Mendos	Muğla-Fethiye	23.0	49.35	11.35	
Çancıkorun	Rize-Fındıklı	5.0	46.90	2.35	4.70 SiO_2
Çayırdüzü	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 Fe
Küçükyaz	Trabzon-Maçka	37.5	51.0	1.92	3 Fe
Ocaklı	Trabzon-Maçka	28.0	35.0	9.80	3 Fe
Kızlamba	Zonguldak-Ereğli	19.0	35.0	6.65	
Düzpelit	Zonguldak-Ereğli	5.0	25.0	1.25	
TOPLAM		4.561.75		15.76	

2.2 Mangan Bileşikleri

Mangan' ın oksidasyon durumu arttığı zaman bazik özelliği azalır (MnO_2'den Mn_2O_7'ye geçerken). Oksianyonlar yüksek valans durumuna geçmeye daha fazla eğilimlidirler. Yüksek valanstaki Mn iyonları bol miktarda disproporsiyonlaşma yaparlar. Manganın daha kararlı yapıya dönüştüğü ayrışma reaksiyonları sırasıyla denklem (2.1), (2.2) ve (2.3)'de verilmiştir.

$$2\ Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+} \quad \textbf{(2.1)}$$

$$2\ Mn^{5+} \longrightarrow Mn^{4+} + Mn^{6+} \quad \textbf{(2.2)}$$

$$3\ Mn^{6+} \longrightarrow Mn^{4+} + 2\ Mn^{7+} \quad \textbf{(2.3)}$$

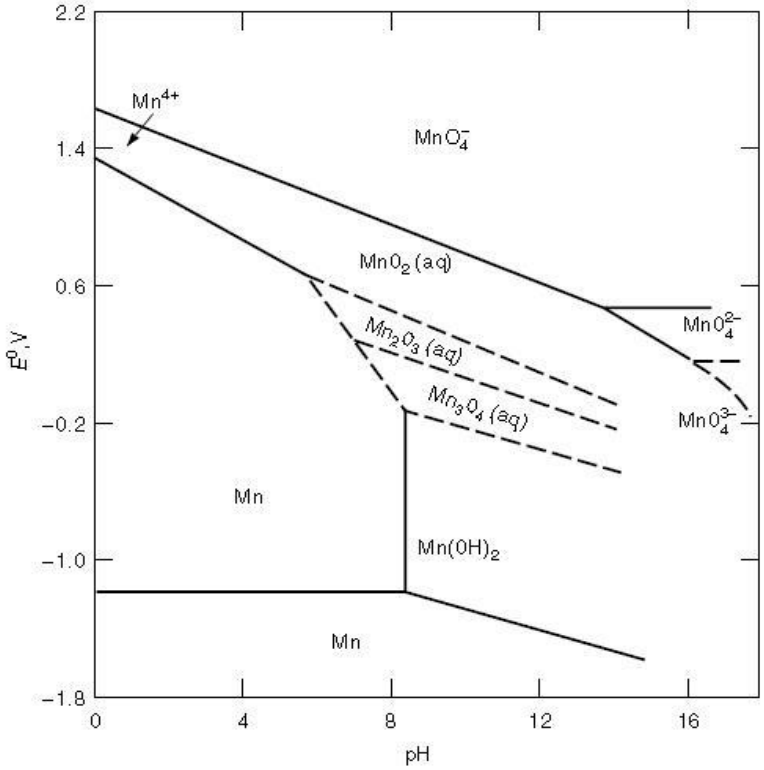
Hidrojen, mangan ile hidrür yapacak şekilde reaksiyona girmez fakat yine de mangan içerisinde bir derece çözünürlüğe sahiptir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda manganın oksijene maruz kalması sonucu mangan oksitler oluşur. Nitrojen 740 ºC üzeri sıcaklıklarda katı eriyik oluşturması ile birlikte MnN, Mn_6N_5, Mn_3N_2, Mn_2N, Mn_4N gibi nitrürler için de aynı durum geçerlidir. Çizelge 2.7'de bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik veriler verilmiştir.

Karbon, mangan eriyiği ile $Mn_{23}C_6$, Mn_3C, Mn_7C_3, Mn_2C_7, $Mn_{15}C_4$ gibi çeşitli karbürler yapar. Mangan trikarbürün su ile reaksiyonu sonucu % 75 H_2, % 12-15 CH_4 ve % 6-8 etilen oluşur. Bu olay, sıvı hidrokarbonların üretimi için dizayn edilmiş fuel-alloy prosesi için önemli bir faktördür.

Mangan, silisyum ile Mn_3Si, Mn_5Si_3, MnSi gibi silisitler oluşturur. Mangan silisitlerin ısıl direnç özellikleri mükemmeldir. Mangan metali bir çok bileşikle reaksiyona girer. Çoğu seyreltik asit manganı yüksek oranda çözer. 350-875 °C arasında mangan, susuz amonya ile nitrür bileşiği yapar. KOH, NaOH gibi alkali hidroksitler manganı kendi kaynama sıcaklıklarında hidrojen ve mangan(II) hidroksit oluşturacak şekilde çözerler. Şekil 2.3'te manganın oda sıcaklığındaki pH-potansiyel diyagramı verilmiştir[1].

Çizelge 2.7 : 25 ºC'de bazı mangan bileşiklerine ait termodinamik veriler [1].

Bileşik[a]	Oluşum Isısı, ΔH_f, kJ/mol	Oluşum Serbest Enerjisi, ΔG_f, kJ/mol	Entropi, S, J/(mol.K)
$Mn^{+}_{(g)}$	1002.9		
$Mn^{2+}_{(g)}$	2512.1		
$Mn^{2+}_{(s)}$	-222.6	-230.5	-71.1
$MnOH^{+}_{(s)}$		-407.1	
$MnSO_{3(s)}$[c]	-1117.5	-987.8	37.7
$Mn^{3+}_{(s)}$		-87.9[d]	
$MnO_{(s)}$		-531.4[d]	
$MnO_4^{2-}{}_{(s)}$	-656.9	-504.2	58.6[d]
$MnO_4^{-}{}_{(s)}$	-543.5	-450.2	194.6
MnO	-384.9	-362.8	59.8
Mn_2O_3	-956.9	-879.1	110.5
Mn_3O_4	-1386.2	-1281.1	154.0
MnO_2	-520.5	-465.7	53.1
$Mn(OH)_2$	-698.7	619.2	96.2[d]
$Mn(OH)_3$	-924.7[d]	-795.0[d]	(100.4)
MnF_2	-795.0	748.9[d]	93.1
$MnCl_2$	-483.7	-443.1	118.2
$MnBr_2$	-387.4	-372.4	(138.1)
MnI_2	-268.6	-272.0	(154.8)
$Mn(IO_3)_2$	-674.9	-522.6	255.2
MnS	-207.1	-211.3	78.2
MnS[e]	-213.4		
$MnSO_4$	-1066.5	958.6	112.1
$MnSO_4.H_2O$	-1377.4	1212.9	(154.8)
$Mn(NO_3)_2$	-698.7		
$Mn(NO_3)_2.3H_2O$	-1485.3		
$Mn(NO_3)_2.H_2O$	-2371.9		
$Mn(NO_3)_2.6\ H_2O(I)$	-2331.7		
$MnCO_3$	-895.4	-820.0	85.8
Mn CO_3[f]	-882.8	-811.7	113.0
K_2MnO_4	(-1179.9)		
$KMnO_4$	-839.3	-739.7	171.5
$BaMnO_4$	-1225.9	-1121.3	(154.8)
$Mn_2(CO)_{10}$	-1677.4		
$Mn_2(CO)_{10(g)}$	-1614.6		



Şekil 2.3 : Mangan'ın 25 °C'deki pH-potansiyel diyagramı [9].

2.2.1 Düşük değerlikli mangan bileşikleri

Yüksek oranda indirgenmiş Mn^{3-} içeren $Mn(CO)_4^{3-}$ anyonu esaslı metal karboniller, $Mn_2(CO)_{10}$' un Na metali içeren hekzametilfosforamid $([(CH_3)_2N]_3PO)$ ile redüksiyonu sonucu elde edilir. -1 değerlikli mangan içeren mangan pentakarbonil anyonu $[Mn(CO)_5^-]$, dimangan dekakarbonilin $[Mn_2(CO)_{10}]$ sodyum amalgam [Na(Hg)] içeren tetrahidrofuran $[(CH_2)_4O]$ veya alkollü potasyum hidroksit ile reaksiyonu sonucu hazırlanır.

Pozitif tek değerlikli mangan içeren bileşikler sadece kompleksler halinde bulunur. Sodyum veya potasyum mangan(II) siyanitlerinin $[K_4(Mn(CN)_6]$ redüksiyonu, hidrojen gazı altında aluminyum tozu içeren alkali çözeltisi ile yapılır. Bu redüksiyon sonucunda oktahedral sodyum veya potasyum mangan(I) siyanitleri oluşur. Mangan(I) türleri, mangan(II) siyanitlerin elektrolitik redüksiyonu sonucu da oluşturulabilir. Renksiz alkali metal tuzları, etkili redüksiyon malzemeleridir. Sodyum mangan(I) hekzasiyanit, sıcak su ile hidrojen oluşturur. Tek değerlikli Mn siyanit kompleksleri karbonil veya nitrosil gruplarını içerebilirler. Tek değerlikli nitrat kompleksi $[MnONO_2(CO)_5]$, Na_2O_4'ün $Mn_2(CO)_{10}$ üzerindeki etkisi ile elde edilir. Metilsiklopentadienil Mangan Trikarbonil [(MMT), $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$] üretiminde metilsiklopentadienil ikilisi 185-190 °C'deki erimiş sodyum metali ve

dietilen glikol dimetil eter [$(CH_3OCH_2CH_2)_2O$] karşımına azar azar eklenerek metilsiklopentadienilsodyum oluşturur. Bu reaksiyonun tamamlanmasından sonra, anhidrid, pul pul hale getirilmiş mangan klorit, 165 °C' de karıştırılmış olan reaksiyon karışımına eklenir. Bis (metilsiklopentadienil) mangan olarak oluşan ürün, akabinde CO ile 193 °C sıcaklıkta ve 4.3-4.5 Mpa (625-650 psi) basınçta muamele edilir. Ürün reaksiyon karışımından vakum distilasyonu ile izole edilir. Oluşan MMT kompleksi açık bal renginde olup ergime noktası 1.5 °C, kaynama noktası 233 °C, 20 °C'deki yoğunluğu 1,39 g/cm^3'tür [1].

2.2.2 İki değerlikli mangan bileşikleri

İki değerlikli mangan, asidik çözeltilerde kararlıdır fakat bazik şartlar altında hemen oksitlenir. Manganezin en çözünebilir formu doğal olarak +2 değerlikli oluşmuş halidir. MnO ve MnS (yeşil), $Mn(OH)_2$ (beyaz) haricindeki diğer +2 değerlikli mangan bileşikleri karakteristik olarak hafif pembe renklidir.

Nötral ve asidik sulu çözeltilerde Mn^{2+} katyonu, mat pembe hexaaqua kompleksi $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ halinde oluşur. Çözünmüş iki değerlikli Mn^{2+} katyonunun çözünmeyen daha yüksek değerlikli oksit hidratlara göre oksidasyonu, artan hidroksil iyon konsantrasyonu ile hızlanır. Permanganat, ozon ve hidrojen peroksit gibi etkili oksidasyon ajanları oksidasyon olayını, moleküler oksijenden (9.3–10 arası pH gerektirir) daha düşük pH değerlerinde geçekleştirirler. Denklem (2.4)'de manganın +2 değerlikten +4 değerliğe oksitlenme reaksiyonu verilmiştir [10].

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2 \longrightarrow 5MnO_{2(k)} + 4H^+ \qquad \textbf{(2.4)}$$

Mn^{2+} iyonunun oksitlenebilirliği baziklik derecesine bağlıdır. Bu durum su ve atık sulardan manganın giderilmesi açısından bazı prosesler için önemli bir faktördür. Manganın +2 değerlikli bileşikleri, bazik çözeltilerden çöktürülmüş olan hidroksit ve karbonatın MnO(OH)'ı oksitleme eğilimi olmasına rağmen oldukça kararlıdır.

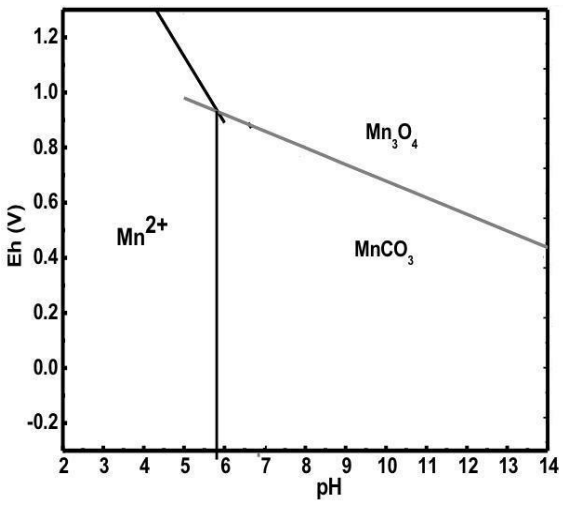
Nötral çözeltilerde bilinen asitlerdeki mangan tuzları küçük bir hidroliz reaksiyonu gösterirler. Hidroksitin yavaş çöktürülmesi oksitlenmeye neden olur, bunun sonucu çözeltide kahverengi çökeltiler oluşur. Çoğu basit mangan tuzları pembe mat katyonu $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ içeren hidratlar halinde elde edilebilir. Bu hidratlar suda çözünür. +2 değerlikli manganın, klorürleri, nitratları ve sülfatları suda çözünmekle birlikte karbonat, hidroksit ve oksitleri suda nadiren çözünür. Bazı endüstriyel prosesler özellikler gang içerikli mangan cevherlerinden elde edilmiş +2 değerlikli mangan

içeren tuz çözeltilerini saflaştırma gereği duyarlar. Fe(III)' ün ve Al' nin hidroksitleri $Mn(OH)_2$'den daha düşük pH'de çöktürülür. Ayrıca S^{2-} ve OH^- iyonlarının varlığında diğer çoğu ağır metallerin sülfürleri mangan monosülfürden (MnS) daha düşük baziklik değerlerinde çökerler.

2 tür mangan sülfür vardır. Bunlar; MnS ve MnS_2'dir. MnS_2, S-S bağı içerir ve pirit yapısındadır. Mangan tuz çözeltisi amonyum sülfür ile muamele edildiğinde, et renginde, MnS ve MnS_2 içeren bir hidrat çökeltisi elde edilir. Bu karışım zamanla kendisinden daha kararlı olan yeşil-siyah renkli MnS'e doğru dönüşüm gösterir. Çizelge 2.8'de +2 değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri verilmiştir [5].

2.2.2.1 Mangan karbonat

Mangan karbonat doğada rodokrosit olarak bulunur. Rodokrosit, Japonların elektrolitik mangan dioksit üretiminde kullandıkları temel hammaddedir. Sentetik mangan karbonat, suda çözünen +2 değerlikli mangan tuzlarının (genellikle sülfat halde) bir alkali ya da amonyum karbonat ile çöktürülmesi ile üretilir. Şekil 2.4'te $MnCO_3$'ün Eh-pH diyagramı verilmiştir. Üründeki istenen saflık derecesini, kullanılan mangan sülfatın kalitesi ve oluşan karbonatın formu belirler. Elektronik sınıftaki malzemeler için $MnSO_4$, mangan metalinden hazırlanır, K_2O ve Na_2O bileşenleri %0,1'i aşmamalıdır. Çöktürme işleminden sonra $MnCO_3$ filtre edilir ve serbest fazla karbonat ile yıkanır. Daha sonra O_2 yolu ile oluşacak oksidasyonun önlenmesi için max. 120 ºC' de dikkatlice kurutulur [1]. Şekil 2.4'de $MnCO_3$'ün Eh-pH diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.4 : $MnCO_3$'ün Eh-pH diyagramı [9].

Çizelge 2.8 : İki değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri [11].

Bileşik	Formül	Görünüm	Kristal Sistemi ve grubu	Yoğunluk[a] (g/cm^3)	Ergime noktası, °C	Kaynama noktası, °C	Çözünürlük
Mangan Asetat Tetrahidrat	$Mn(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$	Soluk kırmızı-Kristal	Monoklinik	1.589			Ethanol ve methanolde çözünür
Mangan Borat	$MnB_4O_7.\ 8H_2O$	Soluk kırmızı beyaz arası-katı					Suda ve etanolde çözünmez, seyreltik asitte çözünür
Mangan Karbonat[b]	$MnCO_3$	Pembe-katı	Trigonal D^6 *3d*	3.125	Dekompoze > 200		Seyreltik asitte çözünür
Mangan Klorür	$MnCl_2$	Pembe Kristal-katı	Trigonal D^5 *3d*	2.977_{25}	650	1190	Suda piridinde ve etanolde çözünür, eterde çözünmez
Mangan Hidroksit[c]	$Mn(OH)_2$	Beyaz pembe arası	Hekzagonal D^3 *3d*	3.26_{25}	140		Asitte çözünür, bazda daha yüksek sıcaklıkta çözünür
Mangan Nitrat Hegzahidrat	$Mn(NO_3)_2.6H_2O$	Renksiz, az oranda pembe-kristal	Rombik D^{16} *2h*	1.82	25.8	129.4	Etanolde çözünür
Mangan(II) Oksit[d]	MnO	yeşil	Kübik Fm3m o^5 *h*	5.37_{23}	1945		Suda çözünmez
Mangan Sülfat	$MnSO_4$	beyaz-kristal katı	Ortorombik D^{17} *2h*	3.25	700	850	H_2O' da 52g/100g çözünür, eterde çözünmez
Mangan Dihidrojen Fosfat Dihidrat	$Mn(H_2PO_4)_2.2H_2O$	Hemen hemen renksiz-kristal katı, dörtgen prizma			$-H_2O$, 100		Suda, etanolde çözünür, havadan emdiği su ile erir

[a]Yoğunluk değerlerinin bazılarında sıcaklık °C cinsinden indis olarak verilmiştir , [b]Rodokrosit olarak da bilinir, [c]Pirokorit olarak da bilinir, [d]Manganosit olarak da bilinir.

2.2.2.2 Mangan halidler

Mangan iyonu, her bir halojen ile MnX_2 türünde bileşik yapar. Florürleri haricindeki mangan halidler suda gayet iyi çözünürler. Denklem (2.5)'te $MnCl_2$'nin sıcaklığa bağlı olarak dehidrasyon reaksiyonları verilmiştir. Mangan klorürler, 2, 4, 6 ve 8 su içeren yapıdadırlar. Mangan klorürler, hidroklorik asitin manganın oksitleri veya karbonatları ile reaksiyonunun ardından kristalizasyon ve dehidrasyon yapılarak elde edilirler. Dehidrasyon işleminin tamamlanması zordur. Fakat mangan tuzunu, anhidrid olarak ısıtılmış mangan metalini veya Mn^{2+} oksitini hidroklorik asit ile muamele ederek de üretebiliriz. Hidroklorik asitin daha yüksek değerlikli mangan oksitlerle reaksiyonu sonucu da mangan klorür elde edilebilir ama bu durumda klor da oluşmuş olur. Brom, mangan üzerinde klorla hemen hemen aynı davranışı gösterir. Hatta aynı formda ve sayıda hidratlar oluşturur. İyot, 1, 2, 4, 6 veya 9 su içeren hidratlar oluşturur. Mangan iyodürler suya karşı oldukça duyarlı olup anında ortamdaki nemi çekerler. Bu iyodür hidratlar, sadece 80 ºC üzerinde vakum altında dehidrate edilebilirler. Mangan florürler, metalik manganın veya Mn^{2+} oksitinin hidrojen florür ile reaksiyonu sonucu elde edilmekte olup suda az çözünür yapıdadırlar. $Mn(CN)_2$, oksidasyona fazlasıyla eğilimlidir. Henüz saf olarak elde edilememiştir. Mn'nin üç genel tipte kompleks klorürü bulunur: $M(MnCl_3)$, $M_2(MnCl_4)$ ve $M_4(MnCl_6)$. M, her durumda tek değerliklidir. Florür yapıda ise $9M(MnF_3)$ kompleksi bulunur. Bromür kompleksi ise $Ca(MnBr_4).4H_2O$ formunda bulunur. Manganın iyodür kompleksi bulunmamaktadır. Anhidrid $MnCl_2$ tuzu kübik pembe kristaller şeklindedir ve 3 iyi tanımlanmış hidratı denklem (2.5)'te gösterilmiştir. Çizelge 2.9'da mangan klorürün suda çözünürlüğü verilmiştir [12].

$$MnCl_2.6H_2O \underset{}{\overset{-2\,^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} MnCl_2.4H_2O \overset{58\,^{\circ}C}{\rightleftharpoons} MnCl_2.2H_2O \overset{198\,^{\circ}C}{\rightleftharpoons} MnCl_2 \qquad \textbf{(2.5)}$$

Çizelge 2.9 : Mangan klorürün suda çözünürlüğü (g/100ml) [12].

Bileşik	Sıcaklık, °C						
	0	20	40	50	60	80	100
$MnCl_2.4H_2O$	63.4	73.9	88.6	98.2			
$MnCl_2.2H_2O$					108.6	112.7	115.3

Nemli havanın varlığında $MnCl_2$, hidroklorik asit ve mangan oksit olarak dekompoze olur. Mangan klorür mangan oksit veya karbonatın hidroklorik asit ile reaksiyonu

sonucu elde edilebilir. Oluşan istenmeyen ağır metalleri elimine etmek için çözeltiye mangan karbonat eklenir. Bu durumda çözeltinin pH değeri yükselir ve çöktürme işlemi gerçekleşir. Filtrasyonun ardından $MnCl_2.4H_2O$ kristalleri toplanır. Tamamen anhidrid bir ürün isteniyorsa, döner kurutucuda sıcaklık 220 °C'yi geçmemek üzere dehidrasyon yapılır.

En iyi kalite $MnCl_2.xH_2O$ elde etmek için başlangıç malzemesi mangan metali veya yüksek saflıkta MnO olmalıdır. Direkt olarak anhidrid $MnCl_2$ üretilmek isteniyorsa, mangan metali ya da ferromangana 700–1000 °C arasında klorinasyon yapılır. Herhangi bir $FeCl_3$'e rastlanıldığı takdirde uçurma yoluna gidilir [12].

2.2.2.3 Mangan nitrat

Mangan nitrat, MnO_2 veya $MnCO_3$'ün seyreltik nitrik asitle reaksiyonu sonucu elde edilir. $Mn(NO_3)_2$ anhidrid tuz halinde bulunur. Monohidrat ve trihidratının ergime noktası 35.5 °C, tetrahidratın ve hekzahidratın ise 25.8 °C'dir. $Mn(NO_3)_2$, suda çok kolay çözünür ve 180 °C'de mangan dioksit, oksit ve nitrojen olarak dekompoze olur [1].

2.2.2.4 Mangan(II) oksit

MnO doğada manganosit olarak bulunur. MnO, daha yüksek değerlikli mangan oksitlerinin termal yolla veya CO, H_2, C gibi redüksiyon ajanları kullanılarak redüklenmesi ile elde edilebilir. MnO, suda çözünmeyen yapıda olup mineral asitlerinde gayet iyi çözünebilir. MnO, parlak yeşil renktedir ve atmosferik şartlarda kararlı yapıdadır. MnO_2, $MnSO_4$, $MnCl_2$ ve elektrolitik MnO_2 gibi bileşiklerin oluşumunda önemli rol oynar. Gübre ve besin maddelerinin içeriğinde yer alır. MnO_2 cevheri, partikül boyutu < 10mm olacak şekilde kırılır ve sabit yatakta kavrularak redüklenir. Kontinu olarak tepeden cevher şarj edilirken CH_4 ve hava dipten verilir. Bu olayı takiben reaksiyon zonunda, en üst çizginin hemen altında MnO oluşur. Tanelerin sinterlenmesini engellemek için bu bölgede sıcaklık, 760–1040 °C arasında kontrol edilir [8].

2.2.2.5 Mangan hidroksit

$Mn(OH)_2$, suda çözünebilirliği az olan zayıf amfoterik bir bazdır. $Mn(OH)_2$ doğada pirokoroit minerali halinde bulunur. Sentetik olarak mangan klorür ve potasyum hidroksitin reaksiyonu sonucu elde edilebilir [1].

2.2.2.6 Mangan sülfat

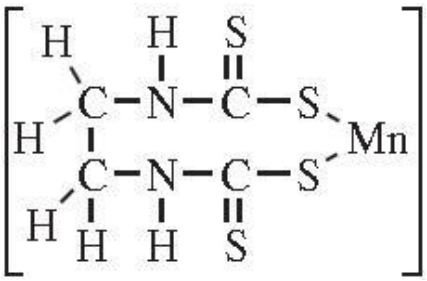
Mangan sülfat, mangan karbonat cevherinin (rodokrosit) sülfürik asitte çözümlenmesi ile elde edilebilir. Mangan sülfatın suda çözünürlüğü çizelge 2.10'da verilmiştir. Tetrahidratı, kontrollü ısıtma ile kolayca monohidrat yapıya dönüştürülebilir [1].

Çizelge 2.10 : Mangan sülfatın suda çözünürlüğü (g/g doymuş çözelti) [1].

	Sıcaklık °C										
	0	20	26.1	31	40	50	60	70	80	90	100.7
$MnSO_4$	34.6	38.6	39.4	40.4	37.5	36.3	34.9	38.2	31.3	29	26.1

2.2.2.7 Mangan etilenbis (tiyokarbamat)

$(C_4H_6MnN_2S_4)_x$, sarı bir tozdur, yaprak ve toprak ilaçlamada kullanılır. Disodyum Etilenbis($C_4H_6N_2Na_2S_4$)'in $MnSO_4.H_2O$'nun sulu çözeltisi ile muamele edilmesi sonucu elde edilebilir. Şekil 2.5'te mangan etilenbis bileşiğinin moleküler yapısı gösterilmiştir [1].



Şekil 2.5 : Mangan etilenbisin moleküler yapısı [1].

2.2.3 Üç değerlikli mangan bileşikleri

Mn^{3+} iyonu çok kararsız olup sulu çözeltilerde oldukça nadir bulunur. Asidik çözeltilerde manganik bileşikler, Mn^{2+} iyonları ve sulu mangan(IV) oksit ($MnO_2.2H_2O$) oluşturacak şekilde disproporsiyonlaşırlar. Bazik çözeltilerde bu bileşikler, sulu mangan(III) oksite [MnO(OH)] hidroliz olurlar. Mn^{3+} iyonlarını sulu çözeltilerde stabilize etmek için gerekli asit konsantrasyonu 400–450 g/L civarındadır. +3 değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri çizelge 2.11'de verilmiştir.

Katı fazda 3 değerlikli manganın en stabil formları; seskioksit (Mn_2O_3) ve bunun hidratı ($Mn_2O_3.nH_2O$) ve Mn_3O_4; termal olareak en stabil mangan oksitidir. 3

değerlikli mangan, uygun bileşiklerinin oksidasyonu veya yüksek derecede oksitlenmiş bileşiklerinin redüksiyonu ile üretilebilir.

3 değerlikli mangan bileşiklerinin katı formdaki rengi kırmızı ve yeşil arasında değişir. Sulu çözeltilerinin çoğu kırmızımsı mor renktedir. Basit +3 değerlikli mangan bileşiklerinden $MnPO_4.H_2O$ zeytin yeşili, $Mn_2(SO_4)_3$ koyu yeşil, MnF_3 kırmızımsı mor renklerindedir [1].

Çizelge 2.11 : Üç değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri [1].

Bileşik	Formül	Görünüm	Kristal Yapı ve Grup	Yoğunluk, g/cm^3	Ergime Noktası, °C	Çözünürlük
Trimangan Tetraoksit[a]	Mn_3O_4	Metalik parlaklıkta siyah kristaller	Tetragonal, D^{19}_{4h}	4.84	1560	Suda çözünmez
Mangan(III) Asetatdihidrat	$Mn(C_2H_3O_2)_3.2H_2O$	Tarçın kahverengisi, Kristal katı				Suda dekompoze olur
Mangan(III) Asetil-Asetonat	$Mn(C_5H_7O_2)_3$	Kahverengiden siyaha değişir, Kristal katı			172	Suda çözünmez, organik solventlerde çözünür.
Mangan(III) Florür	MnF_3	Kırmızı kristal	Monoklinik, C^6_{2h}	3.54	600' den sonra dekompoze	Suda dekompoze olur
α-Mangan(III) Oksit	Mn_2O_3	Siyahtan kahverengiye değişir, kristal	Rombik, D^{15}_{2h}	25 °C' de 4.89	871 - 887	Suda çözünmez
γ-Mangan(III) Oksit-Hidratlanmış	MnO(OH)	Siyah katı	Monoklinik, C^{2h}_5	4.2 – 4.4	250' de Mn_2O_3' e dekompoze olur	Suda çözünmez, seyreltik asitte disproporsiyonlaşır.

MnF_3, flor ve mangan(II) iyodürün reaksiyonu sonucu elde edilebilir. MnF_3'ün dihadratı, yani $MnF_3.2H_2O$, Mn_2O_3' ün ya da tercihe bağlı MnO(OH)'ın hidroflorik asitte çözümlendirilmesiyle elde edilir. $MnCl_3$, organik solventlerde yeşil renk veren kahverengi bir tuzdur. Sadece -40 °C'nin altında stabildir. Üzerinde $MnCl_2$ ve klor halinde dekompoze olur. $MnCl_3$, MnO_2 süspansiyonunun ether ve HCl gazı içerisinde -70 °C'nin altında CCl_4 ile çöktürülmesi sonucu elde edilir.

3 değerlikli mangan iyonu 2 değerlikli mangan iyonundan daha asidiktir. Bu yüzden tuzları daha az stabildir. Fakat buna rağmen 3 değerlikli mangan iyonu daha stabil kompleks bileşikler oluşturur ve buna eğilimi daha fazladır. $M_2(MnCl_5)$ şeklindeki kompleks klorürüründe M, tek değerlikli katyondur. Permanganatın bir alkali klorür

eklenerek redüklenmesi ile veya sıvı HCl' de Mn_2O_3 ve alkali klorürün çözümlendirilmesiyle elde edilebilir. $M(MnF_4)$ ve $M_2(MnF_5)$, MnF_3 çözeltisine alkali florürlerin eklenmesi ile kırmızı kristaller halinde elde edilir [1].

2.2.3.1 Mangan(III) oksit

Mn_2O_3 seskioksidi dimorfik formlarda bulunur. α-Mn_2O_3 Doğada bixbit minerali şeklinde bulunur. Sentetik α-Mn_2O_3, nitrat, dioksit, karbonat, oksalatlarının termal dekompozisyonu yolu ile ya da klorürünün havada 500 – 800 °C arasında ısıtılarak dekompoze olması yolu ile elde edilir. Mn_2O_3, 940 °C'nin üzerinde Mn_3O_4'e redüklenir. Daha yüksek sıcaklıklarda redüksiyon ajanlarının varlığı ile MnO'ya redüklenir. Gama formu kararlı değildir ve doğada bulunmaz.

Mn_3O_4, doğada hausmanit olarak bulunur. Mn_3O_4, mangan oksitlerin en stabil olanıdır. Manganın herhangi bir oksitini ya da hidroksitini 940–1000 °C üzerine ısıttığımız zaman Mn_3O_4 yapısı oluşur. $Mn(OH)_2$'nin sulu çözeltilerden oksidasyonu sonucu da Mn_3O_4 oluşur [7].

2.2.4 Dört değerlikli mangan bileşikleri

Diğerleri ile kıyaslandığı zaman en önemli mangan(IV) bileşiği, dioksit formda olandır. Denklem (2.6)'da 4 değerlikli MnO_2'nin HCl ortamında $MnCl_2$'ye dönüşüm reaksiyonu verilmiştir. MnO_2, doğada pirolusit ve psilomelan olarak bulunur ve siyah renklidir. Çözeltilerden çöktürülmüş halde bulunan hidratlı formları da vardır. MnO_2 iyi bir iletkendir. 0 °C'de spesifik iletkenlik değeri; 0,16 Ω^{-1}' dir. MnO_2, nadiren stokiyometrik olup suda çözünmeyen yapıdadır. Bu yapıyı kararlı oluşuna borçludur. Çünkü Mn(IV) iyonu çözelti içerisinde kararsız davranış gösterir.

$$\begin{array}{ccc} MnO_2 + 4HCl & \longrightarrow & MnCl_4 + 2H_2O \\ & & \downarrow \text{-1/2 } Cl_2 \\ MnCl_3 & \xrightarrow{\text{-1/2 } Cl_2} & MnCl_2 \end{array} \qquad \textbf{(2.6)}$$

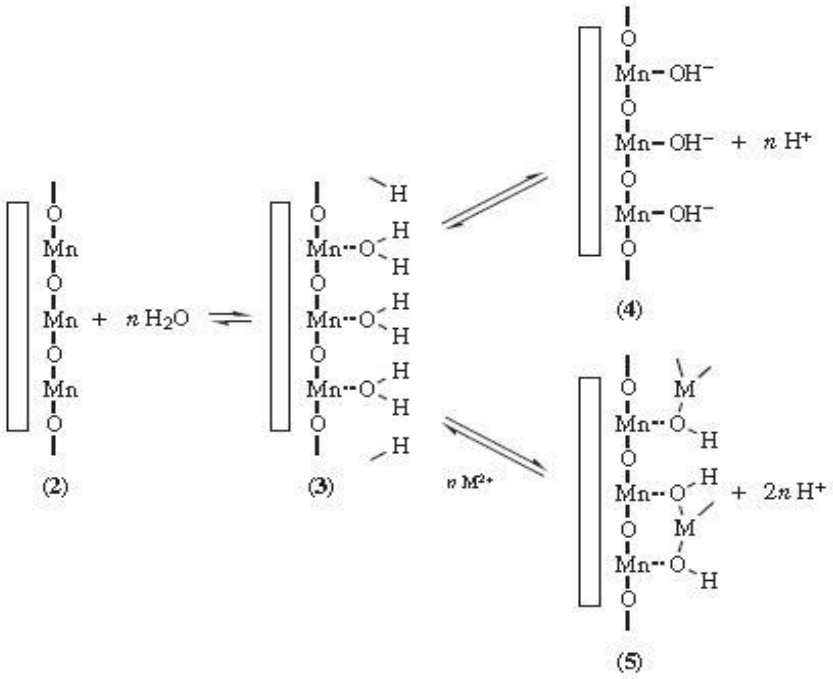
4 değerlikli mangan amfoteriktir. Tuzlarda katyon, bileşiklerde anyon olarak manganit M_2MnO_3 halinde görünür. M burada tek değerliklidir. Manganitler, çok zayıf, manganlı asit tuzlarıdır. Az oranda potasyum permanganat içeren alkali çözeltisinin konsantre alkali çözeltisinde manganit verecek şekilde

çözümlendirilmesi ile H_2MnO_3 ya da hidratlı dioksit, $MnO_2.2H_2O$, halinde elde edilir.

Başlıca Mn^{4+} kompleksleri K_2MnX_6 şeklindedir. X burada kolayca hidroliz olabilen florür, klorür, siyanür ve iyodat şeklinde olabilir. K_2MnF_6 hekzaflorürü, sarı hekzagonal kristaller şeklindedir. 5 veya 6 değerlikli manganın konsantre HF ile muamele edilmesi ile elde edilir. M_2MnCl_6' da M tek değerliklidir. Koyu kırmızı kristaller halindedir. Permanganat ve HCl gazının konsantre asetik asit ile reaksiyonu sonucu oluşur. Çizelge 2.12'de 4 değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Mn'ın oksitlenme özelliği, Mn(II)' nin uygun bir oksidant ile pH>9' da oksitlenmesine bağlıdır. Ya da daha düşük pH değerlerinde potasyum permanganat ya da ozonun sıvı mangan dioksit oluşturması ile de gerçekleşebilir.

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi kolloidal çözeltideki hidro MnO_2 partiküllerinin yüzeyinde, yüklü boşluklara adsorbe olmuş H^+, OH^- ve metal iyonları tarafından bir dış katman oluşturulmuştur. Sıvı mangan dioksit amfoteriktir ve çözelti ile iyon H^+, H^+ iyonu değişimi yapar. Sıvı MnO_2 için çözeltinin nötr olduğu nokta pH 2,8–4,5 aralığındadır. Diğer iyonların yokluğunda yüzeyin toplam yükü çözelti pH'i üzerinden hesaplanabilir [7].



Şekil 2.6 : Mangan dioksit yüzeyinin hidratlaşması(2): (3) hidratlaşma sonrası oluşan mangan hidroksit reaksiyonları, (4) proton transferi, (5) iyon değişimi [1].

Çizelge 2.12 : Dört değerlikli mangan bileşiklerinin fiziksel özellikleri [1].

Bileşik	Formül	Görünüm	Kristal Yapı ve Grup	Yoğunluk, g/cm^3	Ergime noktası, °C	Çözünürlük
Pentamangan Oktaoksit[a]	Mn_5O_8	Siyah katı	Monoklinik, C^3_{2h}	4.85 (20 °C)	550' de Mn_2O_3' e dekompoze	Suda Çözünmez
β- Mangan (IV) Oksit	MnO_2	Siyahtan griye, kristal katı	Tetragonal, D^{14}_{4h}	5.026 (25 °C)	535	Suda çözünmez
Potasyum Manganat (IV)	K_2MnO_3	Siyah, mikroskobik kristal		3.071 (25 °C)	1100	Suda dekompoze olur

[a]Karışık değerlikte

2.2.4.1 Mangan oksitler

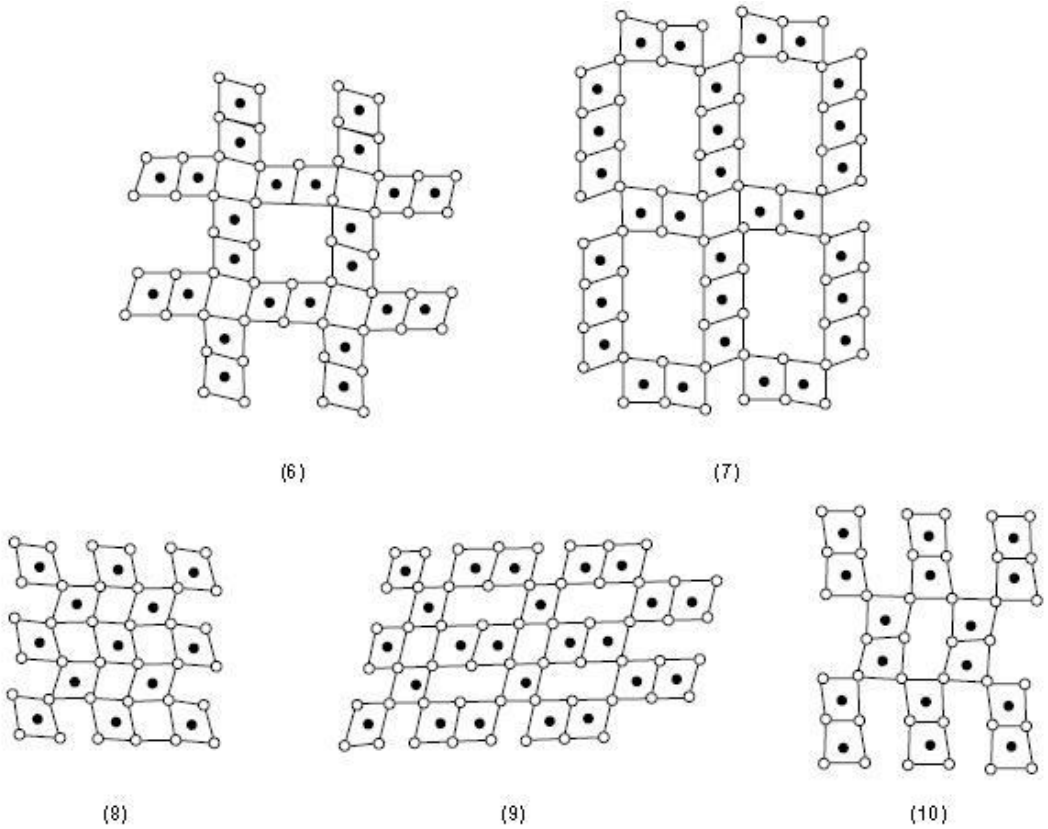
Mn(IV) oksit, her zaman umulan stokiyometrik bileşimde bulunmaz. Farklı kristal formlarda, çeşitli hidratlaşma ve iyonlaşma durumlarında bulunabilir.

α–MnO_2 hollandit, psiloman, kriptomelan ve koronadit mineralleri ile eş yapıdadır. Bileşenler tipik olarak MnO_x yapısındadır. Şekil 2.7'de mangan dioksit minerallerinin kristal yapıları verilmiştir. X, psiloman için 1,6 civarı, diğerleri için 1,88–1,95 arasındadır. Daha yüksek oranda kristalin yapıdaki α–MnO_2, Li_2MnO_3' ün 90 °C'de asit ile liç edilmesi ile elde edilir. β-MnO_2, pirolusit minerali ile eş yapıdadır. Genel olarak MnO_x formülünde olup x, 1,95–2,00 arasında değişir. Bu mineralin kristallik derecesi yüksektir ve hemen hemen kusursuz stokiyometrik bileşime sahiptir.

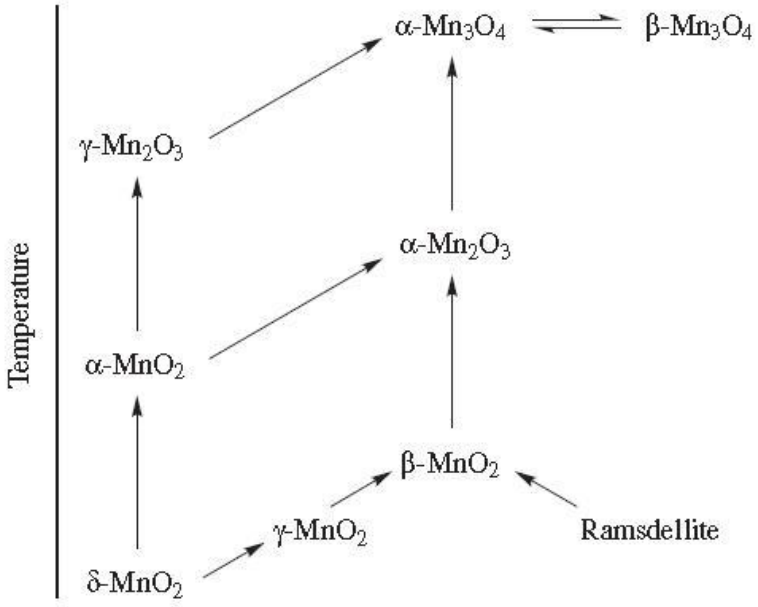
Ramsdelit' in kristal yapısı β-MnO_2'ye benzer yapıdadır. Dioksit formlarının stokiyometrik formulleri aynıdır (MnO_2). Ramsdelit ısıtıldığı zaman 250 °C'de pirolusite dönüşür. Denklem (2.7)'de β-MnO_2'nin termal dönüşüm reaksiyonları verilmiştir.

Mangan dioksitler adsorbe ettikleri suyu 25–125 °C arasında kaybederler. İç tabakada, kristal latiste toplanmış suyun giderilmesi için ise 150–200 °C' lere çıkılmalıdır. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi çoğu MnO_2 fazı β-MnO_2' ye dönüşmektedir [1].

$$\beta\text{- } MnO_2 \xrightarrow{600-700^\circ C} \alpha - MnO_2 \xrightarrow{900-1000\ ^\circ C} Mn_3O_4 \xrightarrow{>1250\ ^\circ C} MnO \qquad \textbf{(2.7)}$$



Şekil 2.7 : Mangan dioksit minerallerinin kristal yapıları (●), Mn atomları, (○), O_2 atomlarıdır. Oktahedra yı belirten çizgiler hollandit (6), psiloman (7), pirolusit (8) nsutit (9), ramsdelit (10) [1].

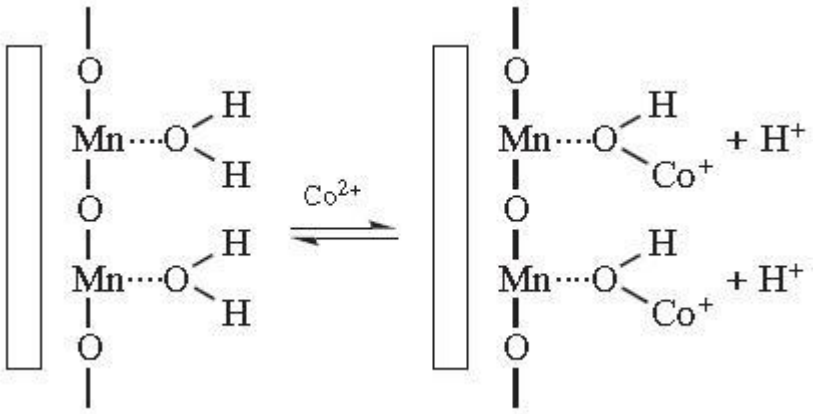


Şekil 2.8 : Mangan oksit fazlarının termal dönüşümü [1].

Mangan dioksitin elektrokimyasal olarak aktif fazları, yapılarında ağırlıklarının % 4'ü oranında kimyasal olarak bağlı su içerirler. Mangan dioksitin kimyasal ve

elektrokimyasal reaktifliği kristal yapısındaki boşluklarda bulunan katyonların varlığı ile gerçekleşir. Boşluklara yerleşmiş katyon içeren mangan dioksit yapısı şu şekilde formüle edilebilir; $Mn^{4+}_{(\,1-\,x\,-\,y\,)}.Mn^{3+}_{y}.O^{2-}_{(\,2\,-\,4x\,-\,y\,)}.OH^{-}_{(\,4x\,+\,y\,)}$. Burada x, Mn^{4+} iyonlarının kristal kafesten dışarı çıkma oranı, y ise Mn^{3+} iyonlarının çıkan Mn^{4+} iyonlarının yerine geçme oranıdır. Her Mn^{4+} boşluğu, kristal latisteki O^{2-} iyonlarının yerine geçmiş OH^- iyonları halinde bulunan 4 gruba bağlıdır. Mn^{4+} (r = 53 pm) iyonunun yerine Mn^{3+} (r = 64,5 pm) iyonunun geçmesi latis genişlemesine neden olur. Bu durum sonucu latis boşluklarına su yerleşir ve proton transferine neden olarak mangan oksiti reaktif yapar.

2 değerlikli manganın oksidasyonu veya potasyum permanganatın redüklenmesi, delta mangan dioksit fazını oluşturur. Bu manganitler genelde $M_2O.4MnO_2$ kompozisyonunda olup M, alkali metal katyonudur. Bu katyon, diğer metal katyonları ile yer değiştirebilir durumdadır. $Mg^{2+}<Ca^{2+}<Sr^{2+}<Ba^{2+}$, metallerinin absorbsiyon kapasitelerinin sıralanmış halidir. Şekil 2.9' da absorbsiyon olayı iyon değişim mekanizması ile gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : Sulu mangan dioksitin iyon değişim özelliği [1].

Geçiş metalleri içerisinde delta mangan dioksit üzerine en çok absorbe olabilen metaller, selektivite artışına gore Co ≥ Mn > Zn > Ni > Ba > Sr > Ca > Mg şeklinde sıralanmıştır. Metal iyonlarının sıvı mangan dioksit ile etkileşimi, sıvı mangan dioksitin, yüzeydeki serbest kalmış protonları bünyesine alması ile gerçekleşir.

Mangan metali ya da bileşiklerinin üretimi, doğal mangan cevherlerinin MnO ya da Mn(II) tuzlarına redüklenmesini gerektirir. Bu redüksiyon ince öğütülmüş MnO_2' nin kömür veya ağır yakıt ile 600–900 °C' de kavrulması ile gerçekleşir. CO ve H_2 gibi gaz redüktanların da etkisi vardır.

MnO_2 ve KOH' ın ergitilmesi ile MnO_2 daha yüksek değerliğe oksitlenir. K_2MnO_3 şeklinde yoğunluğu 3,071 g/cm^3 olan 4 değerlikli mangan tuzu elde edilir. Bu tuz spontene olarak disproporsiyonlaşır. K_2MnO_3 tuzunun disproporsiyonlaşması denklem (2.8)'deki reaksiyonda verilmiştir.

$$2\ K_2MnO_3 \longrightarrow KMnO_2 + K_3MnO_4 \qquad \textbf{(2.8)}$$

Oluşan bu iki manganat daha fazla oksitlenebilir özelliktedir [1].

2.2.4.2 Sentetik mangan dioksit

Kimyasal Mangan Dioksit (CMD) olarak da bilinir. $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$ gibi mangan tuzlarının oksitleyici ortamda termal dekompozisyonu gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilir.

Kristalin mangan dioksitin termal dekompozisyonu sonucu %99.5'ten daha fazla saflıkta MnO_2 geri kazanılabilirliğinin ticari olarak uygulaması yapılmıştır. Bu proseste sıvı mangan nitrat çözeltisinin pH'i, mangan oksit kullanılarak 4,8–5,0 arasında ayarlanır. Bu karışım 105 °C'ye ısıtılıp filtre edildikten sonra en son hazırlanmış olan mangan dioksit ile birleştirilir. Denklem (2.9)'daki reaksiyonda mangan nitratın dekompozisyonu verilmiştir. Mangan nitratın dekompozisyonu 135–146 °C arasında, hızlı karıştırma altında gerçekleşir. Oluşan günlük çamurun litresinde 0,24–0,61 kg mangan dioksit ürünü bulunur [8].

$$Mn(NO_3)_2 \longrightarrow MnO_2 + 2\ NO_2 \qquad \textbf{(2.9)}$$

Denklem (2.10)'daki reaksiyona göre, oluşan NO_2, su ile reaksiyona sokularak HNO_3 geri kazanılır.

$$NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad \textbf{(2.10)}$$

Denklem (2.11)'de verilen reaksiyona göre, oluşan asit, düşük miktarda mangan dioksit içeren katışıklı mangan nitrat çamuru ile reakte edilerek prosese beslenir [1].

$$HNO_2 + HNO_3 + MnO_2 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2O \qquad \textbf{(2.11)}$$

Bir diğer ticari proseste ise ince öğütülmüş MnO_2 cevheri, H_2 veya CO ile redüklenerek MnO elde edilip oluşan MnO, sülfürik asit ile liç edilir. Oluşan $MnSO_4$ çözeltisi nötralize edildikten sonra (pH=4–6) filtre edilip empüriteler uzaklaştırılır. $(NH_4)_2CO_3$ eklenmesiyle $MnCO_3$ çöktürülüp filtre edilir. Denklem (2.12)'deki

reaksiyona göre $MnCO_3$ hava içerisinde 450 °C 'de ısıtılarak %80'i MnO_2'ye dönüştürülmüştür [6].

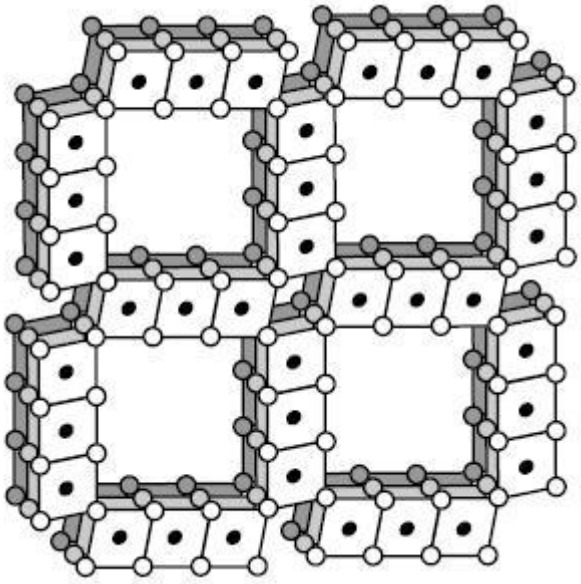
$$MnCO_3 + ½\ O_2 \longrightarrow MnO_2 + CO_2 \qquad \textbf{(2.12)}$$

Daha sonra mangan dioksit ve karbonat, sülfürik asit ile liç edilip $NaClO_3$ ile oksitlenmiştir. Yıkama ve kurutma işlemlerinin ardından %90 MnO_2 içeren 80 m^2/g yüzey alanına sahip, 1,5 – 1,6 *meq* civarında iyon değişim kapasitesi olan ve 1,3–1,5 g/cm^3 yoğunluğa sahip kimyasal mangan dioksit elde edilmiştir. Pillerde, askeri uygulamalarda ve Leclanche´ pillerinde elektrolitik MnO_2'nin yerine kullanılmıştır.

Başlangıç malzemesi, yüksek kalitede, aktive edilmiş MnO_2 cevheridir. Aktivasyon işleminin amacı cevherin üst katmanının ortadan kaldırılarak aktif poroz bir yüzey alanı oluşturmaktır. Bu amaçla MnO, Mn_2O_3'e termal olarak 600–800 °C'de ya da redüksiyon ajanı kullanılarak 300 °C'de redüklenmiştir. Denklem (2.13)'deki reaksiyona göre, oluşan Mn_2O_3, sıcak sülfürik asit ile muamele edilerek Mn_2O_3'ten oldukça aktif **γ**-MnO_2 ve $MnSO_4$ elde edilmiştir.

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \gamma\text{-}MnO_2 + MnSO_4 + H_2O \qquad \textbf{(2.13)}$$

Sentetik mangan dioksit 500 °C'ye kadar termal olarak stabildir. Şekil 2.10'da sentetik mangan dioksitin kristal yapısı verilmiştir [1].



Şekil 2.10 : Sentetik mangan dioksitin kristal yapısı [1].

2.2.4.3 Elektrolitik mangan dioksit (EMD)

Mangan(II) tuzunun mangan dioksite anodik oksidasyonu 1830' larda keşfedilmiştir fakat elektrolitik mangan dioksitin pil üretiminde işe yarar olduğu 1918 yılına kadar fark edilememiştir.

Eskiden (EMD)'nin γ-MnO_2 fazından ibaret olduğu düşünülüyordu fakat daha güncel kaynaklara göre epsilon fazının daha ağır bastığı ileri sürülmektedir. EMD yapısında % 2–5 düşük değerlikli mangan oksitleri ve % 3–5 kimyasal olarak bağlı suyu içermektedir.

EMD, asit ortamında mangan sülfat çözeltisinin elektrolizi ile hazırlanmaktadır. Anotta mangan katyonları içeren MnO_2'nin birikmesi temel elektrot prosesi olarak nitelendirilmemiştir. Denklem (2.14), (2.15) ve (2.16)'da mangan elektrolizinin anot, katot ve toplam reaksiyonları verilmiştir.

$$\textit{Anot:}\ Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \qquad \textbf{(2.14)}$$

$$\textit{Katot:}\ 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad \textbf{(2.15)}$$

$$\textit{Toplam:}\ Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2H^+ + H_2 \qquad \textbf{(2.16)}$$

Anotta ilk olarak Mn(III) iyonları oluşur. Denklem (2.17)'de Mn(III)'ün disproporsiyonlaşması sonucu MnO_2 oluşumu verilmiştir.

$$Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + Mn^{2+} + 4H^+ \qquad \textbf{(2.17)}$$

Anotta sülfürik asit oluşmaya başlar. Bu asit daha sonra $MnCO_3$ ya da MnO'nun liçinde kullanılır. Reaksiyonlara göre O_2 çıkışı ve Mn^{3+} oluşumu tanımlanmıştır. Anottaki verim ise %95'ten fazladır. Düşük asit konsantrasyonlarında bir kısım β-MnO_2 yan ürün olarak çıkabilir. Bunun tersine yüksek asit konsantrasyonlarında α-MnO_2 fazının oluşumu daha tercih edilebilir durumdadır [1].

Rodokrosit'ten EMD üretimi ilk olarak Japonya'da denenmiştir. Kullanılan cevherdeki mangan içeriği % 20–25 civarındadır. Cevher partikül boyutu ise < 150 μm' dir. Ağırlıkça yüzdesine göre cevher konsantrasyonu; $MnCO_3$: 58 – 68, Mn: 30–35, SiO_2: 15–20, Fe: 2–3, Pb: 0,1–0,2, Zn: 0,2-0,3, Ni: 0,1 ve Co: 0,01 civarındadır. İlk olarak % 10 ek sülfürik asit (100–150 g/L) ile 80–90 °C'de denklem (2.18)'deki reaksiyon gerçekleştirilir [11].

$$MnCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O + CO_2 \qquad \textbf{(2.18)}$$

Reaksiyon karışımında bulunan 2 değerlikli Fe, ince öğütülmüş MnO_2 ile okside olur. Çamurun pH'i $Ca(OH)_2$ veya $CaCO_3$ kullanılarak 4–8 aralığında tutulur. Bunun sonucunda $Fe(OH)_3$ çöktürülmesi yanında Pb, Ni ve Co gibi küçük miktardaki empüritelerin çökmesi sağlanır. Ca, soğumaya bağlı olarak $CaSO_4$ olarak ayrılır. Çöken katılar filtre edilir. Azalan elektrolit, eşit miktarda $MnCO_3$ ile yenilenir. Elektrolit kompozisyonu, 80–180 g/L $MnSO_4$ ve 50–100 g/L H_2SO_4 (80–88 °C) şeklindedir. Anotlar Ti, Pb ya da grafit bileşimindedir, anot yüzey alanından geçen akim yoğunluğu, 0,7–1,2 A/dm^2'dir.

MnO_2 cevherinden EMD elde edilebilmesi için, cevherin minimum % 75 oranında MnO_2 içermesi gerekir. Öncelikle MnO_2 cevherinin döner fırında MnO'ya redüklenmesi gerekir. Şartlar kontrol edilebilir olduğundan dolayı MnO_2, Fe_2O_3'e tercihen redüklenir. Daha sonra katı karışımı 100 °C'nin altında MnO'nun oksidasyonunun önlenmesi için inert atmosferde soğumaya alınır.

$$MnO_2 + C \longrightarrow MnO + CO \qquad \textbf{(2.19)}$$

Reaksiyon karışımındaki sülfürik asit miktarı azalırken (liç reaksiyonu sonucu 0.1 *M* H_2SO_4 kadar) jarosit çökeltisi oluşur.

$$K^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \longrightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \qquad \textbf{(2.20)}$$

Elektroliz esnasında potasyumun varlığı, pil üretiminde kullanılmak üzere yeterli aktiviteye sahip olmayan α-MnO_2 fazını oluşturur, bu yüzden öncelikle potasum giderilmelidir. pH=4,5 civarında nötralizasyonun devam etmesi ile cevherden gelen gang mineralleri ve az miktarda bulunan elementler çöktürülür ve filtre edilir. Elektrolit sıvısının son saflaştırma işlemi sulfur tuzlarının eklenmesi ile yapılır. Bu işlem sonucunda mangan dışındaki tüm geçiş metallerinin çöktürülmesi sağlanır [12].

2.3 Psilomelan

Psilomelan tipi, bir dizi masif ve sert mangan oksit mineral karışımlarına verilen genel bir isim olarak kullanılır. Fakat genellikle $BaMn^{+2}Mn^{+4}{}_8O_{16}(OH)_4$ kimyasal bileşimine sahip mineralleri ifade eder. 1937 yılında yaptığı X-ışınları çalışmaları ve kimyasal analizlerle Ramsdell'in bulgularını daha da geliştiren Vaux, psilomelanın su içeren bir baryum manganat bileşiği olduğunu göstermiştir. Daha sonraki yıllarda, Wadsley (1952,1953) ve Fleichser'ın (1960) yaptığı ayrıntılı X-ışınları çalışmaları ile

ayrı bir mineral olarak kristal yapısı monoklinik olarak tarif edilmiştir. Psilomelan için bu araştırmacılar tarafından ortaya konan bazı kimyasal formüller şöyledir:

1. Vaux $H_4(Ba, Mn^{+2})_2Mn_8{}^{+4}O_{20}$
2. Fleischer $Ba(Mn^{+4}, Mn^{+2})_9O_{18}.2H_2O$
3. Palache, Berman and Frondel $BaMn^{+2}Mn_8{}^{+4}O_{16}(OH)_4$
4. Wadsley $(Ba, H_2O)_4Mn_{10}O_{20}$

Psilomelan siyah renkli ve masif yapılı bir cevherdir. Pirolusit kadar yaygın olmamakla birlikte önemli bir mangan cevheridir. Örneğin psilomelan, pirolusit ve diğer ayırt edilmesi güç farklı mangan oksitlerin bir arada bulunduğu cevherler genel olarak 'Wad' olarak adlandırılır. Şekil 2.11'de psilomelan cevherinin bulunduğu yerler harita üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Psilomelan cevher yataklarının yer yüzündeki dağılımı [28].

Psilomelan genellikle gri pirolusit damarları içerir. Fakat genellikle iki mineral parlaklık farkından ayrılabilir. Ayrıca pirolusitin yumuşaklığı ile kağıt ve parmaklarda bıraktığı izden ayırt edilebildiği belirtilmiştir. Masif, dallanmış yapıda, sarkıtlar şeklinde veya konsantrik bantlar halinde olarak bulunur.

Psilomelan cevherleri için belirlenmiş genel bir kimyasal bileşim Çizelge 2.13'de verilmiştir.

Çizelge 2.13 Psilomelan minerallerinin genel kimyasal analizi [2].

MnO_2	70,4	Fe_2O_3	2,6
MnO	9,3	MgO	0,9
BaO	4,5	H_2O	5,3
SrO	1,4	SiO_2	0,9
CaO	1,6	CO_2	0,3
K_2O	1,5	Diğer	0,3
Na_2O	0,7	Toplam	99,7

Rengi siyahtan başlayarak mavimsi siyah ve çelik grisine kadar değişebilir. Parlaklığı metallerden daha azdır ve matlığa kadar gidebilir. Kristal yapısı monokliniktir. Sertliği mohs skalasında 5-5,5, spesifik yoğunluğu ise 4,4-4,5 g/cm^3 arasındadır [2-4].

2.4 Mangan Fosfat

Fosfat kaplama işlemi ilk olarak antik Mısırlılar tarafından demir eşyaların fosforik asite daldırılması şeklinde yapılmıştır. Bu işlem, saatler veya günlerce sürebilen bir işlemdi. Daha sonra 1906 yılında bu alanda nitelikli bir işçi olan İngiliz Thomas Coslett, demir yongalarını seyreltik fosforik asitte çözerek kısa bir sürede kaplamanın gerçekleştirilebileceği ilk fosfatlama banyosunu hazırlamıştır. Bu orijinal işlem, 'kosletleme' olarak adlandırılmıştır. Kaplanacak metal direkt olarak fosforik asite (pH=1) daldırıldığında fosfatın çökelmeye başlaması için bir kısım demirin çözünmesi ve arayüzeydeki pH değerinin 4,9 civarına varana kadar çözünmeye devam etmesi gerekmektedir. Bu da oldukça uzun zaman aldığından işleme çözeltiye önceden ilave edilmiş Fe, Zn veya Mn metal fosfat tuzları ile başlandığında başlangıç pH=2,4 civarında olup kısa bir zaman sonra pH=4'te çökme sağlanır.

Mangan fosfat, 1943 yılında çeşitli yağlar ile kombine edildiğinde motor ve vites sistemlerinde çok daha iyi aşınma ve korozyon direnci sağlaması ve titreşim sonucu oluşan gürültüyü önemli ölçüde azaltması sonucu keşfedilmiştir [17].

Mangan fosfat kaplama da dahil, koruyucu bir kimyasal sonlandırma işleminin amacı, metalin yüzeyindeki serbest enerjiyi büyük ölçüde düşürerek metal yüzeyini daha sonra meydana gelecek dış etkilere karşı dayanıklı hale getirmektir. Mangan fosfat, çoğunlukla demir esaslı malzemelerin aşınma ve korozyona karşı

kaplanmasında kullanılır ve tüm fosfat kaplamalar içinde en çok kullanılanıdır[19]. Motor, piston ve parçaları, fren ve debriyaj parçaları, çeşitli yaylar, matkap uçları ve delme elemanları, silah namluları, somun ve vidalar, takım aletleri gibi birçok metal parça ve ekipmanda mangan fosfat kaplama mevcuttur. Şekil 2.12'de mangan fosfat kaplanmış ve kaplanmamış parçaların görüntüsü verilmiştir [31].



Şekil 2.12 : Mangan fosfat kaplanmış ve kaplanmamış parçaların görüntüsü[31].

Mangan fosfat kaplama, çinko fosfat kaplamaya nazaran daha serttir (Mn: 5 Mho, Zn: 3,5 Mho). Mangan fosfat kaplamanın demir ve çinko fosfat kaplamalara göre daha çok tercih edilen bir kaplama olmasının sebebi daha iyi katodik koruma sağlaması olup, bunu da emf serisinde Fe ve Zn'den daha negatif potansiyelde olmasına borçludur [20].

Mangan fosfat kaplama işleminin başlayabilmesi için gerekli olan proses şartları çizelge 2.15'te, proses akım şeması ise şekil 2.15'te verilmiştir. Çizelge 2.14'de verilmiş olan mangan fosfat kaplama çözelti bileşiminde bulunan nitrat iyonları ve nitroguanidin, kaplama işlemini hızlandırma amaçlı çözeltiye ilave edilen kimyasallardır. Nitrat iyonları için genellikle HNO_3 ilavesi yapılır. HNO_3, oksitleyici sınıfındaki hızlandırıcılardan birisidir. Denklem (2.21)'de mangan fosfat kaplama işlemi genel bir reaksiyon halinde verilmiştir. Reaksiyona göre H_2 gazı oluşumu vardır. İlave edilen HNO_3, çözünürlüğü arttırarak metal yüzeyine tutunmuş olan H^+ halindeki hidrojenin H_2 gazı halinde ortamı terk etmesini sağlayarak reaksiyonu hızlandırır. Kaplama çözeltisine bir diğer hızlandırıcı olarak nikel veya bakır tuzu katılır. Tepkimenin başladığı anda yüzeyde çözünen demir ile bir miktar bakır, yüzeyin katodik alanlarında yer değiştirir. Bu durumda bakır, civarındaki demirin anot olduğu küçük kaplama hücresinin katodu olarak iş görür. Bu tip bir mikro

hücredeki akım akışı demirin çözünmesini hızlandırır, böylece tepkimenin de genel süreci hızlanmış olur. Mangan fosfat kaplama çözeltisi ile kaplanacak demir esaslı malzemenin yüzeyinde oluşan yapı mangan orto fosfat ($Mn_3(PO_4)_2$) şeklindedir ve çözünmeyen üçüncül fosfat yapısı olarak da bilinir [17].

$$3Mn(H_2PO_4) + Fe \longrightarrow Mn_3(PO_4)_2 + FeHPO_4 + 3H_3PO_4 + H_2 \quad \textbf{(2.21)}$$

Çizelge 2.14 : Mangan fosfat kaplama çözelti bileşimi [21].

Bileşen	**Konsantrasyon (g/L)**
Fe(II) iyonları	0,2-2,5
Mangan iyonları	10-25
Fosfat iyonları	25-50
Nitrat iyonları	3,0-35
Nitroguanidin	0,5-2,0
Nikel ya da Magnezyum iyonları	0,2-4,0

Çizelge 2.15 : Mangan fosfat kaplama prosesi parametreleri [18].

Sıcaklık (°C)	95-98
Süre (dk)	5-20
Fe^{2+} miktarı (g/L)	3-4
Toplam asit (%)	72-78
Serbest asit (%)	12-14

İlk olarak birincil ve ikincil fosfat tabakaları oluşur ve çözünür haldedirler. Denklem (2.22), (2.23), (2.24)'de verilen eşitliklerde pH değerinin artmasına bağlı olarak orto fosforik asitin birincil, ikincil ve üçüncül fosfat iyonlarına dönüşümü verilmiştir[20].

$$H_3PO_4 \longrightarrow H^+ + H_2PO_4^- \text{ (birincil fosfat)} \quad \textbf{(2.22)}$$

$$H_2PO_4^- \longrightarrow H^+ + HPO_4^- \text{ (ikincil fosfat)} \quad \textbf{(2.23)}$$

$$HPO_4^- \longrightarrow H^+ + PO_4^{3-} \text{ (üçüncül fosfat)} \quad \textbf{(2.24)}$$

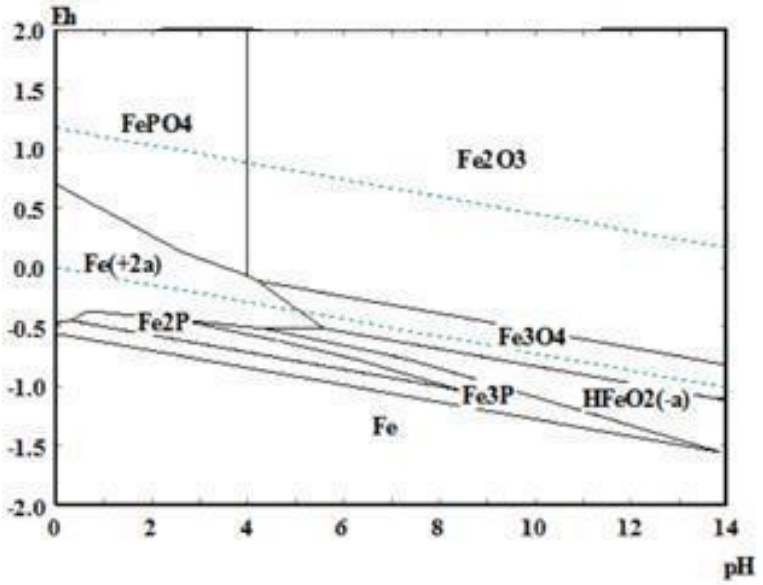
Çözünür birincil fosfatın çözünmeyen üçüncül fosfata dönüşümü fosforik asitin rejenere oluşu ile gerçekleşir. Kaplama esnasında ilk olarak metal ve çözelti arasında

bir FeO arayüzeyi oluşur. Oluşum reaksiyonu denlem (2.25) ve (2.26)'da verilmiştir[17].

$$Fe + 3H^+ + NO_3^- \longrightarrow Fe^{2+} + HNO_2 + H_2O \quad \textbf{(2.25)}$$

$$Fe^{2+} + 2HNO_2 \longrightarrow 2NO + H_2O + FeO \quad \textbf{(2.26)}$$

Şekil 2.13'de Fe–P–H_2O sisteminin 90 °C'deki Eh-pH diyagramı verilmiştir. Buna göre arayüzeyde oluşacak demir fosfat tabakasının oluşum reaksiyonu denklem (2.27), (2.28) ve (2.29)'daki gibidir[19].



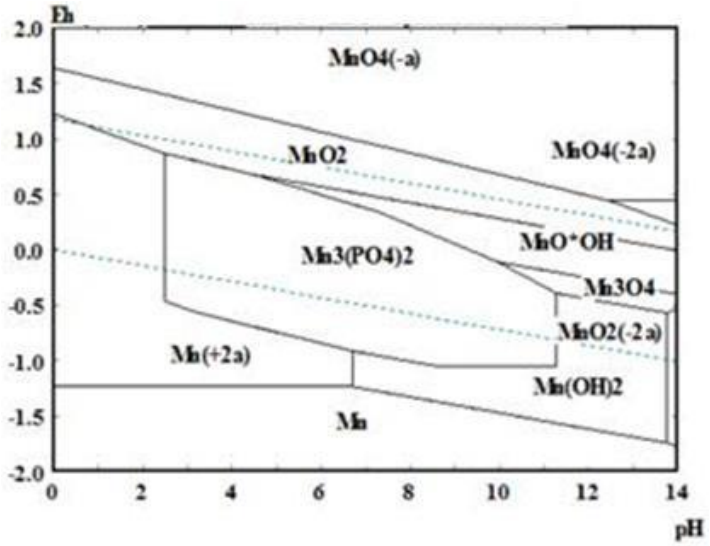
Şekil 2.13 : Fe–P–H_2O sisteminin 90 °C'deki Eh-pH diyagramı [19].

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \quad \textbf{(2.27)}$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 \quad \textbf{(2.28)}$$

$$Fe^{2+} + PO_4^{3-} \longrightarrow FePO_4 + e^- \quad \textbf{(2.29)}$$

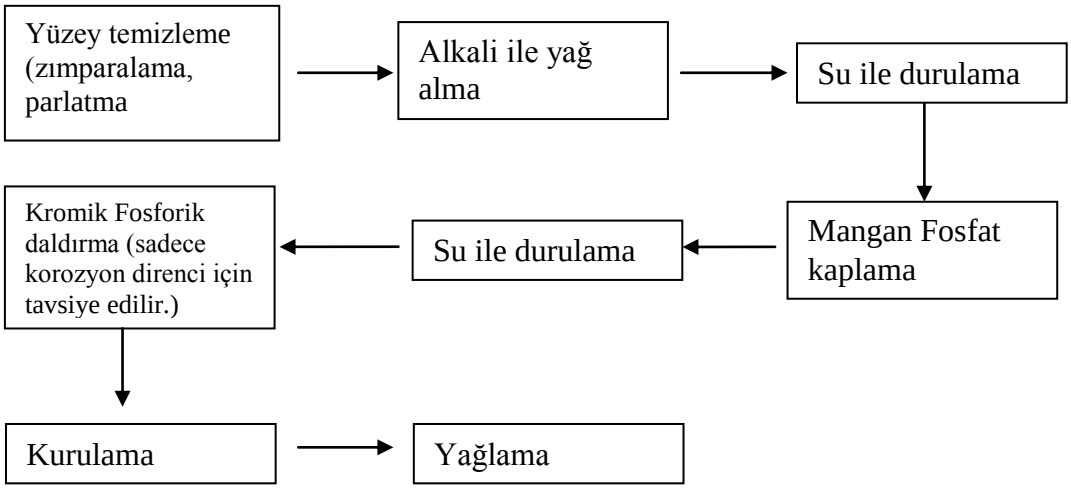
Şekil 2.14'te ise Mn – P – H_2O sisteminin 90 °C'deki Eh-pH diyagramı verilmiştir. Buna göre kaplanacak metal yüzeyine çöken üçüncül fosfat yapısının oluşum reaksiyonları denklem (2.30)'da verilmiştir[19]. Demir fosfat yapısı pH=2'den itibaren oluşmaya başlar. Metal yüzeyinde ilk oluşan yapıdır. Daha sonra pH=2,5'ten itibaren mangan fosfat yapısı oluşmaya başlar. Mangan fosfat tabakasının yüzeyde oluşmasıyla bir miktar fosforik asit rejenere olur ve buna bağlı olarak demir fosfat asiti oluşur.



Şekil 2.14 : Mn – P – H_2O sisteminin 90 °C'deki Eh-pH diyagramı [19].

$$3Mn^{2+} + 2H_2PO_4^- \longrightarrow Mn_3(PO_4)_2 + 4\ H^+ \qquad \textbf{(2.30)}$$

Şekil 2.15'te gösterildiği gibi kaplama prosesinin ilk adımı yüzey temizleme işlemidir. Yüzey temizleme işlemi esnasında kullanılan yağın bünyeden uzaklaştırılması için 90-95 °C sıcaklıkta alkali ile yağ alma işlemi yapılır. Bu işlem, kaplanacak parçanın bir alkali çözeltisine (örn: NaOH) daldırılması ile gerçekleştirilir. Alkali ile yağ alma işleminin ardından parça su ile durulanır. Su ile durulama işlemi özenli bir şekilde yapılmalıdır. Yetersiz durulama banyoya zarar verebilecek alkali tuzlarının fosfatlama banyosuna taşınmasına sebep olur ve kaplamanın yüzeye tam olarak tutunmasını engeller. Mangan fosfat kaplama işlemi 90-95 °C'de 5-20 dk süre ile kaplanacak parçanın çözeltiye daldırılması ile yapılır[18]. Genel olarak kaplama süresi, kaplama esnasında oluşan hidrojen gazı çıkışının tamamlandığı an olarak tanımlanır**.** Kaplama çözeltisi içerisindeki Fe^{2+} iyonu fazlası hidrojen peroksit ilavesi ile giderilebilir. Fe^{2+} iyonunun eksik olduğu durumlarda ise demir hurdası veya çelik talaşı ilavesi yapılır. Kaplama esnasında oluşacak olan serbest asit miktarı kontrol altında tutulmalıdır. Oluşacak asit fazlası, kaplama bünyesinde aşınmaya, kaplamanın yüzeye gevşek tutunmasına, soluk renkte, kaba ve çamurlu bir kaplama yapısının oluşmasına neden olabilir. Kaplama tankı olarak genellikle yaklaşık 6,5 mm kalınlığında düşük karbonlu paslanmaz çelik kullanılır. Bununla birlikte polipropilen astarlı demir de kullanılabilir fakat üzerine düşebilecek ağır parçalardan dolayı oluşabilecek hasarlara dikkat edilmelidir. Isıtma için paslanmaz çelikten yapılmış ısıtma bobinleri tercih edilir17].



Şekil 2.15 : Mangan fosfat kaplama prosesi akım şeması [17].

Sürekli ve hasarsız bir kaplama işlemi için;

- Isı kontrol düzeneği kullanılmalı
- Çözelti seviyesi sabit tutulmalı
- Tanka girip çıkan malzemenin hareketini kontrol altında tutmak için konveyör kullanılmalı
- Kimyasal karışım kimyasal besleme pompalarıyla sabit tutulmalı
- Durulama kalitesi yüksek tutulmalıdır [21].

Fosfatlama çözeltilerine dört temel test uygulanır. Bunlar, toplam asit testi, serbest asit testi, hızlandırıcı testi ve demir içeriği testidir. Toplam asit testi, indikatör olarak fenolftalin kullanılarak 10 ml'lik çözelti numunesinin 0,1N NaOH ile titre edilmesi şeklinde yapılır. Serbest asit testi, indikatör olarak bromfenol mavisi kullanılarak 10 ml'lik numunenin 0,1N NaOH ile titre edilmesi şeklinde yapılır. Toplam asit miktarının serbest asit miktarına oranı en önemli çalışma göstergesidir. İstenirse bu oran değiştirilerek kaplama kalınlığı gerektiği gibi kontrol edilebilir. Mangan fosfat kaplama kalınlığı 20-40 g/m^2 arasında değişmektedir. Kaplamanın kristal boyutu kaba ve çok ince taneli arasında değişebilir. Kristal boyutu kaplamanın aşınmaya karşı dayanıklılığını ve kullanım amacını etkilediği için çok önemlidir. Çok ince kristaller belli bir kalınlıktaki kaplamanın daha az gözenekli olmasını sağlar. Bu, aşındırıcı çevresel etkilerin (korozyon) kaplamanın altındaki metale nüfuz etme olasılığını düşürür. Bundan dolayı bu tip kaplamalar boya için iyi bir ön kaplama

tabakası oluşturur. Büyük kristaller gözenekliliği (poroziteyi) arttırır ve bu nedenle kaplamanın ekstra koruma için kullanılan mum ve yağı veya dayanıklılığı arttırmak için kullanılan kayganlaştırıcıları tutmasına neden olur [20].

2.5 MnO_2 Liçi Hakkındaki Literatür Çalışmaları

Dundua ve Agniashvili, mangan dioksitin elektro kimyasal olarak üretiminde oluşan atık çamurlardaki manganı geri kazanmak amacıyla redüksiyon ajanı olarak $FeSO_4$ kullanmışlardır. Oluşan çözelti, Fe(II) iyonlarının giderilmesi ile saflaştırılmıştır [22].

Haifeng Su ve arkadaşları, düşük mertebeli mangan cevherini sülfürik asitle liç etmişler ve redükleyici olarak da şeker kamışından elde edilen melası kullanmışlardır. Melas, şeker üretiminde ortaya çıkan bir ara üründür. Mangan cevherinin sülfürik asitle liçi işleminde redükleyici olarak kullanılan melas konsantrasyonunun arttıkça mangan liç verimi de artmıştır. Sülfürik asitte çözünmesi zor olan mangan cevherinin, melas gibi bir redükleyici ilavesiyle çözündüğü, liç sıcaklığının ve asit konsantrasyonunun manganın çözünmesinde en önemli faktörler olduğu ileri sürülmüştür [23].

Bir başka sülfürik asitle liç çalışmasında Bafghi ve arkadaşları, demir ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Belirli bir asit konsantrasyonunda demir ilavesinin artması ile manganın çözünme veriminin arttığı, ilk 5–10 dakika içinde yüksek oranda çözünürlüğün gerçekleştiği, daha uzun liç işlemlerinde verimin çok daha fazla artmadığı ifade edilmiştir[24].

Hariprasad ve arkadaşları, mangan cevherinin sülfürik asitle liç işleminde redükleyici katkı olarak testere talaşı [$(C_6H_{10}O_5)n$] kullanmışlardır. Cevherdeki mangan oksidin testere talaşıyla reaksiyonu, reaksiyon denklem (2.31)'de verilmiştir. $(C_6H_{10}O_5)n$, testere talaşının selülozik kısmıdır. Pülp yoğunluğunun artması ile mangan çözünürlüğü azalmış, artan asit konsantrasyonu ile mangan çözünürlüğü önemli derecede arttırmıştır[25].

$$12n\mathrm{MnO_2} + (\mathrm{C_6H_{10}O_5})_n + 12n\mathrm{H_2SO_4} \longrightarrow 12n\mathrm{MnSO_4} + 6n\mathrm{CO_2} + 17n\mathrm{H_2O} \quad \textbf{(2.31)}$$

Acharya ve arkadaşları okzalik asit ve sitrik asit gibi organik asitleri kullanarak gerçekleştirdikleri mangan dioksit redüktif liçi, denklem (2.32)'deki gibidir [12].

$$MnO_2 + 2H^+ + C_2O_4H_2 \longrightarrow Mn^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \quad \textbf{(2.32)}$$

Organik redüktanlarla MnO_2 liçi konusunda yapılmış diğer çalışmalar çizelge 2.16'da verilmiştir.

Chi. R. ve arkadaşlarını, asidik ortamda redüksiyon ajanı olarak Na_2SO_3 kullanarak MnO_2'yi denklem (2.33)'deki gibi indirgemeyi başarmışlardır [13].

$$MnO_2 + Na_2SO3 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O \quad \textbf{(2.33)}$$

Das ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada düşük tenörlü mangan cevherindeki mangan oksitin ferrosülfatla reaksiyonunun üç yolla olduğu ileri sürülmektedir. Bunlardan ilki denklem (2.34)'te verilen nötral ferrosülfat çözeltisi olup, denklem (2.35)'te ferrosülfat çözeltisi ve az miktarda asitle reaksiyonu, denklem (2.36)'da ferrosülfat ve bol miktarda asit ile reaksiyonları verilmiştir [14].

$$MnO_2 + FeSO_4 + 2H_2O \longrightarrow MnSO_4 + Fe(OH)SO_4 + Fe(OH)_3 \quad \textbf{(2.34)}$$

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + 2Fe(OH)SO_4 \quad \textbf{(2.35)}$$

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO4)_3 + 2H_2O \quad \textbf{(2.36)}$$

Çizelge 2.16 Mangan liçi konusunda yapılmış bazı çalışmalar[12,15,16,26,27].

Redüktan	Cevher	Şartlar	Sonuçlar	Referans
Testere talaşı $(C_6H_{10}O_5)n$	Düşük tenörlü Mn cevheri	H_2SO_4 liçi	% 90-95 Mn (%99,6 saf)	Sanigok ve Bayramoğlu, 1988
Sukroz $(C_{12}H_{24}O_{11})$	Pirolusit	50-90 °C, 20 g/L sukroz, 20 g/L H_2SO_4	% 94-95 Mn eldesi	Veglio ve Toro, 1994
Laktoz $(C_{12}H_{22}O_{11})$	Düşük tenörlü Mn cevheri	90 °C, 2 saat, 1,8 M H_2SO_4	% 90-92 Mn eldesi	Ali ve arkadaşları,2002-İsmail ve arkadaşları, 2004
Okzalik asit	Düşük tenörlü Mn cevheri	30,6 g/L okzalik asit, 0,5 M H_2SO_4, 85 °C, 105 dk	% 98,4 Mn eldesi	Sahoo ve arkadaşları, 2001

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, deneylerde kullanılacak olan hammaddelerin tanıtımı, deneylerin yapılışı, kullanılan makina-techizat ve karakterizasyon çalışmaları anlatılacaktır.

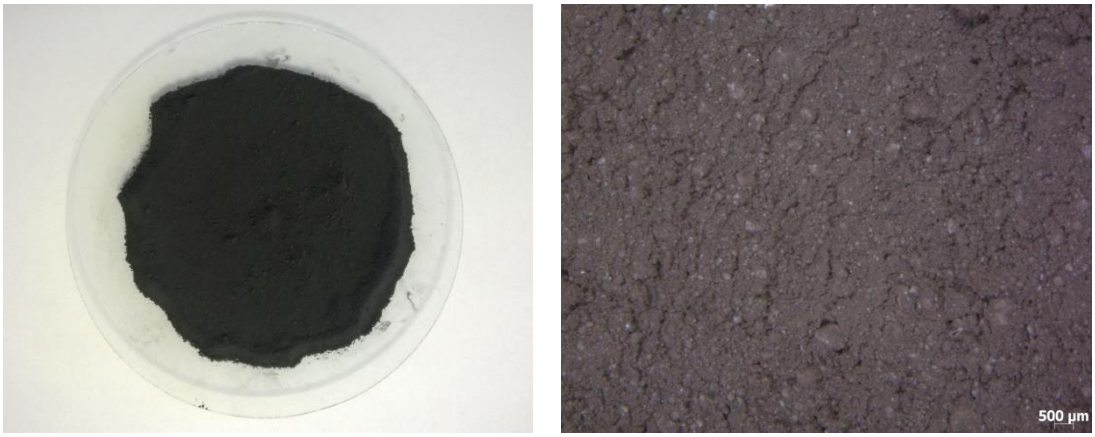
Hidrometalurjik şartlarda 4 değerlikli MnO_2'nin 2 değerliğe redüklenmesi adına yapılmış olan çalışmalar değerlendirililmiş olup farklı asitler ve redüksiyon ajanlarıyla MnO_2'nin liç davranışı incelenmiştir. Bu veriler göz önünde bulundurularak yapılmış olan bir dizi deneysel çalışmanın ardından liç şartları (süre, sıcaklık, karıştırma hızı) optimize edilmiştir.

3.1 Psilomelan Liçi

Deneylerde başlangıç hammaddesi olarak yerli psilomelan cevheri kullanılmıştır. Şekil 3.1'de hammadde olarak kullanılan psilomelan cevherinin fotoğrafı verilmiştir. İlk olarak kullanılan cevher, halkalı öğütücüde 3 dakika süre öğütülerek sülfürik asit liçi ve XRF, XRD karakterizasyon çalışmaları için uygun toz boyutuna getirilmiştir. Şekil 3.2'de öğütülmüş psilomelan cevherinin stereo mikroskop (SM) ve genel fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 3.1 Hammadde olarak kullanılan psilomelan cevherinin genel fotoğrafı.



(a) **(b)**

Şekil 3.2 : Öğütülmüş psilomelan cevheri: (a) genel fotoğraf, (b) SM fotoğrafı.

Deneyler süresince çekilmiş olan SM fotoğraflarında şekil 3.3'te gösterilen Zeiss^{TM} Discovery marka stereo mikroskop cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : Zeiss^{TM} Discovery marka stereo mikroskop cihazı.

Öğütülmüş psilomelan cevherinden örnek numune alınarak XRF analizi yapıldı. XRF analizi İ.T.Ü Maden Fakültesi Jeokimya Araştırmaları Laboratuvarındaki Bruker marka S8 Tiger model dalgaboyu dağılımlı cihaz ile (Şekil 3.4) yapılmıştır.

Psilomelan cevheri içerisindeki Mn dışı elementleri ayırabilmek için kullanılacak olan yöntem sülfürik asit liçidir. MnO_2'nin sülfürik asitte çözünürlüğü olmadığı için bu yöntem oldukça selektiftir. Çizelge 3.1'de verilmiş olan XRF analiz sonuçlarına göre kayda değer miktarda asit tüketecek olan elementlerin tahmini oksitli formları

verilmiş olup, tüketecekleri toplam asit miktarı hesap edilip cevher liçi yapılmıştır. Çizelge 3.2'de ise ppm mertebesindeki elementlerin konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Psilomelan cevherindeki elementlerin konsantrasyonları (%).

Formül	**Konsantrasyon (%)**
SiO_2	4,02
Al_2O_3	1,43
Fe_2O_3	3,87
MgO	1,09
CaO	15,14
Na_2O	0,06
K_2O	0,57
TiO_2	0,12
P_2O_5	0,04
MnO_2	60,23
BaO	3,83
CO_2	7,31
H_2O	
Toplam	97,70

Çizelge 3.2 : Psilomelan cevherindeki elementlerin konsantrasyonları (ppm).

Element	**Konsantrasyon (ppm)**
Cu	2185
W	71
As	1291
Mo	142
S	96
Ni	280
Co	527
Zn	607
V	238
Sr	1718

Liç işlemi öncesi yapılacak asit hesabında çözeltiye geçen ve geçmeyen bileşikler belirlenmiştir ve bunlar arasında çözeltiye geçecek ve asit tüketecek bileşikler belirlenip asit hesabı yapılmıştır. Çözeltiye geçen ve geçmeyen bileşikler sırasıyla çizelge 3.3 ve 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Liç işlemi sırasında çözeltiye geçen bileşikler.

Çözeltiye geçen bileşikler (%)	
Fe_2O_3	3,87
MgO	1,09
Na_2O	0,63
K_2O	
CO_2	7,31
Al_2O_3 (kısmen)	1,43
TiO_2 (kısmen)	0,12

Al_2O_3 ve TiO_2'nin ince taneli kısımları kısmen çözeltiye geçebilir.

Çizelge 3.4 : Liç işlemi sırasında çözeltiye geçmeyen bileşikler.

Çözeltiye geçmeyen bileşikler (%)	
SiO_2	4,02
CaO	15,14
MnO_2	69,15
BaO	3,83



Şekil 3.4 : XRF cihazı.

Öğütülmüş psilomelan cevherinden liç yapılmak üzere 200 g alınacağı varsayılarak liç esnasında asit tüketecek olan bileşikler sırasıysa Fe_2O_3(%3,8), MgO(%1,09), CaO(%15,14), BaO(%3,83) şeklindedir. Liç işleminin % 98 konsantrasyonda sülfürik asit ile yapılması durumunda bu bileşiklerin tüketeceği toplam asit hesaplanacak olursa;

200 g. cevherde

Fe_2O_3'ün tüketeceği asit: Fe_2O_3 (3.1)'deki denklemde verilmiş olan reaksiyona gore asit tüketecektir.

$$Fe_2O_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O \qquad \textbf{(3.1)}$$

Fe_2O_3 miktarı = (3,87/100)×200 = 7,74 g

1 mol Fe_2O_3 = 160 g 1 mol H_2SO_4 = 98 g

Fe_2O_3 molü = (7,74/160) = 0,048 mol 0,048×98 = 4,74 g H_2SO_4

4,74/0.98 = 4,83 g H_2SO_4 tüketeceği asit = 4,83×3 = 14,51 g H_2SO_4

MgO'nun tüketeceği asit: MgO, denklem (3.2)'deki reaksiyona gore asit tüketecektir.

$$MgO + H_2SO_4 \longrightarrow MgSO_4 + H_2O \qquad \textbf{(3.2)}$$

MgO miktarı = (1,06/100)×200 = 2.12 g

1 mol MgO = 42 g MgO molü = (2,12/42) = 0,0504 mol

Tüketeceği asit = 0,0504×98 = 4.94 g H_2SO_4 4.94/0.98 = 5,04 g H_2SO_4

CaO'nun tüketeceği asit: CaO, denklem (3.3)'teki reaksiyona göre asit tüketecektir.

$$CaO + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O \qquad \textbf{(3.3)}$$

CaO miktarı = (15,14/100)×200 = 30.28 g CaO molü = 30,28/58 = 0,522 mol

0.522 x 98 = 51,16 Tüketeceği asit = 51,16/0.98 = 52,2 g H_2SO_4

BaO'nun tüketeceği asit: BaO, denklem (3.4)'teki reaksiyona göre asit tüketecektir.

$$BaO + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O \qquad \textbf{(3.4)}$$

BaO miktarı = (3,83/100)×200 = 7,66 g BaO molü = (7,66/155) = 0,049 mol

0.049 x 98 = 4,84 g tüketeceği asit = 4,84/0,98 = 4,93 g H_2SO_4

Toplam asit = 14,51 + 5,04 + 52,2 + 4,93 = 76,68 g H_2SO_4

Liç işlemi 1 litrelik hacimde ve 0 pH'da yapılacağına gore;

$pH = -log[H^+]$ olduğundan pH = 0 olabilmesi için hidrojen molaritesinin 1 olması gerekir.

% 98'lik sülfürik asitten 1 mol kullanılması demek; 98/0,98 = 100 g asit kullanılması demektir. 1 mol H_2SO_4 2 mol hidrojen içerdiğinden pH = 0 olabilmesi için 50 g/L H_2SO_4 alınması gerekir.

200 g cevherin tüketeceği asit miktarı 76,68 g olarak hesaplandı. Buna gore 1M sülfürik asit çözeltisinde liç edilecek cevher miktarı:

200 g	76,68 g H_2SO_4
x g	50 g/l H_2SO_4

x=130,4 g cevher gereklidir.

Cevher liçi 1 litre hacimde, 60 °C'de, 400 devir/dk karıştırma hızı ve 4 saat süre ile yapılmıştır. Liç sonrası filtrasyon yapılmış olup, SiO_2 bileşiği ve $CaSO_4.2H_2O$ yapısının bir kısmı hafif olduklarından dolayı yoğunluk farkına dayalı olarak tekrarlı yıkama ile ayrılmışlardır. Filtre edilen katı çökeltiye XRF ve XRD analizleri yapılmıştır.

3.2 Mangan Dioksitin Demir(II) Sülfat İle Redüklenmesi

Bu aşamada elimizdeki gang minerallerinden ayırmış olduğumuz ve karakterizasyonu yapılmış MnO_2 ağırlıklı yapının demir(II) sülfat ile olan liç davranışı incelenmiştir. Cevher liçinden elde edilen ara ürün sülfürik asit ortamında doğrudan demir sülfat ile temas ettirilmiştir. Redüksiyon ajanı olarak merck $FeSO_4.7H_2O$ kullanılmış olup, olması gereken reaksiyon ise denklem (3.5)'teki gibidir.

$$\underbrace{2H_2SO_4}_{196\text{ g}} + \underbrace{MnO_2}_{87\text{ g}} + \underbrace{2FeSO_4.7H_2O}_{556\text{ g}} \longrightarrow \underbrace{MnSO_4}_{151\text{ g}} + \underbrace{Fe_2(SO_4)_3}_{400\text{ g}} + \underbrace{16H_2O}_{288} \quad \textbf{(3.5)}$$

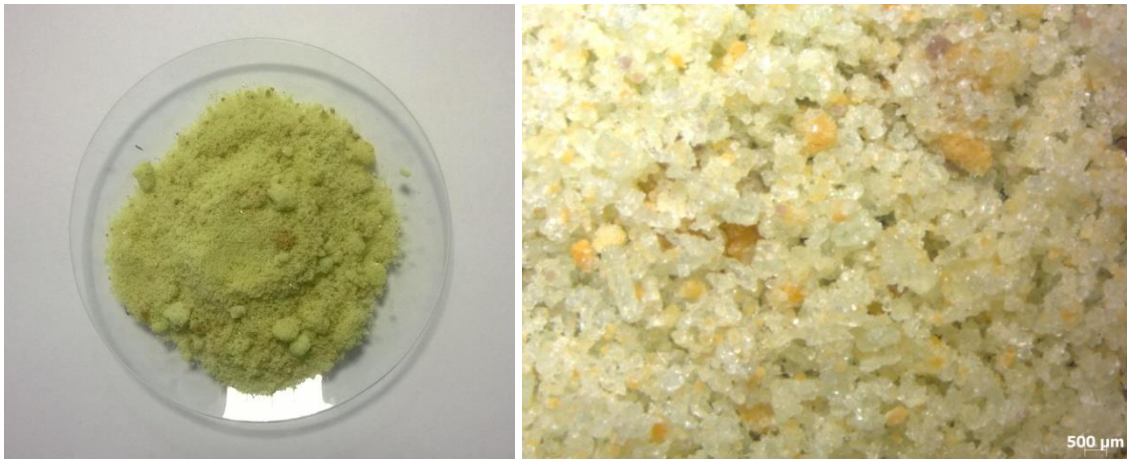
839 g 839 g

Miktarların büyümemesi için desimolar ölçeğinde çalışılmıştır. Bu durumda hazırlanan asit çözeltisinde 19,6 g H_2SO_4 kullanılmıştır. Bu asit miktarında pH = 0 olması için;

49 g H_2SO_4	1000 ml
19,6 H_2SO_4	x ml

X = 400 ml hacimde çalışılacaktır.

400 ml hacimde hazırlanan 1M sülfürik asit çözeltisi manyetik ısıtıcı ve karıştırıcıda 60 °C'ye ısıtıldıktan sonra sırayla $FeSO_4.7H_2O$ ve MnO_2 (Şekil 3.5) ilave edilmiştir. 300 devir/dk karıştırma hızı ile 4 saat liç yapılmıştır. Liç sonrası çözelti dinlendirilerek çözünmeyen partiküllerin çökmesi tamamlandıktan sonra berrak çözeltiden bir miktar alınıp analitik süzme yapılmıştır. Süzülen çözeltiden 5 ml numune alınıp 100 ml'ye seyreltilerek AAS analizi yapılmıştır.

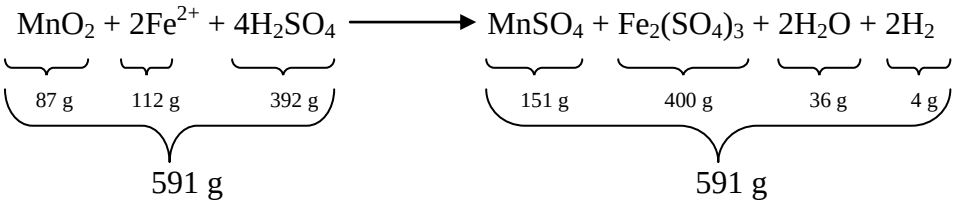


(a) **(b)**

Şekil 3.5 : $FeSO_4.7H_2O$ bileşiğinin fotoğrafları: (a) genel fotoğraf (b) SM fotoğrafı.

3.3 MnO_2'nin Fe Tozu ile Redüklenmesi

Bu işlem 2 değerlikli demir tozunun 3 değerliğe yükseltgenmesi ile oluşturacağı her 1 mol $Fe_2(SO_4)_3$ başına 2 mol H_2 gazı serbest kalması ve bu serbest hidrojenin mangan dioksiti redüklemesi esasına dayanmaktadır. Olması beklenen reaksiyon denklem (3.6)'daki gibidir.



Miktarların büyümemesi için 1/20 mol oranında çalışılmıştır. Bu durumdaki asit miktarı: 392/20 = 19.6 g'dır. 1M H_2SO_4 çözeltisi için çalışılacak hacim ise;

49 g H_2SO_4 1000 ml

19,6 g H_2SO_4 x ml

x = 400 ml hacimde çalışılacaktır.

Bu durumda reaksiyona girecek MnO_2 miktarı: 87/20 = 4,35 g, Fe^{2+} miktarı:

112/20 = 5,6 g'dır.

19,6 g H_2SO_4 400 ml'ye tamamlanarak 800 ml'lik bir beher içerisinde 60°C'ye ısıtılmıştır. Isıtma işlemi tamamlanıp sıcaklık sabitlendikten sonra karıştırma ile ilk olarak Fe^{2+} tozları çözeltiye $Fe_2(SO_4)_3$ oluşturulmak üzere eklenip hemen ardından MnO_2 tozları çözelti ve demir ile temas oranının daha yüksek olması bakımından daha yavaş bir şekilde ilave edilerek 2 saat süre ile liç yapılmıştır. Liç esnasında 4 değerlikten 2 değerliğe redüklenmiş olan MnO_2'nin geri olarak 4 değerliğe oksitlenmemesi bakımından vorteks olmaksızın (düşük karıştırma hızı, 300 devir/dk) oksijenle minimum temas edecek şekilde karıştırma uygulanmıştır. 2 saat liç sonunda çözelti dinlendirilerek çözünmeyen partiküllerin çökmesi sağlanıp berrak çözeltiden bir miktar alınarak analitik süzme yapılmıştır. Süzülen partikülsüz çözeltiden 10 ml numune alınarak 100 ml'ye seyreltilip AAS analizi yapılmıştır. Şekil 3.6'da liç sonrası elde edilen $MnSO_4$ çözeltisi gösterilmektedir. $MnSO_4$ çözeltisi renk itibariyle uçuk pembedir. Çözünen demir çözeltiye çay rengini vermektedir.

Kalan çözeltide çözünmüş olan demir sülfat ve mangan sülfat yapılarının birbirlerinden ayrılması için literatürde verilmiş olan eH-pH diyagramlarından yararlanılmıştır. Demir ve manganın hidroksitleşme pH'larında selektivite tespit edilmiş olup Fe, pH = 3,5'ten itibaren $Fe(OH)_3$, Mn, pH = 8,2'den itibaren $Mn(OH)_2$ olarak çökmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda NH_4OH ilavesi ile pH=6 civarına getirilmiştir. Demir hidroksit olarak çöktürüldükten sonra filtrasyon işlemi yapılmış

olup tam verim sağlanamamıştır. Bunun sebebi demir hidroksit yapısının çok ince taneli oluşu ve zor filtre edilmesidir.



Şekil 3.6 : Liç sonunda elde edilen $Fe_2(SO_4)_3$ içerikli $MnSO_4$ çözeltisi.

Anlık ölçümlerde pH kağıdı, son ölçümlerde orion marka pH metre kullanılmıştır. Şekil 3.7'de kullanılan pH metre gösterilmiştir.



Şekil 3.7 : pH metre.

3.4 Nişasta $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile MnO_2 Redüksiyonu

Nişasta, suda çözünmeyen kompleks bir karbonhidrattır. Yapısal olarak birbirine bağlı lineer polimer sütunlardan oluşur [16]. Nişasta ile yapılan deney sülfürik asit ortamında yapılmıştır. Amaç, nişastanın parçalanması ile oluşan küçük C-H gruplarının MnO_2 yapısındaki oksijeni bağlayıp CO_2 verecek şekilde gaz habbesi formunda sıvı ortamı terketmesi ve manganın 2 değerliğe indirgenerek sülfürik asit ortamında çözünür hale getirilmesidir. Olması beklenen reaksiyon ise denklem (3.7)'de verilmiştir.

$$12n\mathrm{MnO_2} + (\mathrm{C_6H_{10}O_5})_n + 12n\mathrm{H_2SO_4} \longrightarrow 12n\mathrm{MnSO_4} + 6n\mathrm{CO_2} + 17n\mathrm{H_2O} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Bir nişasta molekülüne ait '*n*', belirli bir değer taşımamaktadır. Taşımadığından dolayı diğer değişkenler de aynı *n* oranında reaksiyona katılacaklardır. Liç reaksiyonu *n=1* varsayılarak başlatılmıştır. Reaksiyon şartları düşük karıştırma hızı (300 devir/dk), 90°C sıcaklık ve 4 saat süre olarak belirlenmiştir. Reaksiyon, 6 g MnO_2, 6 g nişasta, 200 ml hacimde 1,9M H_2SO_4 ile yapılmıştır. Şekil 3.8'de MnO_2'nin nişasta ile liç anı gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : MnO_2'nin nişasta ile liçi.

4 saat süren liç sonunda çözelti dinlendirilip berraklaşmış çözeltiden bir miktar alınıp analitik süzme yapılmıştır. Süzülen partikülsüz çözeltiden numune alınıp 1/25 ml oranında seyreltilerek AAS analizi yapılmıştır. Dipteki çözünmeyen kısım analitik süzme ile sıvı kısımdan ayrılarak etüve alındı. Daha sonra kurumuş olan numune tartıldı. Çözünmeyen kısmın Mn içeriğini tayin etmek için 600 g/L HCl çözeltisinden 50 ml alınarak çözümlendirme yapıldı. Şekil 3.9'da filtre kekinin HCl'de çözümlendirilme anı gösterilmektedir.



Şekil 3.9 : Filtre kekinin HCl'de çözümlendirilmesi.

Filtre kekinin HCl'de çözümlendirilmesi tamamlandığında kek içeriğinde mangan olup olmadığı çözeltinin vermiş olduğu renkten tayin edilmiştir.

3.5 Glikoz ($C_6H_{12}O_6$) ile MnO_2 Redüksiyonu

Bu aşamada yapılan deneylerin amacı, nişasta ile yapılan çalışmaya benzer olarak sülfürik asit ortamında glikozun parçalanması sonucu ortaya çıkan küçük C-H gruplarının mangan dioksiti 4 değerlikten 2 değerliğe indirgeyip manganı sıvı ortamda çözünür hale getirmektir[14,15]. Bu aşamada 4 adet deney yapılmıştır. Bu 4 adet deneyde değiştirilen parametreler, glikoz ve sülfürik asit miktarları olup diğer parametreler (süre, sıcaklık, karıştırma hızı, hacim, MnO_2 miktarı) sabit tutulmuştur. Reaksiyonlar, 500 ml hacimde 4 saat süre ile 90 °C sıcaklıkta 300 devir/dk karıştırma hızı ve 22,19 g MnO_2 kullanılarak yapılacaktır. Oluşması öngörülen yapı mangan sülfat çözeltisidir. Gerçekleşmesi beklenen reaksiyon denklem (3.8)'de verilmiştir.

$$C_6H_{12}O_6 + 12MnO_2 + 12H_2SO_4 \longrightarrow 12MnSO_4 + 6CO_2 + 18H_2O \qquad \textbf{(3.8)}$$

1. Deney, pH=0 olacak şekilde 500 ml hacimde 1M H_2SO_4 çözeltisinde 90°C sıcaklıkta 4 saat süre ile yapılacaktır. Bu durumda eklenecek olan asit:

Teorik asit, lt'de 49 g, 500 ml'de 24,5 g'dır.

% 98'lik H_2SO_4 kullanıldığına göre kullanılacak asit miktarı:

lt'de 50 g, 500 ml'de 25 g olarak hesaplanmıştır.

25 g asit miktarına göre reaksiyona girecek olan diğer katıların miktarları stokiyometrik olarak sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$C_6H_{12}O_6$ = 3,826 g $12MnO_2$ = 22,193 g

25 g/500 ml (1M) H_2SO_4 çözeltisi 90°C'ye ısıtıldıktan sonra reaksiyona girecek olan tozlar saat camı üzerinde harmanlanıp çözeltiye eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Liç işlemi, vortex olmaksızın düşük karıştırma hızı (300 devir/dk) ile yapılmıştır. Şekil 3.10'da mangan dioksitin sülfürik asit ortamında glikoz ile liçinin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3.10 : Mangan dioksitin sülfürik asit ortamında glikoz ile liçi.

4 saat süre sonunda sistem kapatılıp çözelti dinlendirilmeye alınmıştır. Dinlenmiş berrak çözeltiden bir miktar alınarak analitik süzme yapılmıştır. Süzülen partikülsüz çözeltiden numune alınarak 10/500 ml oranında seyreltilip AAS analizi yapılmıştır.

2. Deney, asit miktarı ve diğer parametreler değiştirilmeksizin 2 misli oranda (7,652 g) glikoz kullanılarak başlatılmıştır. 4 saat süre sonunda aynı şekilde sistem kapatılıp çözelti dinlendirilip çözünmeyen katı kısım tamamıyla dibe çöktükten sonra berrak çözeltiye analitik süzme yapılıp süzüntüden numune alınarak 10/500 ml oranında seyreltilip AAS analizi yapılmıştır.

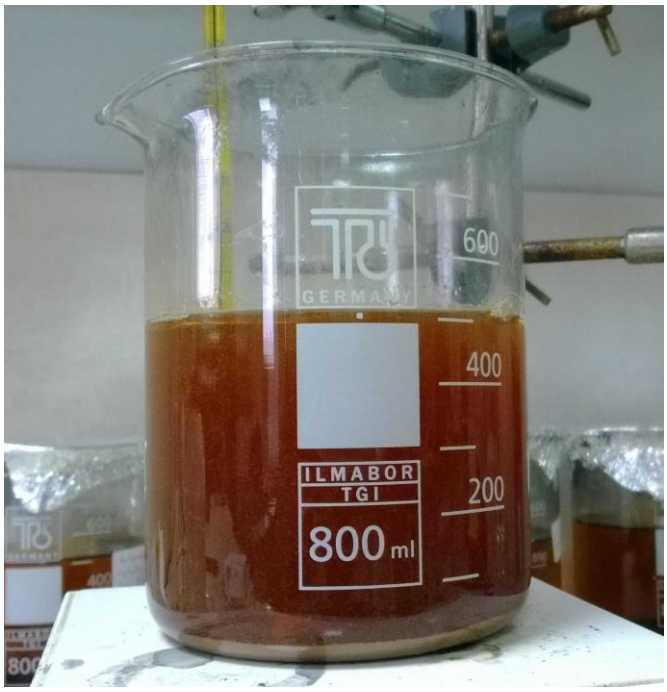
3. Deney %20 H_2SO_4 (30 g/500 ml) fazlası ve 3 misli glikoz ile aynı prosedür izlenerek gerçekleştirilmiş olup çözelti kısmından numune alınarak 10/500 ml oranında seyreltilip AAS analizi yapılmıştır.

4. Deney, kullanılan MnO_2 ile eşit gramajda (22,19 g) glikoz ve 1,9 M H_2SO_4 (47,5 g/500 ml) ile başlatılmış olup aynı prosedürde devam ettirilmiştir. Şekil (3.11)'de görüldüğü üzere 3 saat süre sonunda çözelti renginde kırmızımsıya doğru önemli bir değişim gözlemlenmiş olup çözünmeyen partiküllerin çözünmesi için reaksiyon aynı şartlar altında 2 saat süre daha devam ettirilmiştir. Yapılan 4 adet deneyin parametreleri çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Glikoz ile yapılan deneylerin parametreleri.

Liç işlemi	**Deney 1**	**Deney 2**	**Deney 3**	**Deney 4**
90 °C sıcaklık	22,19 g MnO_2	22,19 g MnO_2	22,19 g MnO_2	22,19 g MnO_2
300 devir/dk karıştırma hızı	3,826 g glikoz	7,652 g glikoz	11,508 g glikoz	22,19 g glikoz
4 saat süre	25 g/500 ml H_2SO_4	25 g/500 ml H_2SO_4	30 g/500 ml H_2SO_4	47,5 g/500 ml H_2SO_4

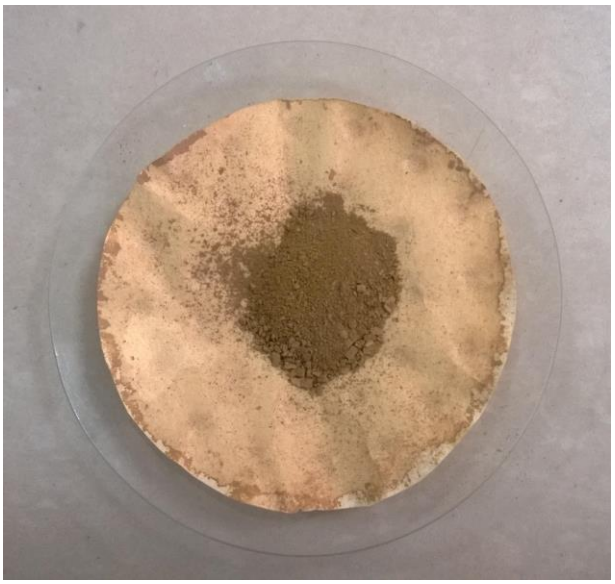
Toplam 6 saat süre sonunda çözelti renginin tekrar eski koyu rengine doğru değiştiği görüldüğü için 2 değerliğe indirgenmiş manganın tekrardan 4 değerliğe yükseltgeniyor olabileceğinden şüphe edilip sistem kapatılmıştır. Reaksiyon sonunda çözelti dinlendirilmeksizin nuçe ile vakum altında süzülüp berrak çözeltiden numune alınarak 10/500 ml oranında seyreltilip AAS analizi, çözünmemiş olan ve glikoz içerikli olduğu düşünülen az bir miktar katı kısım ise filtre keki olarak yıkanıp FTIR analizi yapılmıştır.



Şekil 3.11 : 4. Deney esnasında çözeltideki renk değişimi.

Şekil 3.12'de elde edilen filtre keki, Şekil 3.13'te filtre keki analizinde kullanılan FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) cihazının foğrafları verilmiştir.

Nuçe ile vakum altında süzülerek elde edilmiş $MnSO_4$ olduğu düşünülen berrak çözelti içerisinde 1 gün sonra tekrar olarak az bir miktar katının çöktüğü gözlemlenmiş olup, filtrasyon ile çöken kısmın ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen bu 2 ayrı filtre keki sırasıyla 'reaksiyonda çözünmeyen kısım' ve '24 saat sonra çöken kısım' olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.12 : 4. Deney sonucunda elde edilen filtre keki.



Şekil 3.13 : FTIR cihazı.

3.6 $MnSO_4$ Çözeltisinden $MnCO_3$ Üretimi

Bu aşamada glikoz ile MnO_2 redüksiyonu başlığı altında yapılan sülfürik asit liçi sonucu elde edilen saf $MnSO_4$ çözeltisine Na_2CO_3 (soda) eklenerek saf $MnCO_3$ çöktürülmesi amaçlanmıştır. Öngörülen reaksiyon bir yer değiştirme reaksiyonu olup, denklem (3.9)'daki gibidir.

$$MnSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow MnCO_3 + Na_2SO_4 \qquad \textbf{(3.9)}$$

$MnSO_4$ çözeltisine eklenecek olan sodyum karbonat miktarı AAS sonuçları doğrultusunda reaksiyonda çözünen mangan miktarına bağlı olarak hesaplanan $MnSO_4$ miktarına stokiyometrik olarak denk olacak şekilde hesaplanmıştır. Ancak reaksiyonu gerçekleştirecek Na_2CO_3 miktarı ile beraber çözelti içerisinde bulunan serbest asiti nötralize edecek Na_2CO_3'ün de hesaplanarak bu miktara ilave edilmesi gerekmektedir. Bu durumda $MnCO_3$'ün çökme pH'sinin bilinmesi oldukça önemlidir. Literatür bölümünde Şekil 2.4'de verildiği üzere $MnCO_3$, 6'ya yakın bir pH'dan itibaren çökmeye başlamaktadır. Elde edilen mangan sülfat çözeltisi miktarı ve çözelti içerisindeki serbest asit miktarları ve buna göre ne kadar Na_2CO_3 gerektiği deneysel sonuçlar ve tartışma kısmında hesaplanmıştır.

Reaksiyon, oda sıcaklığında 400 devir/dk karıştırma hızında yapılmış olup reaksiyon anı Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14 : Mangan sülfatın sodyum karbonat ile reaksiyonu.

Sodyum karbonat ilavesinden sonra asidik çözelti nötralize edilerek pH=6 civarında ölçülmüştür. Bu noktadan itibaren çözelti içerisindeki manganı karbonat olarak çöktürmek için yani denklem (3.9)'da verilen reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan Na_2CO_3 miktarı 26,67 g hesap edilmiş olup, çözelti 60 °C'ye ısıtılıp 4 saat süre ile düşük karıştırma hızında yer değiştirme reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon başlatıldıktan 1 saat kadar sonraki zaman diliminde pH=6,5 civarında sabit kaldı. 4. saatin sonuna doğru mangan karbonatın tam çökmesini sağlamak için pH'i 7'ye getirmek amacıyla çözeltiye ekstra 10 g Na_2CO_3 daha ilave edildi. 4. saatin sonunda sistem kapatılıp $MnCO_3$'ün çökmesi beklendi.

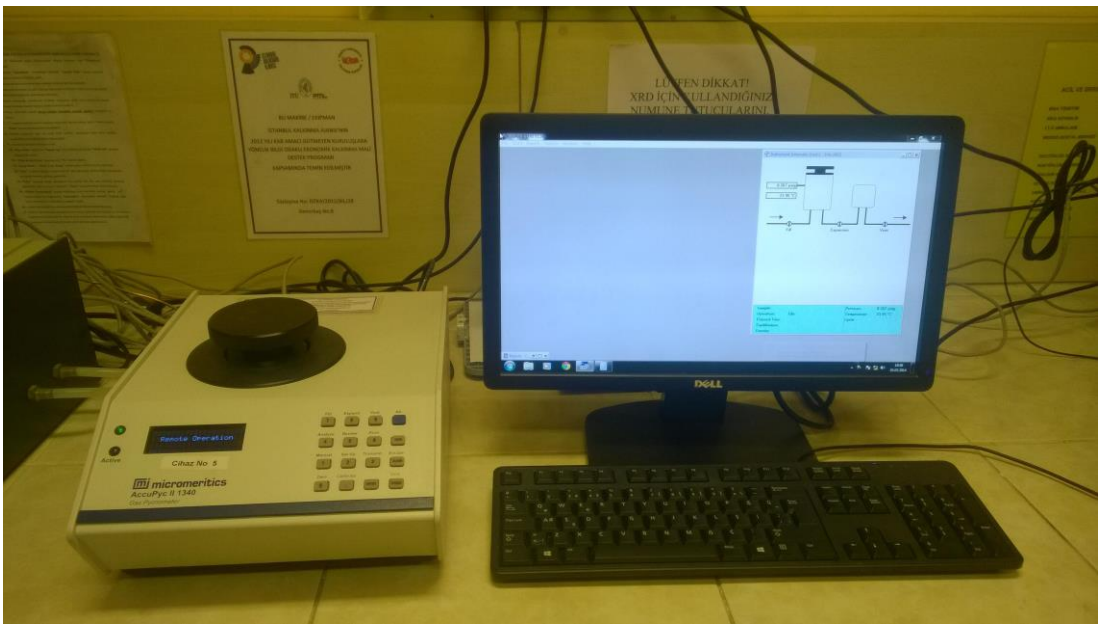
Çökme işlemi gerçekleştikten sonra katı ve sıvı kısmın birbirinden ayrılması için Şekil 3.15'te gösterildiği gibi nuçe ile vakum altında süzme yapıldı.

Filtrasyon işlemi sonucu elde edilen çözeltinin Na_2SO_4 içerikli olduğu düşünülmektedir. Bu çözeltiden numune alınarak 10/500 ml oranında seyreltilip AAS analizi yapılmıştır.



Şekil 3.15 : Nuçe ile vakum altında filtrasyon işlemi.

Elde edilmiş olan $MnCO_3$ ve elimizde bulunan ithal mangan karbonatın yoğunluk değerleri, karşılaştırılmak amacı ile Şekil 3.16'da gösterilen Micromeritics marka gaz piknometresi ile yoğunlukları ölçülmüştür.



Şekil 3.16 : Yoğunluk ölçümünde kullanılan gaz piknometresi.

3.7 Mangan Fosfat Üretimi

Bu aşamanın amacı, bir önceki deneyde saf olarak edilmiş olan mangan karbonatın, fosforik asit ve kaplama hızına etki edecek bir takım hızlandırıcılar ile oda sıcaklığında reaksiyona sokularak bir mangan fosfat kaplama çözeltisi elde edilmesidir. Çözelti içerisindeki tüm bileşenler iyonize haldedir. Mangan fosfat çözeltisinin ağırlıkça bileşenleri çizelge 3,6'da verilmiştir.

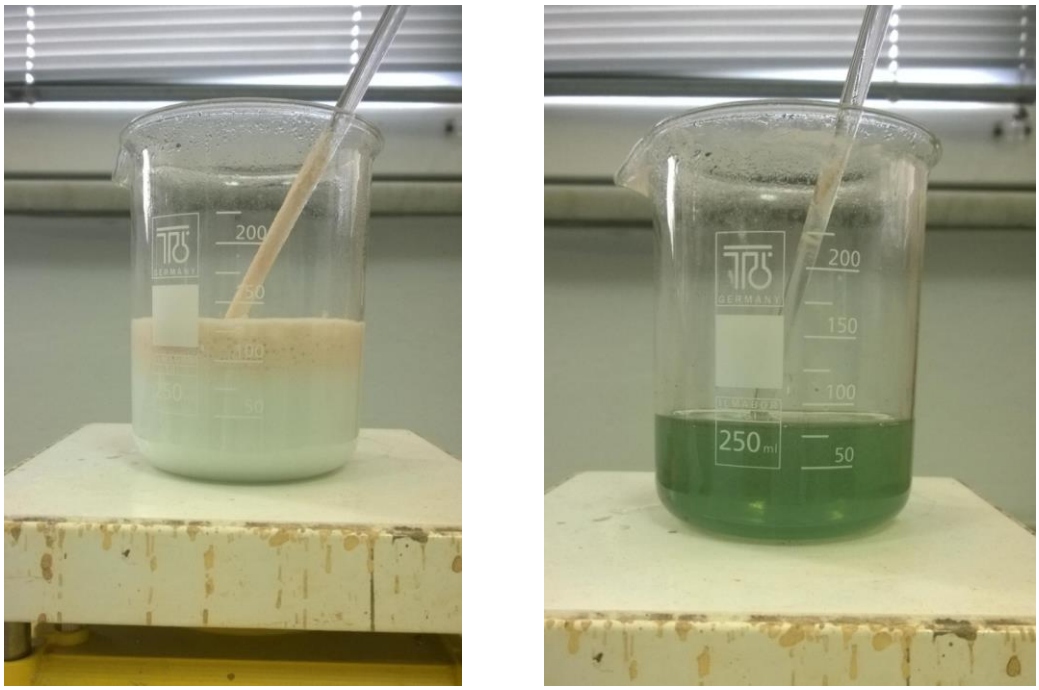
Çizelge 3.6 : Üretilen mangan fosfat kaplama çözeltisinin ağırlıkça bileşimi.

Bileşen	**Ağırlık (g/100 g)**
$Ni(NO_3)_2$	2
HNO_3	18
H_3PO_4	40
$MnCO_3$	12
H_2O	28

Denklem (3.10)'da mangan fosfatın teorik olarak oluşum reaksiyonu verilmiştir.

$$3MnCO_3 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Mn_3(PO_4)_2 + 3CO_2 + 3H_2O \qquad \textbf{(3.10)}$$

Reaksiyon, oda sıcaklığında 400 devir/dk karıştırma hızı ile yapılmıştır. İlk olarak Fosforik asit ve nitrik asit 28 ml suya eklenerek çözelti hazırlanmış olup ardından nikel nitrat ve mangan karbonat katıları harmanlanıp çözeltiye eklenmiştir. Reaksiyon 10 dk'da CO_2 gazının çıkışının sona ermesi ile tamamlanmıştır. Üretilen mangan fosfat ve ticari olarak fosfat kaplamada kullanılan mangan fosfat çözeltilerinden çözünen mangan ve nikel elementlerinin tayini amacıyla ayrı ayrı numune alınıp 1/50 ml oranında seyreltilerek AAS analizi yapılıp sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 3.17'de reaksiyon sırasındaki karışımın ve reaksiyon tamamlandıktan sonraki karışımın görüntüleri verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 3.17 : Üretilen mangan fosfat çözeltisi: (a) reaksiyon sırasındaki karışım, (b) reaksiyon sonrasındaki karışım.

3.8 Mangan Fosfat Kaplama

Bu aşamada yapılan deneyin amacı, üretilmiş olan mangan fosfat çözeltisi ile 2 adet çelik numunenin daldırma yöntemi ile kaplanmasıdır. Kaplama işlemi 5-20 dk arasında 90-95 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.7'de mangan fosfat kaplama koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.7 : Mangan fosfat kaplama koşulları.

Kaplama koşulları	
Sıcaklık	90-95 °C
Süre	5-20 dk
Toplam asit (%)	50-60
Serbest asit (%)	12-14

İlk olarak çelik numunelere zımparalama ve parlatma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem esnasında kullanılan yağın bünyeden uzaklaştırılması için çelik numuneler, alkali ile yağ alma işlemine tabi tutulmuştur. Alkali ile yağ alma işlemi yüzeyi temizlenmiş parçaların sıcak NaOH çözeltisine daldırılması ile yapılmıştır. Bu işlemlerin görüntüleri Şekil 3.18'de sırasıyla verilmiştir.





(a) **(b)**

Şekil 3.18 : Yüzey temizleme ve alkali ile yağ alma işlemleri: (a) yüzey temizleme, (b) alkali ile yağ alma.

Alkali ile yağ alma işleminin ardından kaplama banyosuna alkali karışmaması için parçalar sıcak su ile özenle durulanmıştır. Ardından kaplama banyosu 95 °C'ye ısıtılmıştır. Şekil 3.19'da çelik numunelerin kaplama esnasındaki görüntüleri verilmiştir.

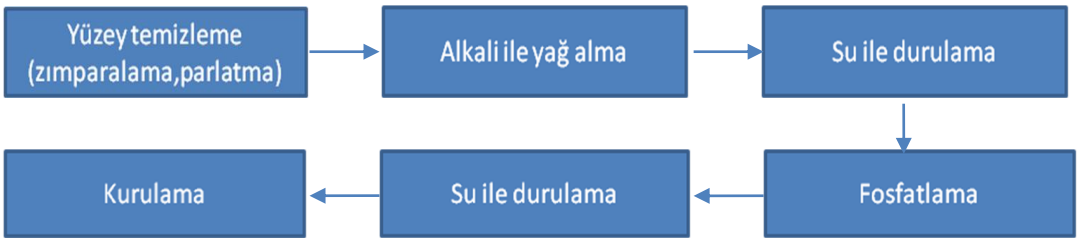




(a) **(b)**

Şekil 3.19 : Çelik numunelerin kaplama esnasındaki görüntüleri: (a) kaplama başlangıcı, (b) kaplama bitimi.

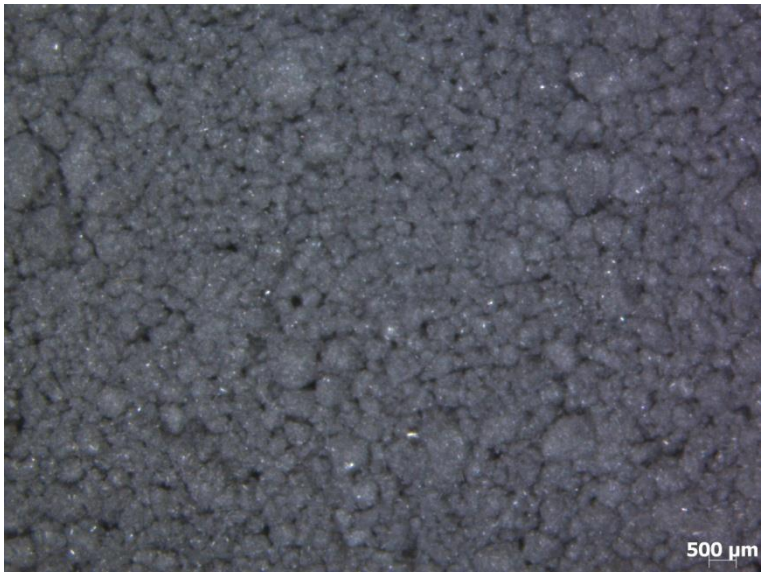
Mangan fosfat kaplama çözeltisi, kaplamayı hızlandırma amaçlı ilave edilen nikelin verdiği yeşil renktedir. Kaplama bitimine doğru metal yüzeyinden serbest kalan demirin demir fosfat asiti ($FeHPO_4$) şeklinde çözeltiye geçtiği ve rengini koyulaştırdığı şekil 3.19'dan anlaşılmaktadır. Üretilen mangan fosfat ile kaplanan parçaların SM fotoğrafları çekilmiştir. Mangan fosfat kaplama proses akım şeması şekil 3.20'deki gibidir.



Şekil 3.20 : Mangan fosfat kaplama proses adımları.

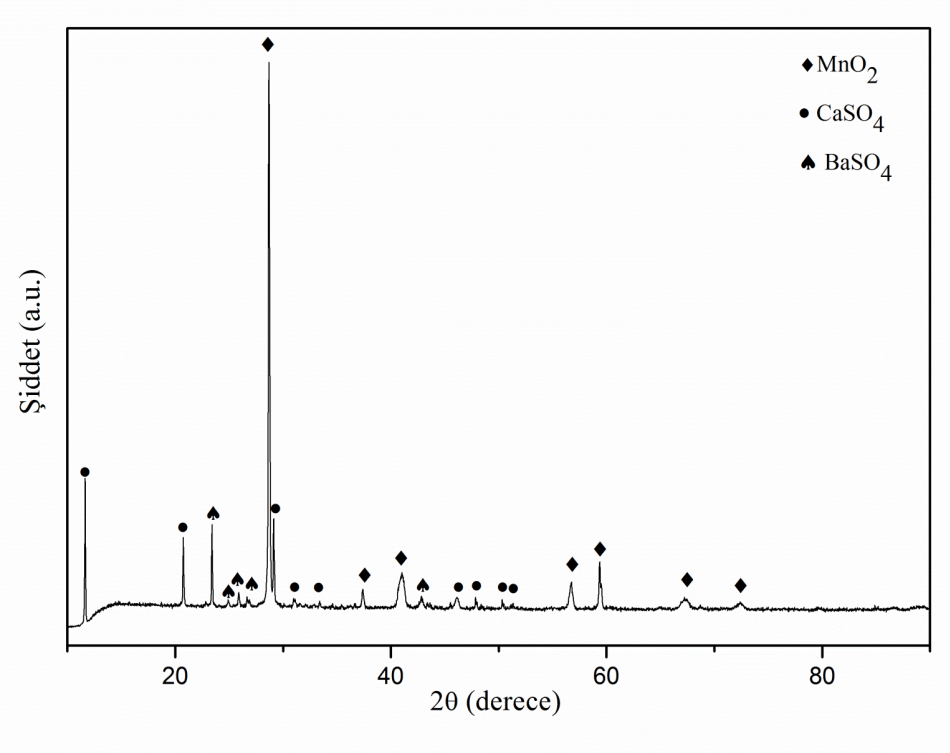
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneylerin ilk aşaması olan saf MnO_2 eldesi amacıyla yapılan psilomelan cevherinin sülfürik asit ile liçinin ardından gang minerallerinden fiziksel olarak ayrılması sonucu elde edilen MnO_2 ağırlıklı ara ürünün SM fotoğrafı şekil 4.1'de verilmiştir. Bu yapıda MnO_2'nin yanı sıra cevherden gelen ve çözeltiye geçmemiş bir kısım $CaSO_4.2H_2O$ ve $BaSO_4$ bileşikleri bulunmaktadır. Yapıda gypsum olduğu, SM fotoğrafındaki beyaz tanelerden anlaşılmaktadır. SM fotoğrafından anlaşılacağı üzere, MnO_2 tozu, farklı boyutlarda aglomereler halinde bulunmaktadır. Yapıdaki bu aglomerelerin dağıtılması için toza öğütme işlemi yapılmış ve elekten geçirilmiştir. Böylece homojen boyut dağılımına sahip bir ara ürün elde edilmiştir.



Şekil 4.1 : Cevher liçi sonrası elde edilen ara ürün tozlarının SM fotoğrafı.

Şekil 4.2'de cevher liçi sonrası elde edilen ara ürünün XRD paternleri verilmiştir. XRD paternlerinde sadece MnO_2, $CaSO_4$ ve $BaSO_4$ pikleri görülmektedir. Çizelge 4.1'de ise XRF sonuçları verilmiştir. Elde edilen paternlerden MnO_2'nin bir sonraki adım olan sülfürik asit liçi ile $MnSO_4$ eldesi için uygun olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.2 : Cevher liçi sonrası elde edilen ara ürünün XRD paternleri.

Çizelge 4.1 : Elde edilen ara ürünün XRF sonuçları.

Bileşen	**Konsantrasyon (%)**
$CaSO_4.2H_2O$	38,25
$BaSO_4$	4,85
MnO_2	56,89

Cevherden elde edilmiş olan ara ürünün denklem (3.5)'te verilen reaksiyona göre $FeSO_4.7H_2O$ ile sülfürik asit ortamında 400 ml hacimde 60°C'de 4 saat liç edilmesinin ardından ne kadar Mn'nin çözeltiye geçtiğini anlamak adına çözeltiden numune alınıp 5/100 ml oranında seyreltilip yapılan AAS analizi sonucu 297,5 ppm'dir. Buna göre çözünen mangan miktarının ve % verimin tayini:

297,5×20 = 5950 *ppm* (seyreltme olmaksızın oran) bu oranın 1/1000'i lt'de çözünen manganı vermektedir.

Buna göre lt'de çözünen mangan miktarı = 5950/1000 = 5,95 g

400 ml hacimde çalışıldığına göre çözünen mangan miktarı=(5,95/1000)×400=2,38 g

Reaksiyona giren MnO_2 miktarı 8,7 g olduğuna göre bunun 5,5 g'ı Mn'dir. Bu durumda reaksiyon verimi:

$$\%verim = \frac{2.38}{5.5} \times 100 = 43.27$$

olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda redüksiyon ajanı olarak stokiyometrik oranda kullanılan $FeSO_4.7H_2O$'nun $Fe_2(SO_4)_3$ yapısına yükseltgenmesi sonucu redüklediği MnO_2 miktarının yeterli olmadığı sonucuna varılarak doğrudan Fe tozu ile redüksiyon yöntemine gidilmiştir.

Fe tozu ile yapılan MnO_2 liçi, denklem (3.6)'da verilen reaksiyona göre stokiyometrik oranda yapılmıştır. 2 saat süren liç işleminin ilk 1. saatinde eklenen mangan dioksitin $MnSO_4$, Fe tozunun ise $Fe_2(SO_4)_3$ yapılarına dönüşerek hızla çözeltiye geçtikleri gözlemlenmiştir. Reaksiyon sonrasında çözeltinin dinlendirilmesi sonucunda çözünmeyen miktarın önceki reaksiyonlara nazaran daha az olduğu gözle görülür bir şekilde dibe çöken katı miktarından anlaşılmıştır. Çözeltiden 10/100 ml oranında seyreltilmiş olarak alınan numunenin AAS sonuçları çizelge 4.2'deki gibidir.

Çizelge 4.2 : Fe tozu ile yapılan MnO_2 redüksiyonunun AAS analizisonuçları.

Element	Oran (ppm)
Mn	440,5
Fe	907,5

Bu sonuçlara göre çözünen mangan ve demir oranları hesaplanacak olursa;

Seyreltilmemiş Mn oranı = 440,5×10 = 4405 *ppm*

Litrede çözünen Mn miktarı = 4405/1000 = 4,405 g

400 ml'de çözünen Mn miktarı = (4,405/1000)×400 = 1,762 g

Reaksiyona giren 4,35 g MnO_2'deki Mn miktarı 2,75 g olduğuna göre Mn çözünme yüzdesi:

$$\%verim = \frac{1.762}{2.75} \times 100 = 64.07$$

Seyreltilmemiş Fe oranı = 907,5×10 = 9075 *ppm*

Litrede çözünen Fe miktarı = 9075/1000 = 9,075 g

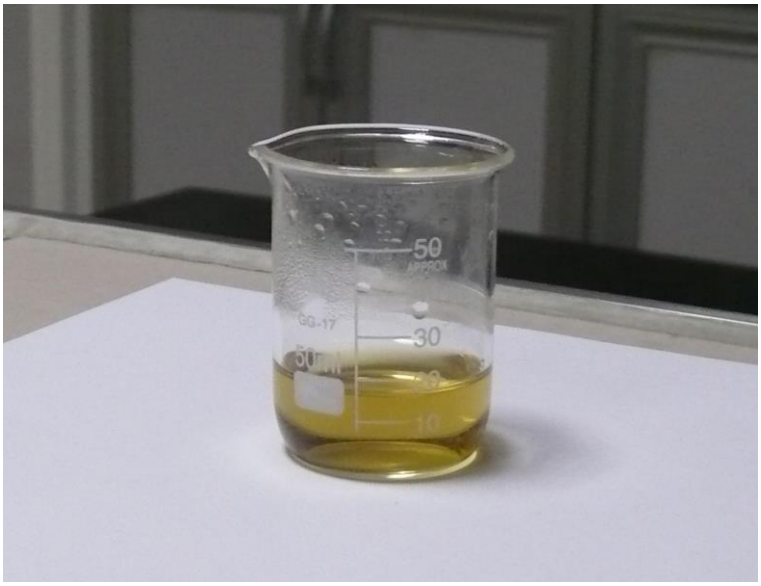
400 ml'de çözünen Fe miktarı = (9,075/1000)×400 = 3,63 g

Reaksiyona giren Fe miktarı 5.6 g olduğuna göre Fe'nin çözünme yüzdesi

$$\%Fe = \frac{3.63}{5.6} \times 100 = 64.82$$

Bu sonuçlara göre Fe tozu ile yapılan redüksiyon işleminde çözeltiye geçen mangan oranının önceki deneylere göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Hesaplamalara göre Fe ile Mn hemen hemen aynı oranlarda çözünmüşlerdir.

Organiklerle yapılmış olan sülfürik asit liçi deneylerinden ilki olan nişasta liçinin kurutulmuş filtre keki ağırlığı 0,224 g olarak tartılmıştır. Filtre keki 600 g/l HCl çözeltisinden 50 ml alınarak çözümlendirildi ve yeşilimsi renk verdiği gözlemlendi.



Şekil 4.3 : Mangan içerikli filtre kekinin HCl'de çözülmüş hali.

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere çözünmenin tamamlandığı ve çözeltinin yeşilimsi renginden dolayı filtre keki içerisinde mangan olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çözeltiye analitik süzme yapıldığında elde edilmiş olan filtre keki ağırlığı ise 0,056 g olarak tartılmıştır. Buna göre nişasta ile yapılmış olan liçte çözünmeyen mangan miktarı aşağıdaki gibidir:

$$0{,}224 - 0.056 = 0.168\ g$$

Reaksiyona, 6 g MnO_2 ve 6 g nişasta olmak üzere 12 g katı girmiştir. Buna göre kek analizi yapılmadan önceki reaksiyon verimi:

$$\%verim = \frac{12 - 0.224}{12} \times 100 = 98{,}13$$

Analizden sonraki reaksiyon verimi yani gerçek verim:

$$\%verim = \frac{12 - 0{,}168}{12} \times 100 = 98{,}6$$

Çözeltiden alınan 1/25 ml oranında seyreltilmiş olan numunenin AAS analizi sonucu ise 742 ppm oranında çıkmıştır. Buradan yola çıkarak hesaplanması gereken çözünen mangan miktarı ve reaksiyon verimi aşağıdaki gibidir:

Seyreltilmemiş Mn oranı $= 742 \times 25 = 18550\ ppm$

Litrede çözünen Mn miktarı $= 18550 \div 1000 = 18{,}55\ g$

200 ml'de çözünen Mn miktarı $= 18{,}55 \div 5 = 3{,}71\ g$

Reaksiyona giren Mn miktarı 3,79 g olduğuna göre Mn çözünme yüzdesi:

$$\%verim = \frac{3{,}71}{3{,}79} \times 100 = 97{,}8$$

Filtre kekindeki mangan içeriğinin tespiti sonucu hesaplanan reaksiyon verimi ile AAS analizi sonrası hesaplanan reaksiyon veriminin sonuçları birbiri ile örtüşmektedir. Nişasta ile yapılmış olan bu liç çalışmasındaki Mn çözünürlüğü göz ardı edilemeyecek seviyede olup elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda organikler ile liç yoluna gidilmiştir.

Nişastanın non stokiyometrik yapıda oluşu ve sitokiyometrik oranın neredeyse 2 misli (1,9M) asit tüketmesi redüksiyon ajanı olarak sahip olduğu negatif özelliklerdir. Bu sebeple deney verileri kayıt altına alınmış olup bir sonraki adımda stokiyometrik yapıda bir organik olan glikoz ($C_6H_{12}O_6$) ile MnO_2 liçi yapılmıştır.

Glikoz ile MnO_2'nin redüklenmesi amacıyla yapılmış olan 4 adet deneyin AAS sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : MnO_2'nin glikoz ile liçi sonrası elde edilen AAS analizi sonuçları.

Deneyler	Oran(ppm)
1. Deney	242,85
2. Deney	310
3. Deney	363
4. Deney	553,9

1. Deneyde çözünmüş olan mangan miktarı ve reaksiyon verimi:

Seyreltilmemiş çözeltideki Mn oranı = 242,85 x 50 = 12142,5 ppm (mg/l)

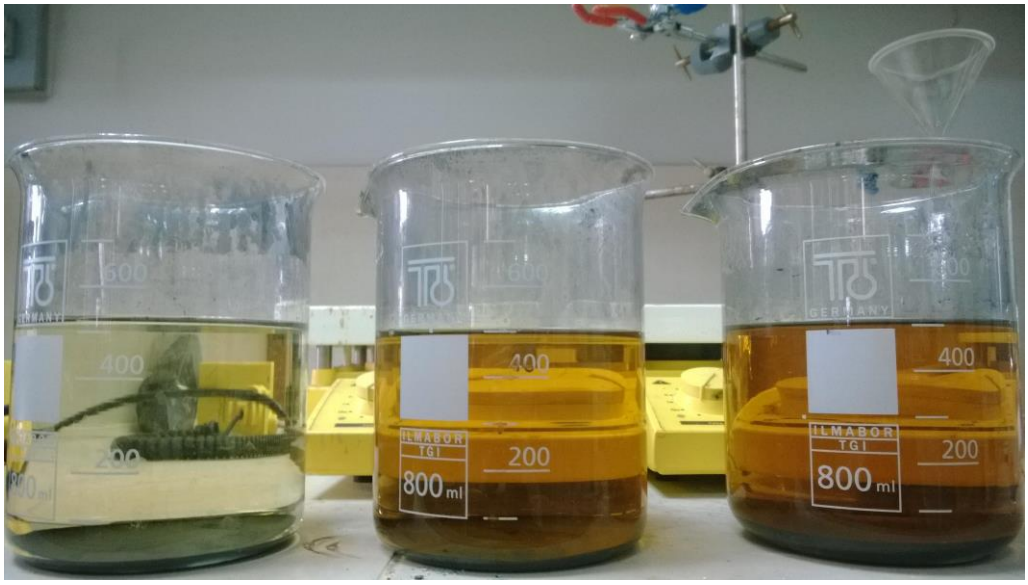
Litrede çözünmüş olan Mn miktarı = 12142,5/1000 = 12,14 g

500 ml'de çözünmüş olan Mn miktarı = 12,14/2 = 6,07 g

Reaksiyona giren toplam 22,19 g MnO_2'nin 14,03'ü Mn olduğuna göre reaksiyon verimi:

$$\% \text{ verim} = (6,07/14,03)x100 = 43,27$$

Şekil 4.4'de gilokoz ile yapılmış olan MnO_2 redüksiyonunun ilk 3 deneyi sonucu elde edilen çözeltilerin fotoğrafları verilmiştir. Çözünen mangan oranına bağlı olarak rengin koyulaştığı açıkça görülmektedir. Aynı şekilde hesaplamaya gidildiği zaman ilk 3 deneydeki çözünen mangan miktarı ve % verimler sırasıyla: 2. Deneyde 7,75 g Mn ve %55,23, 3. Deneyde 9,75 g Mn ve % 64,68, 4. Deneyde 13,84 g Mn ve % 98,7 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4 : İlk 3 deneyden elde edilen çözeltilerin fotoğrafları.

Şekil 4.5'te 4. Deneyden elde edilen $MnSO_4$ çözeltisinin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 4.5 : 4. Deney sonucu elde edilen $MnSO_4$ çözeltisi.

En yüksek verim 4. Deneyde elde edilmiş olup çözünen mangan miktarına göre renk değişiminin ilk üç deneyde elde edilen çözeltilere göre çok daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. $MnSO_4$ çözeltisi uçuk pembe renkte olup, çözeltideki kırmızı rengin nedeni, glikozun sülfürik asitte parçalanarak içeriğindeki karbonun kolloidal olarak çözelti içerisinde dağılmasıdır.

4. Deney sonrası yüksek oranda çözünmüş mangan içeren saf $MnSO_4$ çözeltisi elde edilmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'ı hesaplanacak olursa:

pH = -log[H^+]'dan 1,9 M hidrojen molaritesi olduğuna göre

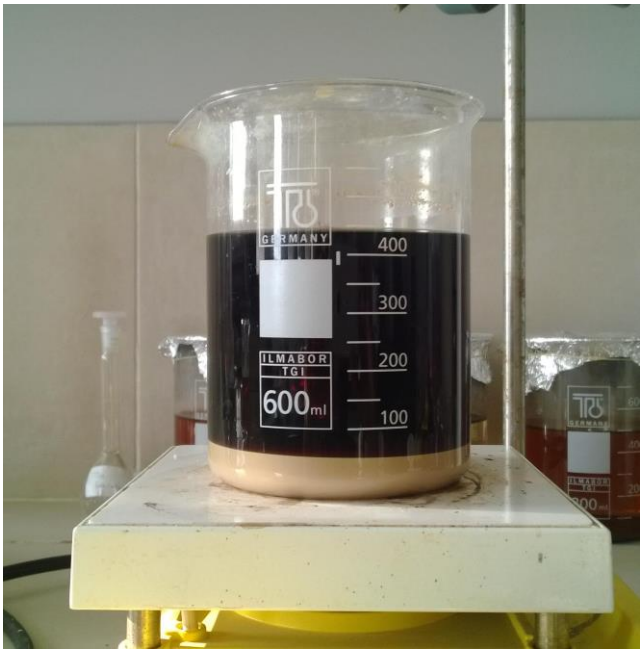
pH = -log[1,9] = -0,279

Mangan sülfat çözeltisi oluşturulduktan sonra ölçülen pH=0,3 değerindedir. Bu durumda:

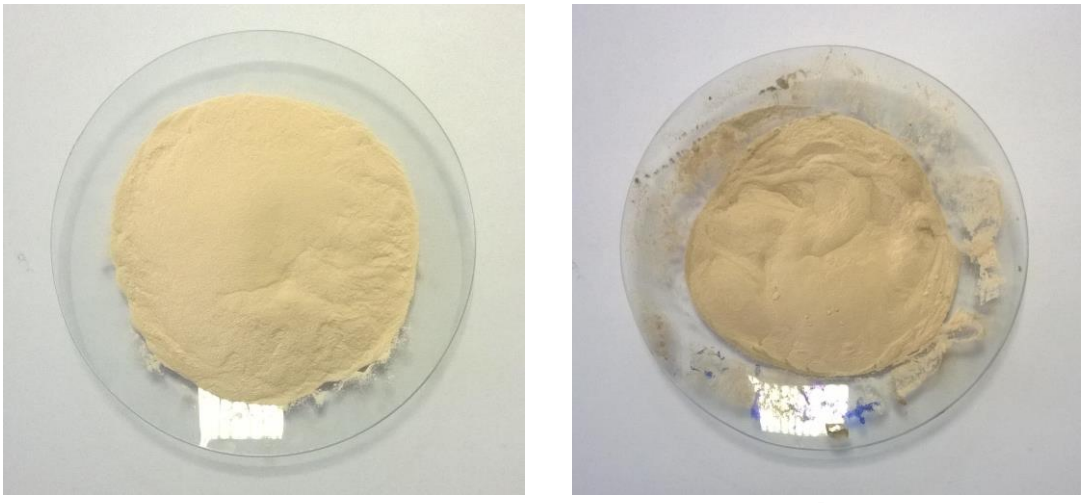
0,3 = -log[H^+]' dan hidrojen molaritesi = $10^{-0,3}$ = 0,501

Bu hesaplamaya göre çözeltide 0,5 M serbest sülfürik asit kalmıştır. 500 ml hacimde 1M sülfürik asit çözeltisindeki asit miktarı 25 g olduğuna göre 0,5 M'de bu miktar 12,5 g'a denk gelmektedir. Bu asiti nötralize etmek için gereken Na_2CO_3 miktarı ise 13,25 g olarak hesaplanmıştır.

Çökmesi tamamlanan $MnCO_3$'ün görüntüsü Şekil 4.6'da verilmiştir. Na_2SO_4 çözeltisinin şeffaf renkte olduğu bilinerek, manganın karbonat olarak çökmesinin ardından çözelti bünyesinde kolloidal olarak dağılmış olan karbonun renginin daha ön plana çıktığı ve rengin koyulaştığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.7'de verilen fotoğraflarda elde edilen mangan karbonatın ve ithal edilmiş olan mangan karbonatın hemen hemen aynı formda olduğu anlaşılmaktadır.



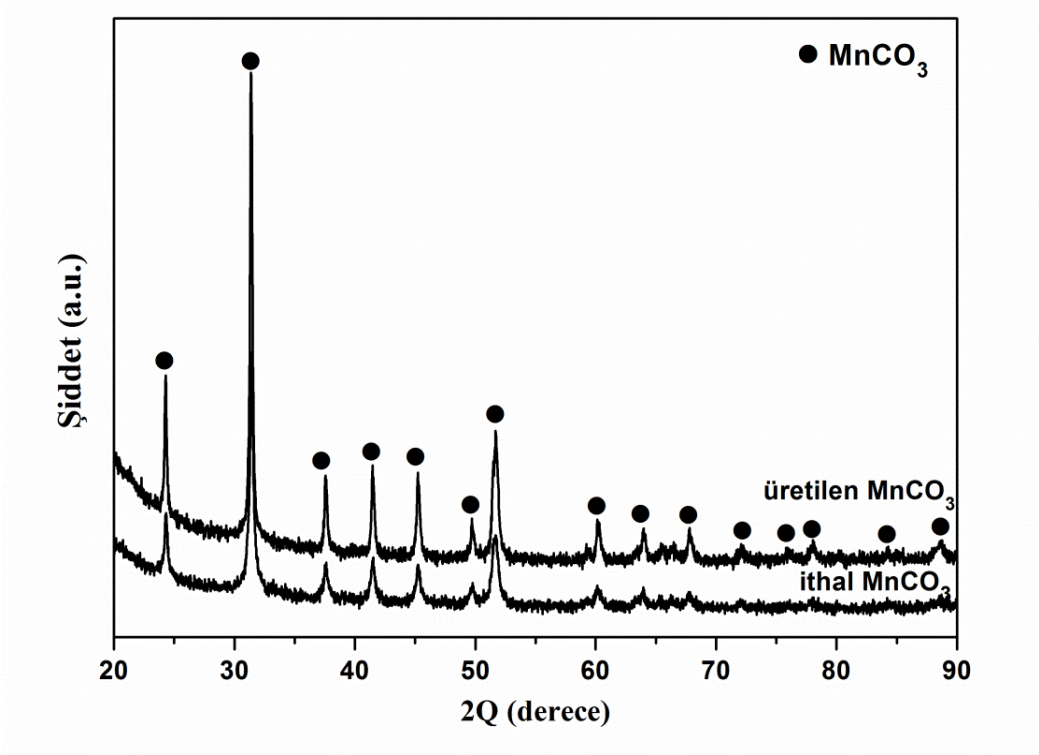
Şekil 4.6 : Yer değiştirme reaksiyonu sonucu çöken $MnCO_3$ ve oluşan Na_2SO_4 çözeltisi.



(a) **(b)**

Şekil 4.7 : Mangan karbonat fotoğrafları: (a) ithal numune (b) deneyler sonucu elde edilen.

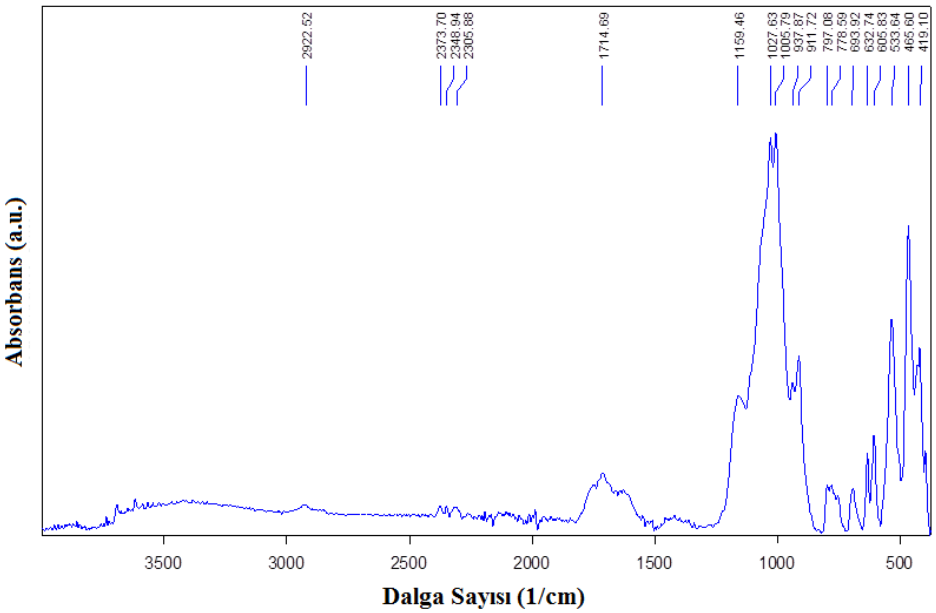
Şekil 4.8'de üretilen ve ithal $MnCO_3$'ün XRD paternleri verilmiştir. XRD paternlerinde sadece $MnCO_3$ pikleri görülmektedir ve laboratuarda üretilmiş olan $MnCO_3$ ile ithal $MnCO_3$'ün pikleri birebir örtüşmektedir. XRD paterninden anlaşıldığı üzere, üretilen bileşik % 2'nin üstünde empürite içermeyen yüksek safiyette mangan karbonattır. Ayrıca üretilen mangan karbonatın pik şiddetlerinin ithal olanınkinden oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8 : Üretilen ve ithal $MnCO_3$'ün XRD paternleri.

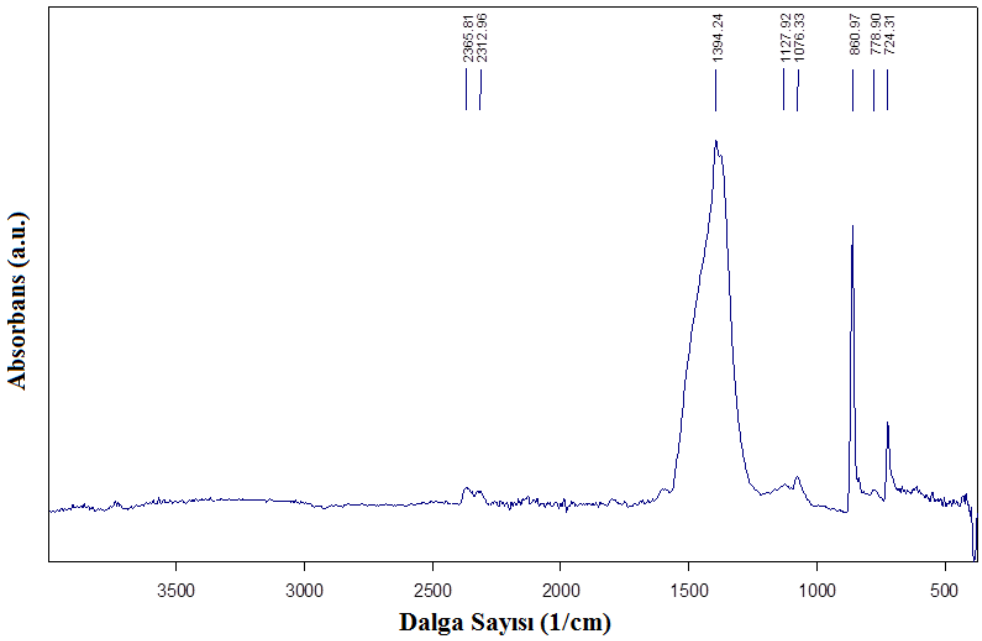
Şekil 4.9, MnO_2'nin glikoz ($C_6H_{12}O_6$) ve H_2SO_4 ile 6 saatlik reaksiyonu sonucu çözünmeyen katının FTIR spektrumunu göstermektedir. MnO_2'nin glikoz ve H_2SO_4 ile ilk reaksiyonunda sonra çözünmeden kalan kahverengi çökeltinin FTIR analizi farklı dalga sayılarında pikler vermektedir: 465 cm^{-1}'de $O{=}C_6H_2{=}O$, 533 cm^{-1}'de $C_6H_6^+$, 911 cm^{-1}'de $C_2H_2O_2$, 1027 cm^{-1}'de C_6H_{12} ve 1714 cm^{-1}'de $C_2H_2O_2$ karakteristik piklerini işaret etmektedir. Dolayısıyla, FTIR analizi, kahverenkli çökeltinin glikoz içerdiğini göstermektedir.

$MnSO_4$ çözeltisinden çöktürme yolu ile elde edilmiş olan $MnCO_3$ ve ithal olarak elimizde bulunan $MnCO_3$'ün yoğunluk değerleri sırasıyla 1,9112 g/cm^3 ve 2,1534 g/cm^3 değerlerindedir. Bu rakamların birbirine yakın oluşu tozların kalitesinin hemen hemen aynı olduğunu kanıtlar niteliktedir.



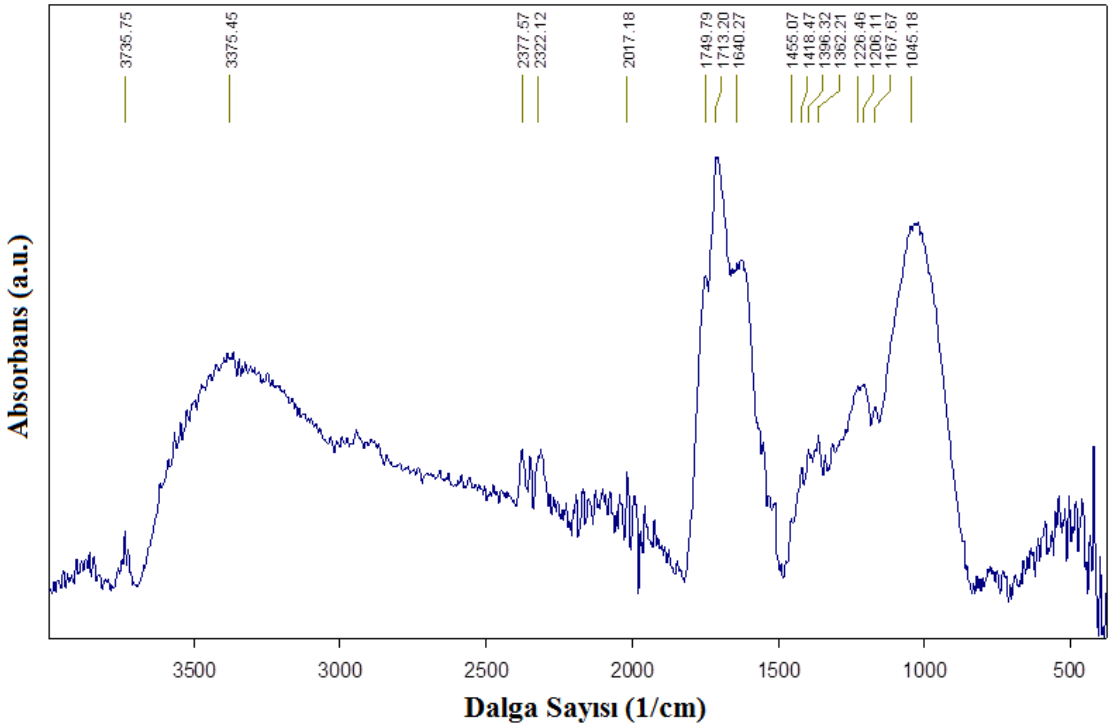
Şekil 4.9 : MnO_2'nin glikoz ve H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu çözünmeyen katının FTIR spektrumu.

Şekil 4.10, üretilen $MnCO_3$'den alınan FTIR spektrumunu göstermektedir. FTIR spektrumu, 724 cm^{-1} dalga sayısında $C_6H_6^+$, 778 cm^{-1}'de C_6H_{12}, 860 cm^{-1}'de C_6H_{12}, 1076 cm^{-1}'de $C_6H_7^+$, 1127 cm^{-1}'de CO_2^+ ve 1394 cm^{-1}'de $C_6H_6O^+$ karakteristik piklerine sahiptir. FTIR analizi, $MnCO_3$ yapısının karbonat köküne ve glikozun üretilen $MnCO_3$'e adsorbe olduğuna işaret etmektedir. Bu durum, glikozun yıkama sırasında $MnCO_3$ bünyesinden tam olarak giderilemediğini açıklamaktadır.



Şekil 4.10 : Üretilen $MnCO_3$'den alınan FTIR spektrumu.

Şekil 4.11 MnO_2'nin glikoz ve H_2SO_4 ile ilk reaksiyonu sonucu oluşan $MnSO_4$ çözeltisinden 24 saat sonra çöken katının FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum, glikozun karakteristik piklerini göstermektedir. Spektrumun gürültü içermesi, çözeltide daha ince taneli glikozun varlığını işaret etmektedir.



Şekil 4.11 : MnO_2'nin glikoz ile ilk reaksiyonu sonucu oluşan $MnSO_4$ çözeltisinden 24 saat sonra çöken katının FTIR spektrumu.

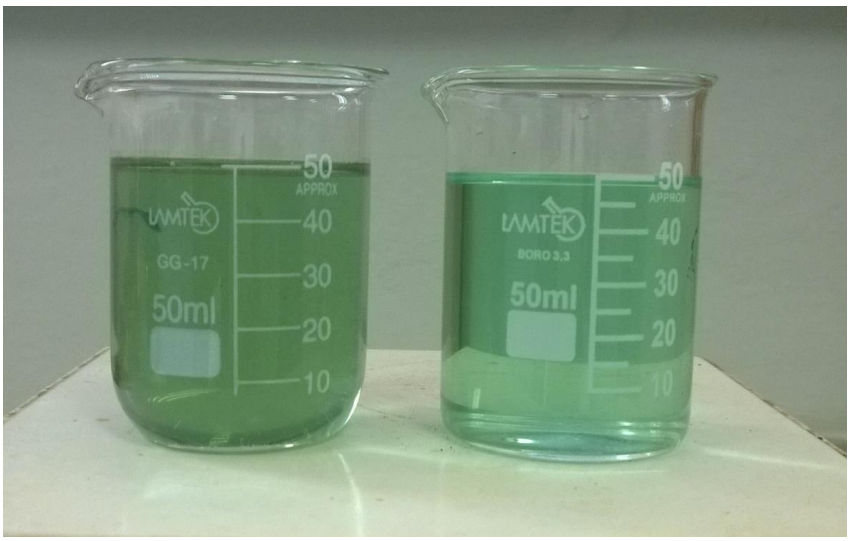
Çizelge 4.4'de üretilen mangan fosfat ve ticari olarak kullanılan mangan fosfat çözeltilerinin AAS analizleri sonucu verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Üretilen ve ticari mangan fosfatın AAS analiz sonuçları.

Üretilen Mangan Fosfat		**Ticari Mangan Fosfat**	
Ni miktarı (ppm)	Mn miktarı (ppm)	Ni miktarı (ppm)	Mn miktarı (ppm)
138,5	1487,5	130,6	1870

Çizelgeye göre kullanılan Ni ve Mn miktarlarında farklılıklar mevcuttur. Şekil 4.12'de ise üretilmiş olan mangan fosfat ve ticari olarak kullanılan standart mangan fosfatın görüntüleri verilmiştir. Üretilen mangan fosfatın daha yeşil olduğu kullanılan Ni miktarından anlaşılmaktadır. Ticari numunedeki nikel miktarı daha az olduğundan dolayı rengi daha açıktır. Bunun yanı sıra ticari mangan fosfat çözeltisinin

üretiminde daha fazla $MnCO_3$ kullanıldığı AAS analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır.



(a) **(b)**

Şekil 4.12 Mangan fosfat çözeltisi görüntüleri: (a) üretilen mangan fosfat, (b) ticari mangan fosfat.

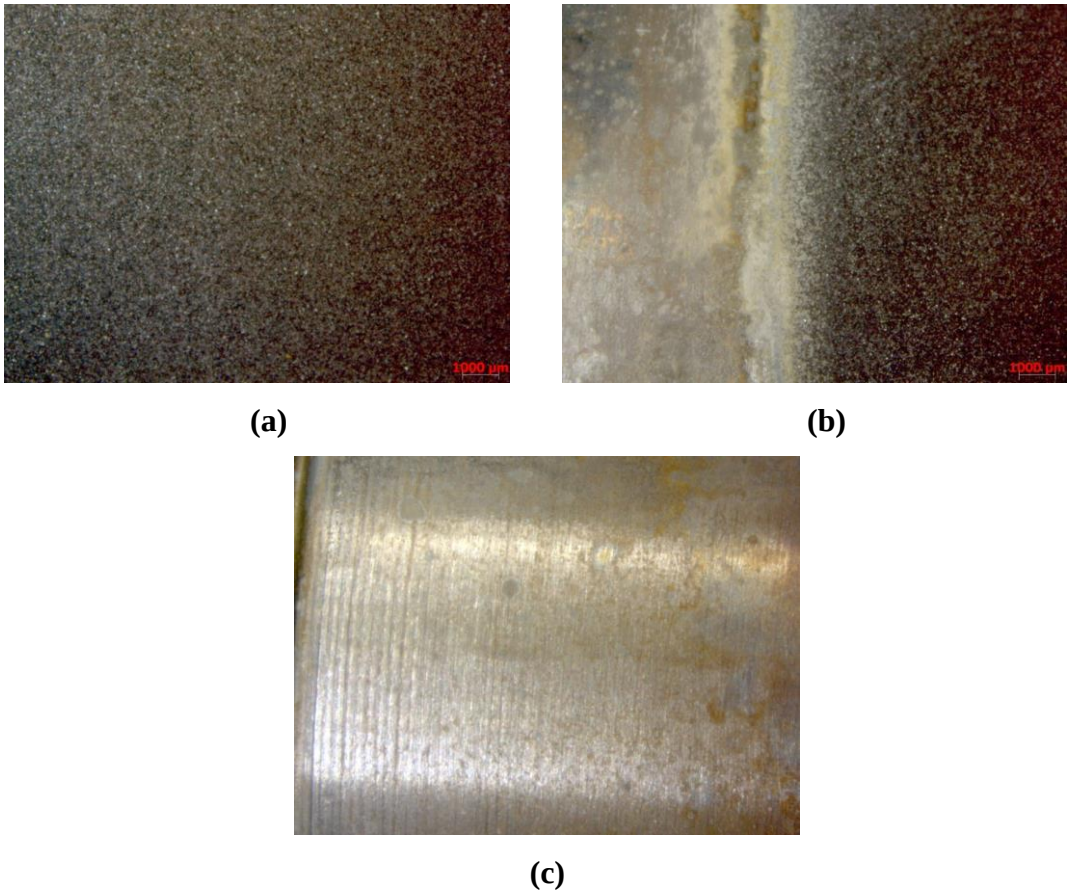
Şekil 4.13'de mangan fosfat kaplanmış çelik numunelerin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.13 : Mangan fosfat kaplanmış çelik numuneler.

Mangan fosfat kaplama işlemi H_2 gazı çıkışının sona ermesiyle tamamlanmıştır. Bu işlem 17 dk sürmüştür. Şekil 4.13'de görüldüğü üzere mangan fosfat kaplama işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14'de ise mangan fosfat kaplanmış numunelerin SM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.14(c)'de görülen çelik parça yüzeyine mangan

fosfatlama yapılmasının ardından, Şekil 4.14(a)'da görülen homojen kaplama elde edilmiştir. Şekil 4.14(b)'deki arayüzey görüntüsünden ise kaplanmış ve kaplanmamış yüzeyler arasındaki fark açıkça görülmektedir.



(a) **(b)**

(c)

Şekil 4.14 : Mangan fosfat kaplanmış numunelerin SM fotoğrafları: (a) mangan fosfat kaplanmış yüzey, (b) çelik-kaplama arayüzeyi, (c) çelik parça yüzeyi.

5. GENEL SONUÇLAR

- Yerli psilomelan cevherinden mangan fosfata veya iki değerlikli diğer mangan kimyasallarına giden yolda manganı redüklemek için yüksek enerjili ve maliyetli pirometalurjik proseslere gerek kalmaksızın, düşük maliyetli ve basit ekipmanların yeterli olduğu **hidrometalurjik yöntem** tez çalışması kapsamında başarı ile uygulanmıştır.
- Psilomelan cevherine yapılan sülfürik asit liçi sonrasında, asitte çözünmeyen MnO_2'nin çözünen gang minerallerinden **selektif olarak ayrım** işlemi kolaylıkla gerçekleştirilmiştir.
- Psilomelan cevherinden yola çıkarak mangan kimyasalları elde edebilmenin ön adımı cevher içerisindeki manganı dört değerlikten iki değerliğe indirgemektir. Elde edilen MnO_2'nin demir(II) sülfat kullanılarak yapılan redüksiyonu sonucunda, dört değerlikli manganın iki değerli mangan halinde çözeltiye alınması en fazla **% 43,27** verimle gerçekleştirilmiştir. Bu verimi yükseltmek amacıyla redüktan olarak demir tozu ile de deneyler gerçekleştirilmiş olup bu durumda dönüşüm verimi en fazla **% 64,07**'e çıkarılmıştır.
- Redüktan olarak demir tozu kullanımında daha yüksek bir sonuç elde edilmesine karşın; ayrılması gereken $Fe(OH)_3$'ün filtrasyon işleminin zorluğu nedeniyle, saf $MnSO_4$ eldesinde sorun yaratmayacak olan **organik redüktanlarla** liç prosesleri gerçekleştirilmiştir.
- Redüktan olarak nişasta ve glikoz kullanıldığı durumda dönüşüm verimleri sırasıyla en fazla **% 97,8** ve **% 98,7** değerlerine kadar çıkarılmıştır. Böylece oldukça yüksek bir verimle MnO_2 içindeki dört değerlikli mangan iki değerlikli mangana indirgenerek, $MnSO_4$ çözeltisi halinde elde edilmiştir.
- Elde edilen $MnSO_4$ çözeltisi soda ilavesiyle **$MnCO_3$ tuzuna dönüştürülmüş** olup üretilen bu tuzun faz analizleri ve yoğunluk değerleri ithal $MnCO_3$ tuzununki ile aynıdır.

- $MnCO_3$ orto fosforik asit ve bazı hızlandırıcılar [$Ni(NO_3)_2$ ve HNO_3] yardımıyla mangan fosfat çözeltisine dönüştürülmüş ve bu çözelti ile 2 adet çelik numune başarıyla fosfat kaplanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Pisarczyk, K.** (2000). Manganese Compounds, 4th Ed., Vol. 15, Carus Chemical Company (Sf 991-1055).

[2] **Wadsley, A. D.** (t.y.). Synthesis of Some Hydrated Manganese Minerals, *Commonwealth Scientific 6 Industrial Research Organisation,* Melbourne, Australia.

[3] **Vaux, G.** (1936). X-ray Studies On Pyrolusite and Psilomelane, Vol. 24-157, March 26.

[4] **Richmond, W. E. ve Fleischer, M.** (t.y.). Cryptomelane , A New Name For The Commonest Of The "Psilomelane" Minerals, *U.S. Geological Survey, Washington, D.C.*

[5] **Fisher, K. G.** (t.y.). Manganese Removal in Base Metal Hydrometallurgical Processes, Bateman Engineering Projects, South Africa.

[6] **Pakarinen, J.** (2011). Recovery and Refining Manganese as By-Product From Hydrometallurgical Processes, Lappeenranta University of Technology.

[7] **Habashi, F.** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 4, Wıley-vch Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, GERMANY.

[8] **Agency, E. P.** (1985). Locating and Estimating Air Emissions From Sources Of Manganese, United States Enviromental Protection Agency, EPA-450/4-84-007h, North Carolina, 27711.

[9] **Hem, J. D.** (t.y.). Chemical Equilibria Affecting The Behavior of Manganese in Natural Water, *Geological Survey, U.S. Department of Interior, Menlo Park,* California, U.S.A.

[10] **Haynes, B. W., Law, S. L., Barron, D. C.** (1985). Pasific Manganese Nodules: Characterization and Processing, *U.S. Department of Interior.*

[11] **Momade, F. W. Y.** (1994). Sulphuric Acid Leaching of the Nsuta Manganese Carbonate Ore, University of Science and Technology, Kumasi. Ghana, 24 February.

[12] **Zhang, W., Cheng, C. Y.** (2007). Manganese Metallurgy Review Part 1: *Leaching of Ores/Secondary Materials and Recovery of Electrolytic/Chemical Manganese Dioxide,* August 24, Australia.

[13] **Chi, R., Zhu, G., Xu, S., Tian, J.** (2001). Kinetics of Manganese Reduction Leaching From Weathered Rare-Earth Mud with Sodium Sulfite, Canada, March 13.

[14] **Yıldız, K.** (2010). Mekanik Aktive Edilmiş Karbonatlı Mangan Cevherinin Sülfürik Asit Liçi, *SAÜ., Fen Bilimleri Dergisi, 14. Cilt, 1.sayı, s. 50-54,* 54187, Sakarya.

[15] **Tian, X., Wen, X., Yang, C., Liang, Y.** (2009). Reductive Leaching of Manganese From Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Corncob as Reductant in Sulfuric Acid Solution, *University of Geosciences,* China.

[16] **İsmail, A. A., Ali, A. E., Ibrahim, A.** (2004). A Comparative Study on Acid Leaching of Low-Grade Manganese Ore Using Some İndustrial Wastes As Reductans, *The Canadian Journal of Chemical Engineering,* Dec. 2004.

[17] **Narayanan, S.** (2005). Surface Pretreatment By Phosphate Conversion Coatings-A Review, *National Metallurgical Laboratory, Madras Centre CSIR, Complex, Taramani, Chennai-600 113, India,* April 22

[18] **Berk, V.** (2004). Yüzey İşlem Teknolojileri.

[19] **Macias, G. A., Aceituno, J. C. F., Rodriguez, A. S.** (2013) Understanding the Nature of the Manganese Hot Dip Phosphatizing Process of Steel, *J. Mex. Chem. Soc., Sociedad Quimica de Mexico, ISSN 1870-249X,* June 28.

[20] **Brinkmann, K.** (2013). Phosphate Fibula, Detmold, August.

[21] **Yaşar, H.** (1964). Makina Mühendisliği El Kitabı, *Yüzey İşlemleri, MKEK Ankara,* Ekim.

[22] **Dundua, R., Agniashvili, G.** (1999) Manganese Recovery from Residual Slimes in the Electrochemical Manifacture of Manganese Dioxide, *Izvestiya Akademii Nauk Gruzii.*

[23] **Su, H., Wen, Y., Wang, F., Sun, Y.** (2008). Reductive Leaching of Manganese Ore from Low-grade Manganese Ore in H_2SO_4 Using Cane Molasses as Reductant, *Hydrometallurgy, 93, 136-139.*

[24] **Bafghi, S. M.** (2008) Reductive Dissolution of Manganese Ore in Sulfuric Acid in the Presence of Iron Metal, *Hydrometallurgy, 90, 207-212.*

[25] **Hariprasad, D., Dash B., Ghosh, M. K., Anand, S.** (2007) Leaching of Manganese Ores Using Sawdust as a Reductant, *Minerals Engineering, 20, 1293-1295.*

[26] **Jian-rong, X., Hong, Z., Jin-zhong, L.** (2012) Mechanisms and Application on Reduction Leaching of Pyrolusite by Cellulosic Biomass, *School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University 410083,* China.

[27] **Hariprasad, D., Ghosh, M. K., Anand, S.** (2008) Starch-A Potential Reductant for Manganese Ore Leaching, *Institute of Minerals and Materials Technology, Bhubaneswar-751013,* India.

[28] **Url-1** <*www.mindat.org*>, alındığı tarih: 04.04.2014.

[29] **Url-2** <*http://www.mta.gov.tr*>, alındığı tarih: 04.04.2014.

[30] **Url-3** <https://www.gnb.ca>, New Nouveau Brunswick, *Natural Resources Lands, Minerals and Petroleum Division,* alındığı tarih: 04.04.2014.

[31] **Url-4** <http://www.phosphating.net>, alındığı tarih: 04.04. 2014.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **:** Veli Görkem EFE

Doğum Tarihi ve Yeri : 08.06.1985 – İstanbul

E-posta **:** vgorkemefe@gmail.com

Lisans **:** 2009, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği