

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜHÜRÜ

**KARBOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİYLE
FERROMANGAN ÜRETİMİ**

Metalurji. Müh. Cemalettin AYTİŞ

**F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Sabriye Pişkin
dy

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Doc. Dr. Ahmet EKERİM

İSTANBUL, 1997

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
TABLO LİSTESİ.....	XIII
TEŞEKKÜR	XV
ÖZET.....	XVI
ABSTRACT	XVII
1. GİRİŞ	1
2. MANGAN METALİNİN ve BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ, MANGAN ve ALAŞIMLARININ ÇELİĞE ETKİSİ ve KULLANIM ALANLARI	2
2.1. Mangan Metalinin Özellikleri	2
2.2. Mangan Bileşiklerinin Özellikleri.....	5
2.3 Mangan ve Alaşımlarının Çeliğe Etkisi	6
2.4 Mangan ve Alaşımlarının Kullanım Alanları.....	9
3. MANGAN YATAKLARININ SINIFLANDIRILMASI , MANGAN MİNERALLERİ, DÜNYA ve TÜRKİYE MANGAN YATAKLARI.....	11
3.1. Mangan Yataklarının Sınıflandırılması	11
3.1.1. Mağmatik Kökenli Mangan Yatakları.....	11
3.1.2 Tortul Mangan Yatakları	11
3.1.3. Metamorfik Mangan Yatakları	12

3.1.4. Ayırışma Mahsulü Mangan Yatakları	12
3.1.5. Sualtı Mangan Yatakları	12
3.2. Mangan Mineralleri.....	14
3.3. Dünya Mangan Yatakları	19
3.4. Türkiye Mangan Yatakları	22
4. MANGAN CEVHERLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	26
4.1. Tane Boyutuna Göre Sınıflandırma İle Zenginleştirme.....	26
4.2. Gravite Yöntemleriyle Zenginleştirme	26
4.3. Flotasyon ile Zenginleştirme.....	27
4.4. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme	28
4.5. Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirme	29
5. MANGAN BİLEŞİKLERİNİN EKONOMİSİ	30
5.1. Dünya Mangan Pazarı.....	31
5.2. Mangan Cevheri Fiyatları.....	32
5.3. Türkiye’de Durum	33
6. MANGAN METALİ ÜRETİM YÖNTEMLERİ	35
6.1. Elektrotermik Üretim Yöntemi	35
6.2. Alüminotermik Üretim Yöntemi.....	36
6.3. Elektrolitik Mangan Üretimi	36

7. FERROMANGAN ÜRETİMİ	38
7.1. Yüksek Fırında Ferromangan Üretimi	39
7.2. Elektrik Fırınında Ferromangan Üretimi	40
8. MANGAN CEVHERİNİN KARBOTERMİK REDÜKSİYONUNUN MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ	46
9.DENEYSEL ÇALIŞMA	51
9.1. Şarj Maddeleri	51
9.2. Deney Sistemi	51
9.3. Numunelerin Hazırlanması	52
9.4. Deneysel Yöntem	55
10. DENEY SONUÇLARI	56
11.GENEL SONUÇLAR	112
KAYNAKLAR	113

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Mangan metalinin buhar basıncı .	4
Şekil 2.2. Fe-C denge diyagramına; a) %2,5Mn, b) %4,5Mn, c) %13Mn'nin etkisi	8
Şekil 3.1. Okyanus tabanında ferromangan depozitlerinin yüzey dağılımı	13
Şekil 7.1. İmer, Kalfaoğlu, Sevinç ve Geveci tarafından 1600°C sıcaklıkta yapılan ergitme deneylerine ait grafikler	43
Şekil 8.1. Redüksiyon sıcaklığının redüksiyon derecesine etkisi	47
Şekil 8.2. Tane boyutu değişiminin redüksiyon derecesine etkisi.	47
Şekil 9.1. Deney sistemi	53
Şekil 9.2. Fırın sıcaklık dağılımı.	54
Şekil 9.3. Fırın ısınma eğrisi.	54
Şekil 10.1. Mangan cevherinin ayrışma basamakları	56
Şekil 10.2. -250+180µm tane boyutunda redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi.	58
Şekil 10.3. Redüklenmemiş mangan cevherinin SEM görüntüsü	59
Şekil 10.4. Redüklenmemiş mangan cevherinin; a) 1, b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi	60
Şekil 10.5. 550 °C + 950°C'de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 2) ışık mikroskobu görüntüsü	61

Şekil 10.6. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 10) ışık mikroskobu görüntüsü (x 100).....	61
Şekil 10.7. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin(numune 3) ışık mikroskobu görüntüsü (x 100).	62
Şekil 10.8. 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 11) ışık mikroskobu görüntüsü (X 100)......	62
Şekil 10.9. 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 12) ışık mikroskobu görüntüsü (X 100)......	62
Şekil 10.10. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi (numune 10).....	63
Şekil 10.11. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 10.12. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin; a) 1 b) 2 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi.....	65
Şekil 10.13. 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi (numune 12).....	66
Şekil 10.14. 1200 °C’ de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü.....	67
Şekil 10.15. 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin a) 1 b) 2 ve c) 3 numaralı....	68
Şekil 10.16. 550 °C + 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi (numune 2).....	69
Şekil 10.17. 550 °C + 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü.....	70
Şekil 10.18. 550 °C + 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin ; a) 1 ve b) 2 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi.....	71

Şekil 10.19. 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin x-ışın kırınım analizi (numune 11).	72
Şekil 10.20. 950 °C’ + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü... ..	73
Şekil 10.21. 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherlerinin; a) 1 , b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi.....	74
Şekil 10.22. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi (numune 3)	75
Şekil 10.23. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü.....	76
Şekil 10.24. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin; a)1 , b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi	77
Şekil 10.25. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin SEM görüntüsü (numune 19).....	78
Şekil 10.26. Numune 19’a ait; a) 1 ve b) 2 numaralı bölgelerin X-ışını kırınım analizi.	79
Şekil 10.27. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin SEM görüntüsü (numune 20).....	80
Şekil 10.28. Numune 20’ye ait; a) 1, b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerin X-ışını kırınım analizi.....	81
Şekil 10.29. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş -125+75 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin SEM görüntüsü (numune 21).....	82
Şekil 10.30. Numune 21’e ait; a) 1, b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerin X-ışını kırınım analizi.....	83

Şekil 10.31. 1100 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında % redüksiyon-zaman eğrisi (tane boyutu : -250+180µm).....	84
Şekil 10.32. 1100 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında tane boyutunun % redüksiyona etkisi (redüksiyon süresi : 40 dakika)	84
Şekil 10.33. 1100°C’de 2 saat redüklenmiş -250+180 mm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü	86
Şekil 10.34. 1200°C’de 2 saat redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü.....	86
Şekil 10.35. 1300°C’de 90 dakika redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü	86
Şekil 10.36. 1350°C’de 2 saat redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü.....	87
Şekil 10.37. 1300°C’de 90 dakika redüklenmiş -180+125 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü	87
Şekil 10.38. 1300°C’de 90 dakika redüklenmiş -125+75 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü	87
Şekil 10.39. 1300°C’de 90 dakika stoikiometrik karbon miktarı ile redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü.....	88
Şekil 10.40. 1350°C’de 4 dakika redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü	88
Şekil 10.41. 1350°C’de 6 dakika redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü	88

Şekil 10.42. 1350°C’de 8 dakika redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü.....	89
Şekil 10.43. 1350°C’de 10 dakika redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü.....	89
Şekil 10.44. -250+180 tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1100°C’de 120 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%80.9).....	90
Şekil 10.45. %80.9 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	91
Şekil 10.46. -250+180 tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1200°C’de 120 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%74.8).....	92
Şekil 10.47. %74.8 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	93
Şekil 10.48. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1300°C’de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%63).....	94
Şekil 10.49. %63 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	95
Şekil 10.50. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C’de 120 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%81).....	96
Şekil 10.51. %81 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	97
Şekil 10.52. -180+125 tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1300°C’de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%70).....	98
Şekil 10.53. %70 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	99
Şekil 10.54. -125+75 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1300°C’de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%83.2).....	100
Şekil 10.55. %83.2 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	101

Şekil 10.56. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin stoikiometrik miktarda C ile 1300°C'de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%74.8).....	102
Şekil 10.57. %74.8 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	103
Şekil 10.58. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 4 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%73).....	104
Şekil 10.59. %73 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	105
Şekil 10.60. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 6 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%72).....	106
Şekil 10.61. %72 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	107
Şekil 10.62. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 8 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%69).....	108
Şekil 10.63. %69 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	109
Şekil 10.64. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 10 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%57).....	110
Şekil 10.65. %57 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü.....	111

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Mangan metalinin fizikokimyasal özellikleri	2
Tablo 2.2. Mangan allotroplarının özellikleri	3
Tablo 3.1. Mangan mineralleri	16
Tablo 3.2. Dünya mangan kaynakları (×1000 t)	21
Tablo 3.3. Türkiye'deki mangan yatakları	23
Tablo 4.1. Minerallerin özgül ağırlıkları.....	27
Tablo 5.1. Başlıca mangan ithal eden ülkeler (×1000 t).....	31
Tablo 7.1. Astm standardına göre ferromanganın kimyasal bileşimi	38
Tablo 9.1. Denizli-Tavas bölgesi mangan cevherinin analizi	51
Tablo 10.1. Mangan cevherinin redüksiyonundan elde edilmiş deneysel sonuçlar	57
Tablo 10.2. Redüklenmemiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık) ...	59
Tablo 10.3. 950 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu.....	64
Tablo 10.4. 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu.....	67
Tablo10.5. 550 °C + 950 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık).....	70
Tablo 10.6. 950 °C + 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık).....	73

Tablo 10.7. 550 °C + 950 °C + 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık).....	76
Tablo 10.8. Numune 19'a ait element konsantrasyonu.....	78
Tablo 10.9. Numune 20'ye ait element konsantrasyonu	80
Tablo 10.10. Numune 21'e ait element konsantrasyonu	82
Tablo 10.11. %80.9 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu.....	91
Tablo 10.12. %74.8 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu.....	93
Tablo 10.13. %63 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu	95
Tablo 10.14. %81 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu	97
Tablo 10.15. %70 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu	99
Tablo 10.16. %83.2 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu.....	101
Tablo 10.17. %74.8 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu.....	103
Tablo 10.18. %73 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu	105
Tablo 10.19. %72 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu	107
Tablo 10.20. %69 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu	109
Tablo 10.21. %57 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu	111

TEŞEKKÜR

Her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan tez yöneticim Metalurji Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını gördüğüm Kimya-Metalurji Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Ahmet TOPUZ'a teşekkür ederim.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde, TG- DTA cihazında redüksiyon çalışmalarım konusunda yardımlarını esirgemeyen Malzeme Bölüm Başkanı Tarık BAYKARA'ya teşekkür ederim.

Tez konusunda bana yön veren Doç Dr. C. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ'e, tezimin sonuçlanmasında emeği geçen Yrd. Doç. Dr. A. Binnaz YORUÇ'a, laboratuvar çalışmaları ile ilgili yardımları için Uzm. Kim. Müh. Menekşe AKIN ve Teknisyen Şevki ŞAHİN'e, ışık mikroskobu çalışmaları için Aygül KILIÇ'a teşekkür ederim.

X-ışınları ve SEM incelemelerinde yardımlarını aldığım Bülent ARMAN, Turgay GÖNÜL ve Soner AKKURT'a, TG-DTA cihazında redüksiyon çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Nuri DURLU ve Oya İNAN'a teşekkür ederim.

Tezimin yazılmasında bana yardımcı olan Ercan ARDA'ya teşekkür ederim.

Tüm okul yaşantım boyunca her türlü maddi ve manevi yardım ve desteği benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ÖZET

Çelik eldesinde önemli bir alaşım elemanı olarak kullanılan ferromanganın Türkiye’de üretim olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla Denizli-Tavas bölgesi mangan cevherini redükleyerek ferromangan eldesi olanakları üzerinde çalışılmıştır. Çalışmanın amacı ferromangan cevherinin bileşimini tespit etmek ve karbon ile redüksiyon olanaklarını araştırmaktır.

Mangan cevheri 550 °C, 950 °C ve 1200 °C’de kalsine edilerek işlem sonunda her bir sıcaklıkta oluşan fazlar saptanmıştır. Bu konudaki deneysel sonuçlar kullanılarak MnO_2 ’nin sırası ile Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ve MnO haline redüklendiği belirlenmiştir.

Cevherin redüksiyon fazları belirlendikten sonra, 1100 °C ile 1350 °C sıcaklık aralığında argon atmosferi altında saf grafit ile karbotermik redüksiyonu yapılmıştır. Redüksiyon işlemi sonunda her bir sıcaklıkta oluşan fazlar X-ışını difraksiyon analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını enerji dağılım analizi (EDAX) ile belirlenmiştir.

Redüksiyon derecesi ve oranının, sıcaklığın artması ve tane boyutunun küçülmesi ile arttığı gözlenmiştir. Redüksiyonun iki basamakta gerçekleştiği bulunmuştur:

1. Birinci basamak, mangan ve demire ait yüksek dereceli oksitlerin, MnO ve FeO ’e hızlı bir redüksiyonunu kapsar.
2. İkinci basamak MnO ve FeO ’in demir ve mangana ait karışık karbürlere redüklendiği yavaş bir basamaktır.

Metalleşme, demirin rasgele çekirdeklenmesi ile başladı. Demir çekirdekleri hemen sonra partikül içerisinde MnO taneleri etrafında karbürlendi. Bunlar boyutça büyüyerek mangan içerisinde zenginleşti ve oksit tanelerini kapladı. Element analizi sonucu yüksek karbonlu ferromangan üretildiği anlaşılmıştır.

ABSTRACT

The production possibilities of ferromanganese in Turkey, which takes an important place as an alloying element for the production of steel, has been researched. For this aim manganese ore from Denizli-Tavas region has been reduced. The aim of this study is to establish the chemical analysis of the manganese ore and investigate the reduction possibilities with carbon.

The manganese ore has been calcined at the temperatures of 550 °C, 950 °C and 1200 °C. The phases formed at each temperature after the calcination process were identified. The experimental results have revealed that MnO_2 has been reduced to the formation of Mn_2O_3 , Mn_3O_4 and MnO respectively.

After the detection of manganese phases, it has been reduced in the temperature range 1100 °C to 1350 °C with pure graphite as the reductant under argon atmosphere.

The phases formed at each temperature after the reduction process were identified by using techniques of X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive analysis of X-rays (EDAX).

It has been observed that the rate and degree of reduction increased with increasing temperature and decreasing particle size. The reduction was found to occur in two stages:

1. The first stage includes the rapid reduction of higher oxides of manganese and iron to MnO and FeO .
2. The second stage is slower during which MnO and FeO are reduced to mixed carbide of iron and manganese.

Metallisation started as random nucleation of iron, which subsequently was carburized around MnO grains inside the particle. These grew in size and became progressively richer in manganese and covered the oxide particles. It has been found by element analysis that high carbon ferromanganese has produced.

1. GİRİŞ

Mangan cevherleri, eski devirlerden beri cam ve seramik endüstrisinde çanak ve çömlek yüzeylerinin kahverengi olarak sırlanmasında kullanılmaktadır. Önceleri mangan cevherlerinin demir cevherleri olduğu düşünülüyordu.

İsveç'li kimyacı C.W. Scheele'nin 1774'te pirolusit minerali üzerinde çalışırken varlığını saptadığı mangani, çalışma arkadaşı J.G.Gahn aynı minerale karbonla indirgeyerek elde etmiştir (Larousse, 1986, Ana Britannica, 1989). 1840'lı yıllarda mangan ilk olarak pota çeliklerinde kullanılmıştır. %25-30 mangan içeren "ferromangan" ticari amaç ile ilk defa 1865 yılında Henderson tarafından üretilmiştir. The Terre Norie şirketi önceki prosesleri geliştirerek zengin ve ucuz ferromangan üretimini gerçekleştirmiştir(M.T.A, 1987). Ferromanganın kükürdün olumsuz etkilerini önlemek amacıyla çeliğe ilavesi 1880'lerin sonunda patent almış, bundan kısa bir süre sonra aşınmaya dayanıklı çelik üretiminde manganın alaşım elemanı olarak kullanımı 1888 yılında Hadfield tarafından keşfedilmiştir. Metal halindeki mangan ilk olarak 1894 yılında alüminotermik işlem neticesinde elde edilmiştir (Alekseev et al, 1968).

Atom numarası 25 ve atom ağırlığı 54.938 olan mangan, periyodik tablonun 7. grubunda yer almaktadır. ⁵¹Mn, ⁵²Mn, ⁵³Mn, ⁵⁴Mn, ⁵⁵Mn, ve ⁵⁶Mn manganın izotopları olmasına rağmen yalnızca ⁵⁵Mn karardır. Mangan, demiri andıran gri bir metal olup,sertliği ve gevrekliği ile yalnız kullanımı çok azdır. Metalik mangan, alaşım elemanı olarak çeliklerde ve dökme demirlerde, deoksidasyon elemanı olarak ise demirdışı metallerde kullanılmaktadır. Ferroalaşım formuyla çelik endüstrisinin ihtiyaç duyduğu bir metaldir (Özcan,1996).

Ekonomik özellikteki mangan minerallerinden pirolusit (MnO₂) ve psilomelan (Mn₂O₃ .2 H₂O) en önemli olanlarıdır. Aynı zamanda manganit [MnO(OH)] ve braunit de [(Mn,Si)₂O₃] endüstri için hammadde oluşturlar (Newton, 1959, Dennis, 1974).

Dünya'da üretilen manganın %90-95'i demir-çelik endüstrisinde ferromangan yada silikomangan olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de bugün ferromangan üretimi mevcut olmayıp talebin tamamı ithalat yolu ile karşılanmaktadır.

2. MANGAN METALİNİN ve BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ, MANGAN ve ALAŞIMLARININ ÇELİĞE ETKİSİ ve KULLANIM ALANLARI

2.1. Mangan Metalinin Özellikleri

Kimyasal olarak arı mangan, mangan oksitlerin alkali metaller, kalsiyum veya magnezyum tarafından redüklenmesi ile elde edilir. Arı mangan için elektrolitik bir yöntem de mevcuttur. Mangan oksitler, toprak alkali metallerin hidratları tarafından redüklendiklerinde %99.99 Mn içeren mangan metali elde etmek mümkündür (Alekseev et al, 1968).

Kompleks kübik kristal yapısına sahip olan mangan metalinin fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Mangan Metalinin Fizikokimyasal Özellikleri
(Özcan, 1996, Alekseev et al, 1968).

Özellik	Değer
Atom numarası	25
Atom ağırlığı	54.938
Yoğunluk, (g/cm ³)	7.43
Ergime noktası, (°C)	1244
Buharlaşma noktası, (°C)	2060
Elektron biçimlenmesi	[2,8,8]3d ⁵ 4s ²
Kristal sabiti, (Å)	8.903
Özgül ısısı, (J/g)	0.48
Ergime gizli ısısı, (J/g)	244
Buharlaşma gizli ısısı, (J/g)	4020
Ergime ısısı, (cal/mol)	3500
Ergime entropisi, (cal.derece)	2.31
Yayılma sabiti (0-100°C)	22.8x10 ⁻⁶
Sıkıştırılma kabiliyeti	8.4x10 ⁻⁷
Büzülme kabiliyeti, (%)	1.7
Standart elektrot potansiyeli	1.134
Manyetik duyarlılık, (m ³ /k)	1.21x10 ⁻⁷
20°C'de elektriki direnç, (Ω.cm)	160
25°C'de ısı kapasite, (cal/derece)	0.107
Sertlik, (H _B)	400-420
Basma mukavemeti, (kg/mm ²)	50

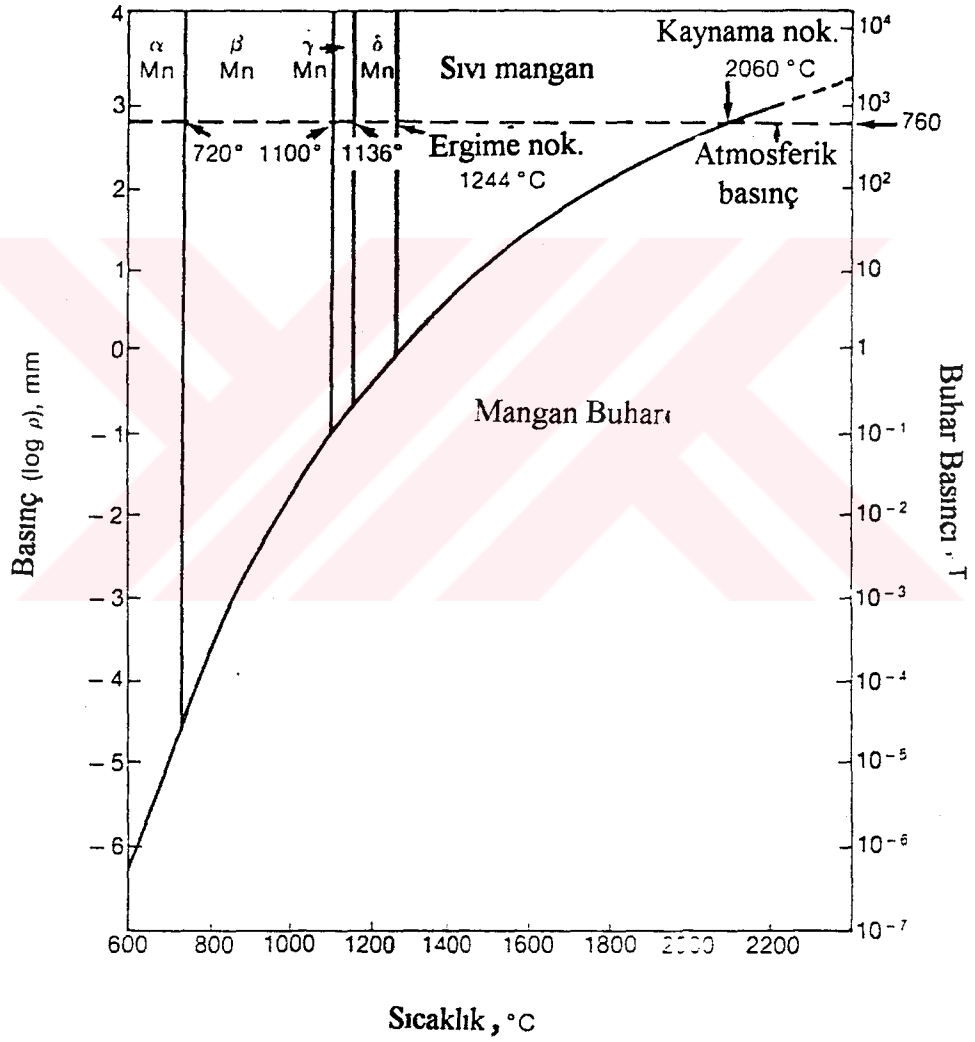
Mangan, ayırteıcı kimyasal özelliklerini taşıdığı geçiş metalleri grubunda yer alır; bu nedenle birçok yükseltgenme derecesi gösterir ve hidratlı iyonlar oluşturur. Oldukça tepkin olan mangan daha çok demire benzeyen kimyasal davranışlar gösterir. 1 ve 7 arasında değerlikleri olan manganın 2 ve 3 değerlikli oksitleri bazik, 4,6 ve 7 değerlikli oksitleri asit anhidritleri niteliği taşır (Ana Britannica,1989).

Mangan metali açık havada yükseltgenir ve nemli ortamda paslanır. Yüksek sıcaklıklarda demir gibi havayla yada oksijenle yanar; soğuk halde iken suyu yavaş yavaş , ısıtıldığında ise çok hızlı ayrıştırır; seyreltik mineral asitlerde kolayca çözünerek hidrojen açığa çıkarır ve iki değerlikli mangan tuzlarını oluşturur (Larousse,1986) .

Mangan metalinin allotropik formları tablo 2.2.'de verilirken buhar basıncı da şekil 2.1.'de gösterilmiştir. α ve β -mangan gevrek yapıdadır. Yumuşak yapılı γ formu ise kararsız yapıda olup, yüksek sıcaklıklarda büyük bir hızla δ -mangana dönüşür. Bu yapı suyla soğutulduğunda; 500 MPa'lık çekme mukavemeti, 240 MPa'lık gerilme kuvveti, %40'lık uzama ve 35 rockwell C sertlik değeri verir. γ fazı düşük miktarlarda bakır ve nikel ilavesi ile kararlı hale dönüşür (Özcan,1996).

Tablo 2.2. Mangan Allotroplarının Özellikleri (Samancor, 1988).

<u>Allotrop</u>	<u>Kristal yapısı</u>	<u>Kafes parametresi,(nm)</u>	<u>Dönüşüm Sıcaklığı,(°C)</u>
α	Kompleks kübik	0.89	720
β	Kompleks kübik	0.63	1100
γ	K.Y.M.	0.387	1136
δ	K.Y.M.	0.309	1244



Şekil 2.1. Mangan Metalinin Buhar Basıncı (Samancor, 1988) .

2.2. Mangan Bileşiklerinin Özellikleri

Mangan çok sayıda bileşik oluşturur; bunların en kararlı olanlarında +2,+6 ve +7 değerlidir. Bu bileşiklere sırasıyla mangan II tuzları, manganatlar ve permanganatlar örnek olarak verilebilir (Ana Britannica,1989).

$MnCl_2$ ya da $MnSO_4$ gibi mangan II tuzları'na denk düşen protoksit ya da başka bir deyişle mangan II oksit, 1650 °C'ta eriyen, bazik özellikte yeşil bir katıdır. Kararlı olan bu tuzların sulu çözeltileri pembedir.

Mangan III oksit, Mn_2O_3 , doğada bulunur (braunit), zayıfça baziktir. Buna denk düşen, manganın üç değerli olduğu mangan III tuzları yeşil renkli ve az kararlıdır; suyla şiddetli bir şekilde ayrışır.

Mangan II, III oksit (karmaşık oksit), Mn_3O_4 , toprakta bulunur ve manyetik demir okside benzer (hausmanit). Manganın en önemli cevheri olan mangan dioksit, MnO_2 , ortorombik sistemde koyu gri prizmalar biçiminde kristallenir. Kızıl dereceye dek ısıtıldığında oksijen ve Mn_3O_4 verir. Sülfürik asitle, kuvvetli yükseltgen bir karışım, hidroklorik asitle klor meydana getirir. Bazlara karşı asit rolü oynayarak kristalleşmiş tuzlar olan manganitleri verir.

Mangan tuzları olan manganat'ların bilinmesine karşın, bu tuzlara denk düşen oksidi bilinmemektedir. Kristalleşmiş katılar olan manganatlar, sülfat ve kromatlarla eşyapılıdır. Mangan dioksidin potasyum hidroksit eşliğinde yükseltgenmesi sonunda elde edilen potasyum manganat (K_2MnO_4), yeşil renkli bir katıdır. Asitlerin etkimesi sonunda tersinir olarak mangan II tuzu ve permanganata dönüşür, çözeltilerinin rengi de yeşilden mora döner.

Mangan VII oksit (Mangan heptaoksit, Mn_2O_7), ısıtıldığında patlayan kahverengi-yeşil bir sıvıdır. Buna denk düşen asidi ($HMnO_4$), yalnız çözelti halinde bilinir; ama potasyum permanganat ($KMnO_4$) koyu mor renkli, kristalleşmiş bir katıdır. Perkloratla eşyapılı olan bu bileşik suyla mor renkli güzel bir çözelti verir. Sülfürik asitli çözeltisi, organik ya da indigen maddelerle temas ettiğinde oksijenini kolayca vererek

mangan II sülfata dönüşür; renk kaybıyla birlikte gerçekleşen bu dönüşüm yardımıyla pek çok maddenin niceliği belirlenebilir (Larousse,1986).

Mangan, 740 °C'nin üstünde azotla birlikte MnN , Mn_6N_5 , Mn_3N_2 , Mn_2N ve Mn_4N gibi pek çok bileşik meydana getirir ki bu bileşikler azot içeren orta dereceli çelik alaşımı yapımında kullanılır.

Karbon, ergimiş manganla $Mn_{23}C_6$, Mn_3C , Mn_7C_3 , Mn_2C_7 ve $Mn_{15}C_4$ gibi bileşikler meydana getirir. Ayrıca mangan trikarbür(Mn_3C) suyla reaksiyona girerek, yaklaşık %75 H_2 , %12-15 CH_4 ve %6-8 etilen oluşturur. Bu, sıvı hidrokarbon meydana getirmek için tasarlanmış yakıt-alaşım proseslerinde önemli bir faktördür.

Mangan silisyumla birlikte ısıya dayanıklı olan; Mn_3Si , Mn_5Si_3 , $MnSi$ ve $MnSi_{1.7}$ gibi silikatları oluştururken ticari açıdan önemli olan Fe ile kimyasal olarak birleşmez (Özcan,1996).

2.3 Mangan ve Alaşımlarının Çeliğe Etkisi

Mangan çelik yapımında kullanılan yardımcı metallerin en önemli olanıdır; oksijeni ve kükürdü giderme amaçları için her ton çeliğe 5.660 kg. Mn katılır (Dennis, 1974). Mangan demir-çelik endüstrisinde daha çok ferromangan ve siliko-mangan şekillerinde kullanılır.

Mangan en çok çeliğin mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılır. Çeliğe sertlik, dayanıklılık ve aşınmaya karşı direnç gibi istenilen fiziksel özellikleri kazandırmasının yanı sıra, sülfürleşmeyi ve tane sınırında karbür oluşumu önleyici özellikleri için istenir. Mangan bulunmadığı zaman kükürt, demirle FeS biçiminde birleşir ve çeliğin sıcakta kırılgan olmasına yol açar. Mangan kükürtle MnS biçiminde birleşerek haddeleme ve dövmeyle çeliğin özelliklerini geliştiren zararsız kalıntılar oluşturur. Çeliğin içinde dağılan bu kalıntılar, metal eritildiğinde oksit giderici olarak davranır ve katılaşmayı izleyen sıcak işlem sırasında metalin direncini, sertliğini yükselterek davranışını geliştirir (Larousse,1986).

Manganlı çelikler, karbonlu çeliklerin aksine su verme yolu ile büyük ölçüde toklaştırılır. Mangan çeliği çok yüksek bir çekme mukavemetine ve uzama kabiliyetine (%50-70) sahiptir. Uzama kabiliyeti en az demirinkinden daha üstün olup, uygulanan en ağır kullanma şartlarında dahi aşınmaya karşı yüksek bir direnç gösterir (Dennis, 1974).

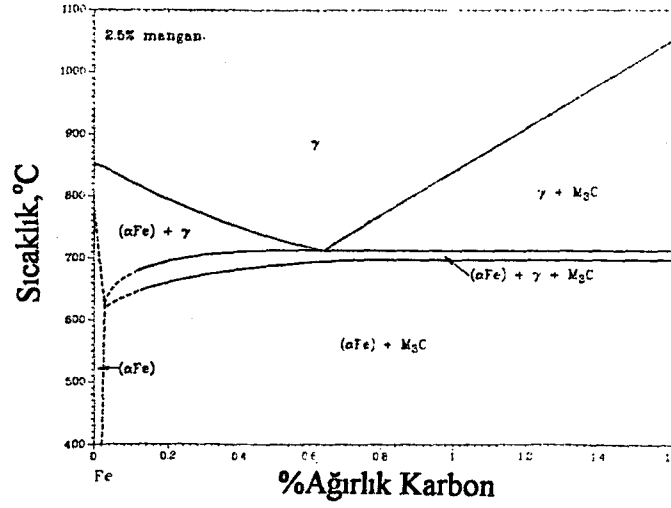
Etkisi az olmasına rağmen mangan ötektoid sıcaklığını ve ötektoid C yüzdesini düşürür. Orta sertlikteki çeliklerde mangan normalize edilmiş veya sıcak haddelenmiş çeliğin mukavemet ve sertliğini artırır. Böylece C'lu çeliklerde mangan ilavesiyle C oranını daha az tutarak eşit mukavemette fakat daha sünek ve daha tok çelikler veya eşit süneklikte ve toklukta daha mukavemetli çelikler elde etmek mümkündür.

Mangan östenitin tüm sıcaklıklardaki dönüşümünü geciktirmektedir. Böylece TTT diyagramındaki eğrileri sağa doğru ötelemektedir. Üst bölgeyi sağa doğru öteleyerek çeliğin su alma kabiliyetini arttırmaktadır. Mangan martenzitin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını da düşürür. Martenzit başlama sıcaklığını düşürmesi özellikle %2'den daha yüksek karbonlu çeliklerde kaynak sonrası çatlak eğilimini artırır. Yüksek manganlı (%13), yüksek karbonlu çelikler yüksek aşınma direnci ve tokluk gösterir (Küçükkaragöz, 1995). Şekil 2.2'de demir-karbon denge diyagramına manganın etkisi görülmektedir.

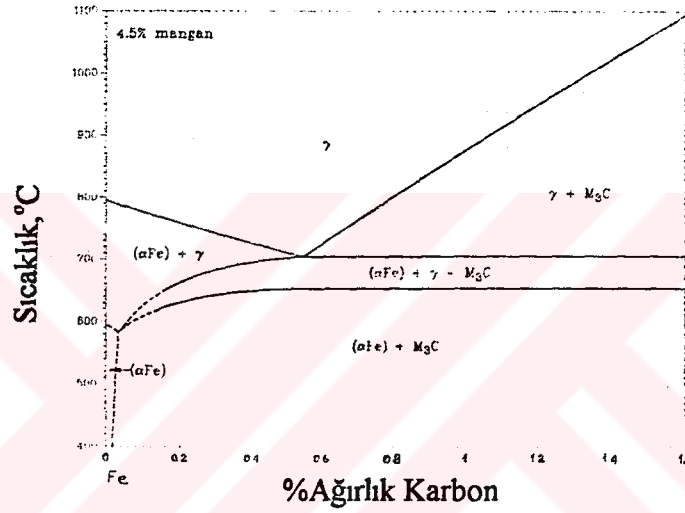
Mangan, otomat çeliklerinde kükürdün olumsuz tesirini gidermek ve kolay talaş almak için %0.6-2 oranında kullanılırken, az alaşımlı çeliklerde %0.7-2 oranında mukavemet ve sertliği arttırmak, esneklik vermek, perlitik çelik elde etmek için kullanılır.

Östenitik çeliklerde de, darbe ile sertleşen, darbeye ve sürtünmeye dayanıklı çelik elde etmek için %10-14 oranında mangan bulunur (Atçakan, 1978).

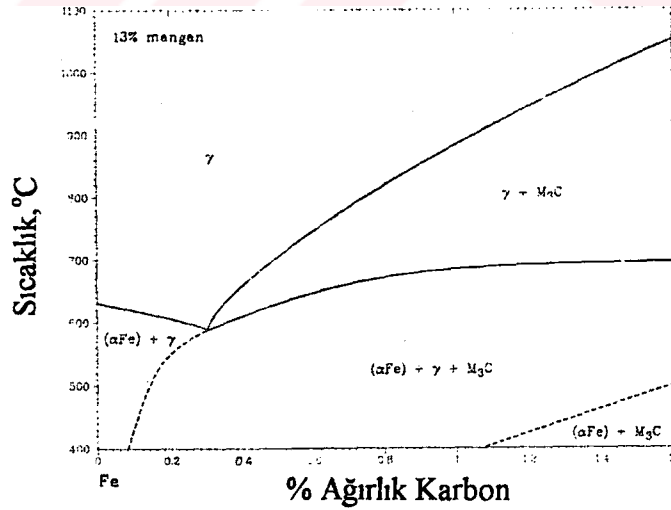
a



b



c



Şekil 2.2.Fe-C Denge Diyagramına; a)%2,5Mn, b)%4,5Mn, c)%13Mn'nin Etkisi
(ASM Handbook, 1970)

2.4 Mangan ve Alaşımlarının Kullanım Alanları

Manganlı çeliğin ağır aşındırıcı koşullara karşı dayanma gücü, tatbik edilen soğuk işlem sırasında sertleşme özelliğinden ileri gelir. Darbe veya basmayı gerektiren bütün işlemler için önemli derecede sertleşme meydana getiren Mn çeliği ön sırada yer alır. Bu nedenle Mn çeliği şu kullanım alanlarına sahiptir: demiryolu raylarında, bağlantılarında, kesişme noktalarında, makaslarda, buharlı kazma kürekleri ve dişlerinde, nehir kum ve çamurlarını temizleyen tarama kovalarında.

Mekanik mangan haddelenebilir ve tel halinde çekilebilir; belirli bir sınır dahilinde levha ve tel halinde elektrik ve radyo lambalarında ve valflerinde kullanılabilir. Dioksit halindeki Mn kuru pillerin yapımında önemli derecede kullanılmaktadır. Mangan cevheri ya doğrudan doğruya kuru pil yapımında hammadde olarak kullanılır yada önce cevherden sentetik MnO elde edilerek (elektrolitik mangandioksit) kullanılabilir hale getirilir (M.T.A, 1987). Reçineli ve oleat halindeki Mn ise yağların, boya ve verniklerin kurutulma işlemleri için kullanılır (Dennis, 1974).

Yüksek oranda karbon içeren (%0.8-1), krom ve tungsten katılmış manganlı çelikler, “su vermeyle biçim değiştirmeyen” çelikler olarak nitelenir ve bu malzemelerden takımların, işlem sırasında biçim değişikliğine uğramaması gereken parçaların yapımında geniş ölçüde yararlanılır.

Mangan ve silisyumlu çelikler, yüksek esneklik sınırları nedeniyle yaprak yayların, çeşitli millerin yapımında kullanılır.

Hadfield çeliğinde, mangan oranı %13-14'e kadar çıkar; ani soğutma işlemi sonunda darbeye ve özellikle aşınmaya karşı yüksek dayanım özellikleri kazanır. İşlenmesi zor olduğundan kalıplanarak makas ağızlarının, öğütücü parçaların ya da kırıcı çenelerin, zırh plakaları vb.'nin yapımında kullanılır.

Günümüzde buhar kazanları ile yüksek basınç altında çalışan aygıtların yapımında kullanılan östenitik paslanmaz bir tür çelik, %6,5-8,5 oranında mangan içerir.

Bakır-mangan alaşımları arasında en çok kullanılanı, %80-85 Cu, %15-20 Mn, %2-5 Ni içeren manganindir; geniş bir sıcaklık alanında değişmeyen elektrik iletkenliğinin düşük olması nedeniyle duyarlı elektrik dirençleri ile ısıtıcı rezistansların yapımında kullanılır. %4-5 Mn içeren bakır alaşımları türbin çarklarında kullanılır. %3.5'e kadar Mn içeren pirinç ve bronzlar korozyona karşı dayanıklı olduklarından denizcilik işlerinde kullanılır. %4'e kadar Mn içeren nikel ise ateşleme bujilerinde kullanılır.

Mangan, alüminyum ve magnezyuma kuvvetlenmeyi, katılaşmayı, sertleşmeyi ve paslanmaya karşı direnç göstermeyi sağlar. Manganın alüminyuma ilavesiyle mangan-alüminyum briketleri, mangan-alüminyum alaşımları veya elektrolitik metal elde edilir. Alüminyuma, manganla birleşmiş ya da birleşmemiş olarak %1-1,5 oranında magnezyum katıldığında, alaşımsız alüminyuma göre ayırdedici üstün mekanik özellikler taşıyan bir alüminyum alaşımları ailesi elde edilir; ayrıca biçimlendirilmesi kolaydır, kaynak yapılabilir ve korozyona karşı yüksek bir direnç gösterirler. Al-Mg alaşımlarına %1'den az oranda mangan katıldığında, bu alaşımların kaynaklanabilme özelliği, ısıya karşı dayanımı ve korozyona karşı direnci büyük oranda artar (Larousse,1986).

Mangan dioksitten kuru pillerde katot malzemesi olarak yararlanılır. Demirden gelen yeşil rengi yok etmek ya da pembe, siyah renkler vermek için cama mangan bileşikleri katılır. Seramikte ise MnO saydam sırlarda ve emayelerde boya maddesi olarak kullanılır. Bitkilerin büyümesi için özellikle turuncgil üretiminde toprağa mangan sülfat ($MnSO_4$) serpilir. Çok kuvvetli bir yükseltgeyici olduğundan dezenfekte edici, koku giderici ve ağartma maddesi olarak kullanılan potasyum permanganattan ($KMnO_4$) çözümlmelerde ayıraç olarak da yararlanılır (Ana Britannica,1989).

Mangandioksit kimya endüstrisinde iyot ve organik kimyasal madde yapımında çok kullanılır. Potasyum ve sodyum permanganat kimya ve ilaç endüstrisinde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Mangan tuzlarından fotoğrafçılıkta, deri ve kibrit endüstrilerinde, ilaç yapımında faydalanılır. Organometalik mangan, fuel-oil'e ilave edilerek yanmayı artırmakta kullanılır, sınırlı olarak da benzine ilave edilir. Mangan oksitler ve tuzlar, yağlar ve boyaları kurutucu olarak kullanılır(M.T.A, 1987).

3. MANGAN YATAKLARININ SINIFLANDIRILMASI , MANGAN MİNERALLERİ, DÜNYA ve TÜRKİYE MANGAN YATAKLARI

3.1. Mangan Yataklarının Sınıflandırılması

Mangan yatakları oluşum tipine göre sınıflandırma gözönüne alındığında beş grupta değerlendirilebilir:

1. Mağmatik kökenli yataklar,
2. Tortul yataklar,
3. Metamorfik yataklar,
4. Ayrışma mahsulü yataklar,
5. Sualtı yatakları.

3.1.1. Mağmatik Kökenli Mangan Yatakları

Bu yataklar hidrotermal tipte olup, en mühim oksit mineralleri psilomelan, pirolusit, manganit, braunit ve hausmanit'tir. Filonlar ekseriya boşluklu olduğundan polianit gibi büyük kristallerin oluşmasına yardımcı olurlar (Schumacher, 1963). Bu tip yataklar büyük mangan rezervleri veren tortul oluşumlu mangan yatakları yanında pek önemsiz kalırlar. Buna karşın, kimya ve pil endüstrisi için önemli olan çok iyi kaliteli, yüksek tenörlü mangan cevherleri oluştururlar. En önemli oluşumlarına A.B.D.'de rastlanmaktadır. Sivas yöresindeki Karataş yatağı ile Erzincan yöresindeki Ilıc yatağı da hidrotermal kökenli yataklardır (Ateşok, 1979).

3.1.2 Tortul Mangan Yatakları

Tortul mangan yataklarının oluşumu demirinkine benzer. Ancak manganın kayaçlar içindeki oranı demire göre çok düşüktür. Kayaçların içerdikleri manganın çözülmesi, taşınması ve demirden ayrılması tortullaşma yörelerinde çökerek varlıklaşması demire göre daha güçtür. Tıpkı demir gibi mangan da tortullaşma yörelerinde, kıtasal aşınma, volkanik kayaçların ayrışması sonucu çözeltiye geçmesi ile beslenir.

3.1.3. Metamorfik Mangan Yatakları

Bu yatakların ekonomik değerleri yüksek olup, dünya mangan ihtiyacının büyük kısmı bunlardan sağlanmaktadır. Kaliteleri gayet iyi olup mangan içerikleri %40-50 arasında değişir (Ateşok, 1979, M.T.A., 1987).

3.1.4. Ayrışma Mahsulü Mangan Yatakları

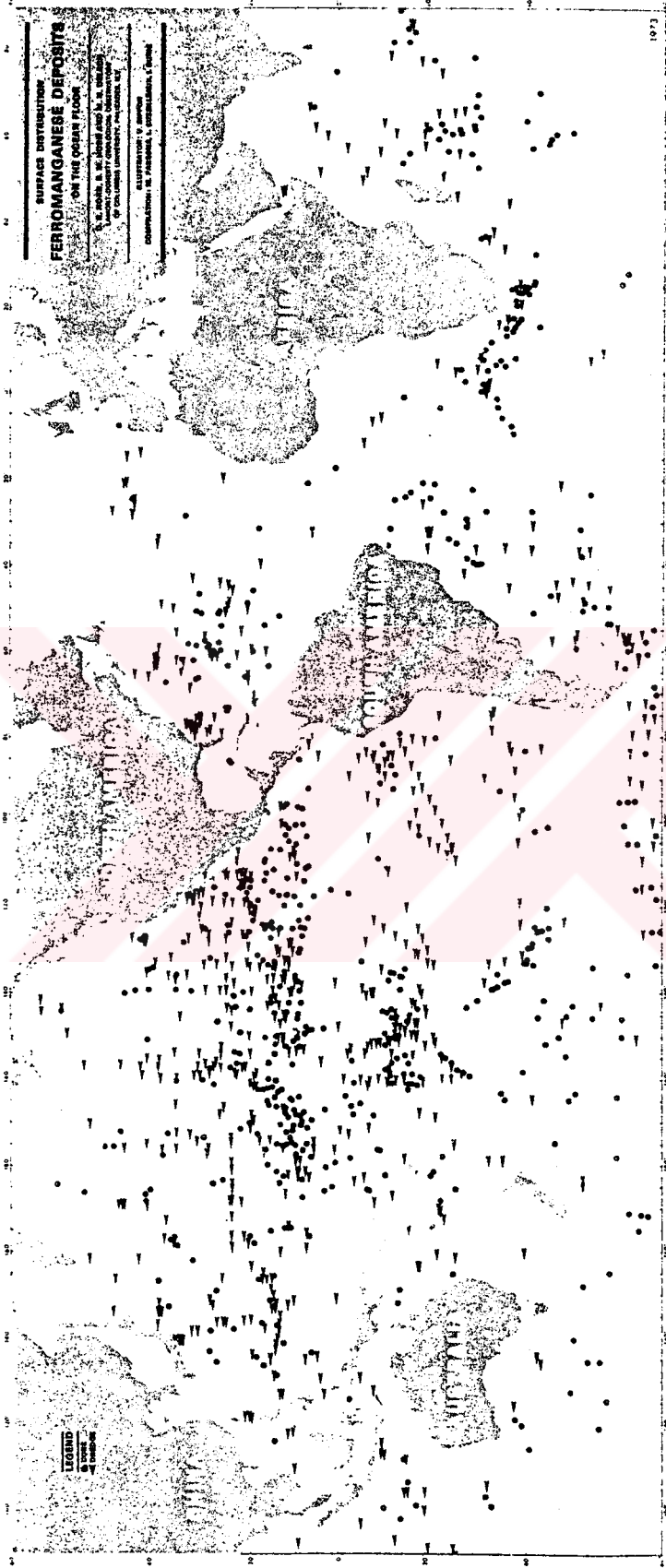
Bu yataklar manganlı kayaların ayrışması ve serbest kalan manganın birikmesi neticesi meydana gelir. Aynı zamanda demirli kalker taşlarının ayrışma olayında olduğu gibi, mangan konkresyon veya yumruları tek başlarına kalker içinde toplandıkları takdirde, saf mangan cevherleri de meydana gelebilir (Ateşok, 1979).

Bütün mangan taşıyan kayaçların mastralarında atmosfer tesiri ile ayrışma az çok mevcuttur. Mangan aşağılara inerek aslında mangan bakımından fakir olan kayaçlarda tekrar çökelmiştir. Bu çeşit yataklar az önemlidir (M.T.A., 1965).

3.1.5. Sualtı Mangan Yatakları

Bataklık tipi küçük oksit yataklarından, derin okyanus tabanlarının araştırması ile bulunan çok geniş oksit nodüllerine kadar çeşitli büyüklüktedir. Bu okyanus tabanı yatakları aslında karasal yataklar gibi ayrı yataklardır, sadece önemli yataklar aralarında daha az konsantrasyonlarda bir nodül dağılımı vardır. Deniz dibi nodüllerinin ortalama tenörlerinden bahsetmek - bazı sınırlandırmalar olmaksızın - yanıltıcıdır. Deniz dibi nodüllerine ilaveten demirli mangan çamurlar da Kızıl Deniz derinliklerinde bulunmaktadır (M.T.A., 1987).

Yapılan araştırmalar volkanik etkinliğinin çok daha yaygın izlendiği Büyük Okyanus tarihsel yaşlı taban tortullarının mangan içeriğinin, Atlas Okyanusu tarihsel yaşlı tortullarinkinden on kez daha yüksek olduğunu göstermiştir. Yalnızca Büyük Okyanus tortulları miktarı, araştırmacılar tarafından 10^{11} ton olarak tahmin edilmektedir (Hubret, 1975).



Şekil 3.1. Okyanus Tabanında Ferromangan Depozitlerinin Yüzey Dağılımı
 (Hubret, 1975)

3.2. Mangan Mineralleri

Mangan yataklarında çok çeşitli mangan mineralleri mevcut olup, bunlardan pek çoğu nadirdir. Metalurjik bir mangan cevheri şöyle tanımlanabilir (D.P.T., 1977):

%46-48 Mn

%7 Fe (%10 Fe₂O₃) max.

%10 SiO₂

%0.18 P (%0.66 P₂O₅) max.

%0.4 Zn

Genellikle rastlanılan önemli ve ekonomik değeri olanlar; pirolusit, psilomelan, manganit, hausmanit ve wad'dır.

Pirolusit (MnO₂); mangan yataklarında en fazla raslanan mangan mineralidir. Romboedrik sistemdedir, gözenekliliği yoktur. Çizgisi siyah olup polisentetik ikizleri mevcuttur. Mikroskopta rahatlıkla gözlenebilir. Kırılgan bir mineral olup; sertliği Mohs sertlik değerine göre 6-6.5, özgül ağırlığı 5-5.25 gr/cm³'tür. Rengi parlak çelik grisi ile demir grisi arasında değişir ve metalik parlaklıktadır. Parlatmada krem-beyaz renkte olup anizotrop özelliği gösterir. Tabiatı masif şeklinde lifli veya sütunlu yapıda görülür. Pirolusit daima yüksek oksidasyon şartları altında şekillenir. Bakterilerin tesiri de oluşumunda önemli yer tutar.

Psilomelan (MnO. MnO₂.2H₂O); mangan yataklarında pirolusitten sonra en çok rastlanan ikinci mineraldir. Genellikle ortorombik, kriptokristalin-amorf şekillidir. Kar kristallerine benzer şekillerde ve bazen de ışınsal lifli yapıda görülebilirler. Sertliği 5-6 arasında olup özgül ağırlığı 4.2-4.7 gr/cm³'tür. Rengi demir siyahından çelik grisine kadar değişebilir, metalik olmayan bir parlaklık gösterir, opaktır ve nadiren kahverengimsi kırmızı iç yansımalar verir. Basınç ve sıcaklık altında mangan yataklarında sekonder mineral olarak oluşur. Kil, bataklık ve göl yataklarında çok miktarlarda görülür.

Meteor suları sayesinde dolomitik ve kalsiyumlu kaynaklarda da bol şekilde meydana gelir.

Manganit [MnO (OH)]; monoklinik sistemdedir. Nadiren granüle olan, çeşitli şekillerde bulunabilir. Sertliği 4, özgül ağırlığı 4.3 gr/cm^3 olup kırılmandır. Çizgili kırmızı, kahverengi ve bazen de siyaha yakın renktedir. Metalik olmayan bir parlaklık gösterir, anizotropiktir ve sık sık kan kırmızısı iç yansımalar verir. Düşük sıcaklıkta oluşan hidrotermal tipi bir mineraldir. Pirolusit ve psilomelanın bulunduğu mangan yataklarında oluşur.

Hausmanit (Mn_3O_4); $4.73\text{-}4.86 \text{ gr/cm}^3$ özgül ağırlığında, yarı metalik parlaklığa sahip, kristalin yapıda siyah ile kahverengimsi siyah renkler arasında değişen opak bir mineraldir ve sertliği 5-5.5'tir. Mineral yüzeyindeki kırık ve çatlaklar yüzeyde parlak, kristalimsi bir yapının oluşumunu sağlar (Özcan,1996).

Wad; kelime anlamı geniş kapsamlı olarak kullanılan genel bir terimdir. Genel yapısı tam olarak saptanmamış bulunan sulu mangan oksitlerine bu isim verilir. Genel olarak toprağımsı, kompakt masif, şekilsiz yapıda ve taneli olarak görülebilir. Çok kırılğan bir mineral olup, sertliği 6.5 ve özgül ağırlığı $2.8\text{-}4.4 \text{ gr/cm}^3$ arasındadır. Rengi siyah-kahverengimsi olup görünüşü mattır. Çizgisi siyah veya kahverengimsi siyahtır.

Wad, oksidasyon zonunda normal sıcaklıklarda oluşur. Genellikle killeri veya denize ait tortular içinde, göl ve bataklık maden yataklarında meydana gelir. Ayrıca, bazı minerallerin üzerinde psedömorf olarakta bulunabilir (Ateşok, 1979).

Manganez yataklarında çok daha az rastlanılan çok sayıdaki diğer mangan mineralleri ise Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Mangan Mineralleri (Ateşok, 1979)

Mineral İsmi	Kimyasal Formül	Bulunuşu
Alabandit	MnS	Epitermal Maden yatağında
Hauerite	MnS ₂	Trakitlerin içinde.
Samsonite	Ag ₄ MnSb ₂ S ₆	Jeotların içinde.
Pyrophanite	MnTiO ₃	Tortul Yataklarda.
Manganoksit	MnO	Tortul Yataklarda.
Senaite	(Fe ₂ ,Mn,Pb) TiO ₃	Elmaslı Plaserlerde.
Bixbyite	(Mn, Fe) ₂ O ₃	Metamorfik Yataklarda.
Braunit	(Mn,Si) ₂ O ₃	Metamorfik Yataklarda.
Polianite	MnO ₂	Mangan Yataklarında.
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	Hidrotermal Yataklarda.
Galaxite	MnAl ₂ O ₄	Metamorfik Yataklarda.
Jacobsit	MnFe ₂ O ₄	Metamorfik Yataklarda.
Hausmanit	MnMn ₂ O ₄ (Mn ₃ O ₄)	Metamorf-Hidrotermal Yataklarda.
Hetaerolite	ZnMn ₂ O ₄ (ZnO. Mn ₂ O ₃)	Metamorf-Hidrotermal Yataklarda.
Hidroheteerolite	Zn ₂ Mn ₄ O ₈ . H ₂ O	Metamorfik Yataklarda, (Oksidasyon Minerali)
Credrenite	CuMn ₂ O ₄ (CuO. Mn ₂ O ₃)	Metamorf-Hidrotermal Yataklarda.
Magnetoplumbite	Pb (Fe,Mn) ₆ O ₁₀ . ?	Metamorfik Yataklarda.
Rodonit	MnSiO ₃	Metamorfik Yataklarda.
Quenselite	PbMnO ₂ (OH) (2PbO.Mn ₂ O ₃ .H ₂ O)	Metamorfik Yataklarda.
Chalcophanite	ZnMn ₂ O ₅ . 2H ₂ O ?	Tortul yataklarda (sekonder mineral)
Coronadite	MnPbMn ₆ O ₁₄	Oksidasyon minerali.
Hollandite	MnBaMn ₆ O ₁₄	Oksidasyon minerali.
Cesarolite	PbMn ₃ O ₇ . H ₂ O	Galen'in boşluklarında.
Tapiolite	(Fe,Mn) ₂ (Ta,Cb) ₄ . O ₁₂	Granit Pegmatitlerinde.
Mossite	(Fe,Mn) (Cb,Ta) ₂ O ₆	Granit Pegmatitlerinde.
Pyrochlore	MnNaCaCb ₂ O ₆ F	Pegmatitlerde.
Columbite	[(Fe,Mn) (Cb,Ta) ₂ O ₆]	Granit Pegmatitlerinde.
Tantalite	[(Fe,Mn) (Ta,Cb) ₂ O ₆]	Granit Pegmatitlerinde.

Scheteligite	$[(Ca, Y, Sb, Mn)_2(Ti, Ta, Cb)_2(O, OH)_7]$	Pegmatitlerde.
Scacchite	$MnCl_2$	Diğer tuzlarla beraber.
Kempite	$Mn_2(OH)_3Cl$	Diğer tuzlarla beraber.
Chlormanganohalite	K_4MnCl_6	Diğer tuzlarla beraber.
Rudokrosit	$MnCO_3$	Manganez Yataklarında.
Kutnahorite	$CaMn(CO_3)_2$	Manganez Yataklarında.
Loseyite	$(Mn, Zn)_7(CO_3)_2(OH)_{10}$	Masif cevherlerde.
Pinakiolite	$Mg_3Mn^{''}Mn_2^{''}B_2O_{10}$	Dolomit içinde.
Sussexite	$[(Mn, Mg)(BO_2)(OH)]$	Hidrotermal Yataklarda.
Szaibelyite	$[(Mg, Mn)(BO_2)(OH)]$	Tuz Yataklarında.
Roweite	$[(Mn, Mg, Zn)Ca(BO_2)_2(OH)_2]$	Tuz Yataklarında.
Seamanite	$[Mn_3(PO_4)(BO_3) \cdot 3H_2O]$	Hidrotermal Yataklarda.
Manganolangbeinite	$K_2Mn_2(SO_4)_3$	Manganez Yataklarında.
Szmihite	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Manganez Yataklarında.
Ilesite	$[(Mn, Zn, Fe)SO_4 \cdot 4H_2O(?)]$	Sülfat damarları içinde oksidasyon ürünü.
Mallardite	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	Oksidasyon ürünü.
Apjohnite	$Mn^{''}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$	Oksidasyon ürünü.
Dietrichite	$[(Zn, Fe, Mn)Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O]$	Oksidasyon ürünü.
Mooreite	$[(Mg, Zn, Mn)_8(SO_4)(OH)_{14} \cdot 4H_2O]$	Oksidasyon ürünü.
Terreyite	$[(Mg, Mn, Zn)(SO_4)(OH)_{12} \cdot 4H_2O]$	Oksidasyon ürünü.
Lithiophilite	$LiMn(PO_4)$	Granit Pegmatitlerinde.
Hüknerkobelite	$[(Na, Ca)(Fe^{''}, Mn^{''})(PO_4)_2]$	Granit Pegmatitlerinde.
Varulite	$[(Na, Ca)(Mn^{''}, Fe^{''})(PO_4)_2]$	Granit Pegmatitlerinde.
Natrophilite	$[Na, Mn(PO_4)]$	Granit Pegmatitlerinde.
Ferm-Sicklerite	$[(Li, Fe^{'''}, Mn^{''})(PO_4)]$	Atmosferle ilgili zonlarda, segonder minerali olarak.
Sicklerite	$[(Li, Mn^{''}, Fe^{'''})(PO_4)]$	Atmosferle ilgili zonlarda, segonder minerali olarak.
Alluandite	$[(Na, Fe^{'''}, Mn^{''})(PO_4)]$	Pegmatitlerin içinde.
Heterosite	$[(Fe^{'''}, Mn^{'''})(PO_4)]$	Pegmatitlerin içinde.
Purpurite	$[(Mn^{'''}, Fe^{'''})(PO_4)]$	Pegmatitlerin içinde.
Adrojadite	$[Na_2(Fe^{''}, Mn^{''})_5(PO_4)_4]$	Pegmatitlerin içinde masif şekilde.

Berzelite	$[(\text{Mg}, \text{Mn})_2 (\text{Ca}, \text{Na})_3 (\text{AsO}_4)_3]$	Kireçtaşı ve skarn içinde.
Caryinite	$[(\text{Ca}, \text{Pb}, \text{Na})_5 (\text{Mn}, \text{Mg})_4 (\text{AsO}_4)_5]$	Kireçtaşı ve skarn içinde.
Graftonite	$[(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3 (\text{PO}_4)_2]$	Granit pegmatitlerinde.
Hureaulite	$[\text{Mn}_5\text{H}_2 (\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Weuzelite	$[(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}) (\text{PO}_4)\text{H}, \text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Dickinsonite	$[\text{H}_2\text{Na}_6(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})_{14} (\text{PO}_4)_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Fallowite	$[\text{H}_2\text{Na}_6(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})_{14} (\text{PO}_4)_{12} \cdot \text{H}_2\text{O} (?)]$	Pegmatitlerde.
Fairfieldite	$[\text{Ca}_2 (\text{Mn}, \text{Fe}) (\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Braudtite	$[\text{Ca}_2\text{Mn} (\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Reddingite	$[(\text{Mn}, \text{Fe})_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Phosphoferrite	$[(\text{Fe}, \text{Mn})_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Laudesite	$[\text{Fe}_6\text{Mn}_{20} (\text{PO}_4)_{16} \cdot 27\text{H}_2\text{O} (?)]$	Granit pegmatitlerinde.
Salmonsit	$[\text{Mn}_9\text{Fe}_2 (\text{PO}_4)_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O} (?)]$	Pegmatitlerde.
Phosphophyllite	$[\text{Zn}_2 (\text{Fe}, \text{Mn}) (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	Pegmatitlerde.
Holdenite	$[(\text{Mn}, \text{Ca})_4 (\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe})_2 (\text{AsO}_4)(\text{OH}, \text{O}_2)]$	Pegmatitlerde.
Hematolite	$[(\text{Mn}''', \text{Mg})_4 \text{Al} (\text{AsO}_4) (\text{OH})_8]$	Pegmatitlerde.
Chlorophoenicite	$[(\text{Mn}, \text{Zn})_5 (\text{AsO}_4) (\text{OH})_7]$	Pegmatitlerde.
Allactite	$[\text{Mn}_7 (\text{AsO}_4)_2 (\text{OH})_8 (?)]$	Masif cevherlerde.
Flmkite	$[\text{Mn}''_2\text{Mn}''', (\text{AsO}_4) (\text{OH})_4 (?)]$	Masif cevherlerde.
Arsenoclasite	$[\text{Mn}_5 (\text{AsO}_4) (\text{OH})_4 (?)]$	Granit pegmatitleri.
Pyrobelonite	$[\text{Mn}, \text{Pb} (\text{VO}_4)(\text{OH})]$	Granit pegmatitleri.
Triplite	$[(\text{Mn}'', \text{Fe}'', \text{Mg}, \text{Ca})_2 (\text{PO}_4) (\text{F}, \text{OH})]$	Granit pegmatitleri.
Triploidete	$[(\text{Mn}'', \text{Fe}'')_2 (\text{PO}_4) (\text{OH})]$	Granit pegmatitleri.
Wolfeite	$[(\text{Fe}'', \text{Mn}'')_2 (\text{PO}_4) (\text{OH})]$	Granit pegmatitleri.
Sarkinite	$[\text{Mn}_2 (\text{AsO}_4) (\text{OH})]$	Pegmatitler içinde.
Sarcopside	$[(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_7 (\text{PO}_4)_4 \text{F}_2 (?)]$	Pegmatitler içinde.
Frondelite	$[(\text{Mn}'', \text{Fe}'') \text{Fe}'''_4 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH})_5]$	Pegmatitler içinde.
Rockbridgeite	$[(\text{Fe}'', \text{Mn}'') \text{Fe}'''_4 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH})_5]$	Pegmatitler içinde.
Hemafibrite	$[\text{Mn}_3 (\text{AsO}_4) (\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Segonder mangan oksitleri ile beraber.
Akrochordite	$[\text{Mg}, \text{Mn}_4 (\text{AsO}_4)_2 (\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (?)]$	Pegmatitler içinde.

Childrenite	$[(Fe'', Mn'') Al (PO_4) (OH)_2, H_2O]$	Pegmatitler içinde.
Eosporite	$[(Mn'', Fe'') Al (PO_4) (OH)_2 . 2H_2O]$	Pegmatitler içinde.
Ludlamite	$[Fe'', Mg, Mn)_3 (PO_4)_2 . 4H_2O]$	Pegmatitler içinde.
Bermanite	$[(Mn, Mg)_5 (Mn, Fe)_8 (PO_4)_8 (OH)_{10} 15H_2O]$	Pegmatitler içinde.
Roscherite	$[(Ca, Mg, Fe)_2 Al (PO_4)_2 (OH) . 2H_2O]$	Pegmatitler içinde.
Romeite	$[(Ca, Fe, Mn, Na)_2 (Sb_1, Ti)_2 O_6 (O_1 OH, F)]$	Pegmatitler içinde.
Armangite	$[Mn_3 (AsO_3)_2]$	Kalsit-Barit damarlarında.
Trigonite	$[Mn, Pb_3 , H(AsO_3)_3]$	Dolomitler içinde.
Brackebuschite	$[Pb_4 , Mn, Fe (VO_4)_4 . 2H_2O]$	Granit pegmatitlerinde.
Huebrenite	$MnWO_4$	Granit pegmatitlerinde.
Wolframite	$[(Fe, Mn)WO_4]$	Hidrotermal-metamorfik yataklarda.

3.3. Dünya Mangan Yatakları

Dünyanın kabuğu üzerinde dağılmış halde bulunan çoğu mineral mangan içermektedir. Dünya kabuğunun %0.1'ini oluşturan mangan en çok bulunan metaller arasında 12. sırada yer alır.

B.D.T'de işletilen mangan cevher yataklarının rezervi, diğer ülkelerin toplam rezervlerinden daha fazladır. Dünya çapında önemi haiz en geniş mangan cevheri yatakları Chiatura'dadır. Chiatura cevherlerinin ticari nitelikte olanları %0.2 civarında fosfor ihtiva eder.

Endüstrideki önemi bakımından ikincilik sırasını Nikopol cevher yatakları işgal eder. Bunlar birçok bakımdan Chiatura yataklarına benzeyen sedimanter yataklardır.

Nikopol mangan cevherleri, Chiatura cevherlerinden daha fazla gang ihtiva ederler, bu sebepten topraktan çıkarılan cevherin tamamı işlenmelidir.

İşlenmiş Nikopol cevherinin mangan miktarı en düşük %25 ve en yüksek %52 olmak üzere sıralanır. Bu bölge cevherlerinin fosfor içeriği, Chiatura cevherininkinden daha yüksektir (Alekseev et al, 1968).

Güney Afrika, mangan cevheri üretimi bakımından dünya ikincisi olarak kabul edilmektedir. Toplam mangan cevheri rezervi 3 000 milyon ton civarındadır. En önemli cevher yatakları Mamatmam, Hotazel ve Wessel mangan yataklarıdır. Cevher tipleri bölgeden bölgeye farklılık gösterir (Akdoğan et al, 1993).

Bu iki en geniş yataktan başka, B.D.T.'de önemli rezervlere sahip birçok cevher yatağı daha vardır; Kazakistan, Urallar ve Sibirya'da. Memleketin diğer birçok yerinde ise çok sayıda ufak yataklar mevcuttur.

Hindistandaki yataklar, sahillere uzaklara dağılmış durumdadır. Bu yatakların cevherleri başlıca psilomelan ve braunitten oluşmaktadırlar. Hindistan'daki bu cevherler ortalama olarak %50 Mn, %4-9 Fe, %5-9 SiO₂ ve %0.1 P ihtiva ederler.

Brezilya cevherleri mangan bakımından oldukça fakirdirler, fakat içerdikleri fosfor miktarı ile diğer ülkelerinkinden ayırdedilirler. Bu cevherlerin kimyasal bileşimleri şöyledir: %44-55 Mn, %1.7 Fe, %4'e kadar SiO₂ ve %0.05'ten %0.1'e kadar P.

Gana cevher yatakları %55'e kadar Mn (yıkılmış cevherde) ve %0.1-0.15 P ihtiva ederler. Güney Afrika Birliği cevherleri mangan bakımından daha fakirdir (%42-46 Mn).

Amerika, İngiltere, Fransa vs. gibi ileri ülkeler endüstriyel çapta mangan cevheri yataklarına sahip değildirler ve bu sebepten ihtiyaçlarını, ithal ettikleri cevherlerle karşılamak zorundadırlar.

Diğer önemli bir mangan kaynağı olan derin deniz nodülleri okyanusların dibinde geniş alanlara yayılmış halde bulunmaktadır. 4-6 km. derinliklerde, milyarlarca ton nodül, 1 000 000 ton/km³'e varan konsantrasyonlarda dağılmış durumdadır. Bunlar değişik metal içeriğine sahip olabilirler (Özcan, 1996).

Tablo 3.2. Dünya Mangan Kaynakları ($\times 1000$ t) (Özcan, 1996).

Bölge (Ülke)	Rezerv (Ticari Değerlikte)	Diğer (Düşük Değerlikli)	Toplam
A.B.D.	-----	66800	66800
Kanada	-----	15900	15900
Meksika	4100	11400	15500
Bolivya	-----	4500	4500
Brezilya	39600	23600	63200
Şili	400	-----	400
Bulgaristan	4100	-----	4100
Macaristan	240	-----	240
Yunanistan	210	-----	210
Rusya (eski S.S.C.B.)	634900	544200	1179100
Fas	430	-----	430
Gabon	77100	-----	77100
Gana	5990	9100	15090
G. Afrika Cumhuriyeti	716500	708000	1424500
Zaire	3080	1000	4080
Çin	15400	15400	30800
Hindistan	25400	10900	36300
Japonya	700	-----	700
Tayland	1200	2500	3700
Avustralya	145240	13780	159020
Toplam (Karalar)	1700000	1400000	3100000
Toplam (Deniz nodülleri-tahmini)	----	16000000	16000000

3.4. Türkiye Mangan Yatakları

Türkiye’de 20. yüzyılın başından beri mangan üretilmekte ve dışsatımı yapılmaktadır. Türkiye mangan potansiyeli açısından dünya’da %0.08’lik bir payla onikinci sırada bulunmaktadır (M.T.A, 1987). Çoğu küçük rezervli yataklar ülkenin çeşitli bölgelerine dağılmış durumdadır. Tablo 3.3’de Türkiye’deki mangan yatakları verilmiştir. Çıkarılan ham cevherin tenörü %35-45 arasındadır. Bu oran bazı bölgelerde %50’ye kadar yükselir (Larousse,1986).

Türkiye’de MTA’ca bilinen mangan yataklarının sayısı 480’dir. Halen ülkemizde bilinen önemli yataklar Karadeniz, Orta ve Batı Anadolu, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu Bölgesi ile Tekirdağ ve İstanbul’da bulunmaktadır (M.T.A, 1987).

Denizli-Tavas bölgesinde mangan işletmesi için yapılan jeostatistik yöntemle rezerv tespit çalışmaları sonucunda sahada toplam 6,922,714 ton rezerv olduğu hesaplanmıştır (İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 1996).

Detaylı olmamakla beraber yapılan projeksiyonlara göre Trakya bölgesinde 30 milyon ton mümkün mangan rezervi tahmin edilmektedir. Anadolu’daki birçok zuhurlarda ise yine kısa bir araştırmanın neticesi olarak 700 000 ton mümkün rezerv saptanmıştır (D.P.T., 1977).

Tablo 3.3. Türkiye'deki Mangan Yatakları (M.T.A.,1989)

Yeri	Rezerv (ton)	Kalite Tenör (%)
Adana-Ceyhan-Selimiye-Dokuztekne	76 557 (1+2)	16.22 Mn;24.77 Fe;18.14 SiO ₂
Adıyaman-Gölbaşı-Meryemuşağı	4 500 (1+2)	28.19-39.25 Mn;0.78 Fe
Adıyaman-Merkez-Küçük Hacıvert	7 500 (1+2)	20.66 Mn
Amasya-Gümüşhacıköy-Bicolar mah.	40 000 (1+2+3)	25.70 Mn
Ankara-Haymana-Çayırılı	150 000 (1+2+3)	19.45 Mn
Artvin-Ardanuç-A.ırmaklar-Kontromtaş	10 000 (1+2)	38.5 Mn ;6.32 Fe;1.38 SiO ₂
Artvin-Ardanuç-Aşağırmaklar-Kapıköy	6 000 (1+2)	27.56 Mn;8.72 SiO ₂
Artvin-Ardanuç-Kızılclıköyü-Paşalık yaylası	8 000 (1+2)	20.89 Mn;19.04 SiO ₂ ; 12.88 Fe
Artvin-Borçka-Balcı	20 000 (2)	42.17 Mn; 9.98 SiO ₂ ; 5.59 Fe
Artvin-Borçka-Sarıbudak	25 000 (1+2)	24.79 Mn; 23 SiO ₂ ; 4 Fe
Artvin-Borçka-Tütüncüler	45 000 (1+2)	28.01 Mn; 40.35 SiO ₂ ; 1.16 Fe ₂ O ₃
Artvin-Borçka-Tütüncüler-Seçkiyat Mvk.	28 800 (1+2)	34.09 Mn;21.51 SiO ₂ ; 1.67 Fe
Artvin-Borçka-Korucular	18 750 (1+2)	42.80 Mn
Artvin-Şavşat-Cevizli	20 250 (1+2)	22.89 Mn
Artvin-Şavşat-Çavdarlı	57 600 (1+2)	23.50 Mn
Artvin-Şavşat-Çavdarlı	30 000 (1+2)	31.78 Mn; 10.28 SiO ₂ ; 8.99 Fe
Balıkesir-Kepsut-Mezitler-Tuman pınarı	692 213 (1+2)	19.73 Fe; 13.70 Mn; 20.73 SiO ₂ ; 4.95 BaSO ₄
Balıkesir-Dursunbey-Tafaköy-Kırcalı Tepe	13 920 (1+2)	23.93 Mn; 55.03 SiO ₂ ; 1.02 Fe
Bolu-Gerede-Çayviran Yaylası	105 000 (2)	19.63 Mn
Burdur-Bucak-Yazpınarı (Kestel)	8 963 (1)	8.12 Mn; 44.62 Fe
Burdur-Sürebülecek Kayası-Kavaklar	160 000 (2)	25.83 Mn
Çanakkale-Çan-Kumarlar	7 047 (1+2)	19.6 Mn; 6.7 Fe
Denizli-Kale-Dodupınar	29 370 (1+2)	35 Mn
Denizli-Tavas-Ulukent	4 008 534 (1+2)	33.86 Mn; 18.27 SiO ₂ ; 5.53 Fe
Denizli-Tavas-Çağırangözü	5 000 (2)	57.85 Mn
Denizli-Tavas-Erdoğmuş	9 216 (2)	40-45 Mn; 2-3 Fe;15-20 SiO ₂
Erzincan-Çayırılı-Otlukbeli (Karakulak)	5 000 (1+2+3)	15-55 Mn; 9.5-69.8 SiO ₂

Erzincan-İliç-Çöpler	174 000 (1+2+3)	46.0 Mn
Erzincan-Kemaliye-Keklikpınarı	24 000 (1+2)	43.94 Mn; 15.57 SiO ₂ ; 1.21 Fe
Erzincan-Kemaliye-Dilli-Bitlimağara	24000 (1+2)	43.93 Mn; 2.58 SiO ₂ ; 0.73 Fe
Erzincan-Kemaliye-Holuköyü-Elekörendere	5 350 (1+2)	38.31 Mn; 13.64 SiO ₂ ; 33.4 Fe
Erzurum-Oltu-İnci Köyü	18 900 (1+2)	31.12 Mn
Gaziantep-Burç-Dostallı	2 500 (1+2)	45.30 Mn; 22.70 SiO ₂
Gaziantep-Burç-Narlıca	8 400 (1+2)	34.73 Mn
Gaziantep-Burç-Şipke	7 500 (1+2)	32.21 Mn; 47.30 SiO ₂
Gaziantep-Burç-Yeniyapan	5 600 (1+2)	30 Mn
Gaziantep-Burç-Zülfikar	30 000 (1+2)	32.62 Mn; 36.29 SiO ₂
Gaziantep-Kilis-Musabeyli-Y.Kalecik	27 800 (1+2)	30-48 Mn; 15.40 SiO ₂
Gaziantep-Kilis-Musabeyli-T. Karadut	107 210 (1+2)	12-26 Mn
Gaziantep-Kilis-Musabeyli-Belekentepe	28 350 (1+2)	29.14 Mn; 49.0 SiO ₂
Gaziantep-Kilis-Musabeyli-K.Mustafa O	145 920 (1+2)	53.65 Mn; 21.50 SiO ₂
Gaziantep-Kilis-Musabeyli-Burunsuzlar	16 875 (1+2)	35 Mn; 40 SiO ₂
İstanbul-Çatalca-Binkılıç	148 000 (1+2)	30 Mn
İstanbul-Çatalca-İnceğiz	156 000 (2)	30-32 Mn
Kastamonu-Çatalzeytin-Kaymazlar	25 000 (2)	19.58 Mn
Kastamonu-Tosya-Kargın-Değirmensırtı	12 500 (1)	23.19 Mn; 8.42 Fe
Kastamonu-Tosya-Aşağı Karaköy	500 000 (2)	23 Mn; 40 SiO ₂ ; 9 Fe ₂ O ₃
Kırklareli-Vize-Çakıllı	54 000 (2)	32 Mn
Muğla-Fethiye-Suçkan	5 127 (3)	32.90 Mn
Muğla-Fethiye-Gökçeovacık	93 955 (2)	32.65 Mn
Muğla-Fethiye -Akseki	178 000 (3)	40.36 Mn
Muğla-Fethiye-Kızıldere	6 600 (2)	32.76 Mn
Muğla-Fethiye-Mezarlıkbaşı	8 756 (2)	33.06 Mn
Muğla-Fethiye-Dağdibi	32.268 (2)	26.41 Mn
Muğla-Fethiye-Pıynarlıdüzü	8 740 (2)	30.09 Mn
Muğla-Fethiye-Göklüalan T.	11 344 (2)	20.71 Mn
Muğla-Fethiye-Mendos	22 838 (2)	49.35 Mn

Muğla-Fethiye-Elcik	69 140 (1+2+3)	28.8 Mn; 14.9 SiO ₂ ; 6.2 Fe
Ordu-Ulubey-Akoluk	850 Stok	38.7 Mn; 7.6 Fe ₂ O ₃ ; 12.8 SiO ₂
Rize-Ardeşen-Işıkli	20 000 (1+2)	36 Mn; 20 SiO ₂ ; 3 Fe
Rize-Ardeşen-Manganez Köyü	8 000 (1+2)	25 Mn; 35 SiO ₂
Rize-Ardeşen-Manganez Köyü	5 500 (1+2)	30 Mn
Rize-Çamlıhemşin-Topluca	15 000 (1+2)	31.87 Mn; 28.91 SiO ₂ ; 3.18 Fe
Rize-Çamlıhemşin-Çayyrdüzü	4 500 (1+2)	40 Mn
Rize-Fındıklı-Aslandere-Salma mevkii	12 000 (1+2)	23.30 Mn; 32.90 SiO ₂ ; 3.10 Fe ₂ O ₃
Rize-Fındıklı-Aslandere-Cancıkörün	5 000 (1+2)	46.90 Mn; 4.70 SiO ₂ ; 3.15 Fe ₂ O ₃
Sakarya-Alaçamdere	48 600 (1+2+3)	17.41 Mn; 56.7 SiO ₂ ; 2.7 Fe
Sakarya-Tahtacıkerliği Tepe	20 000 (3)	15 Mn
Tekirdağ-Saray-Safaalan	18 000 (3)	29 Mn
Trabzon-Araklı-Çubuklu	18 000 (1+2)	40-50 Mn
Trabzon-Aralık-Kızırmaz	3 600 (1+2)	49.23 Mn
Trabzon-Maçka-Çağlayan-Abdulliler	1 500 (1+2)	45.3 Mn; 7 SiO ₂ ; 4 Fe
Trabzon-Maçka-Küçükyazlık	3 750 (1+2)	51 Mn; 2 SiO ₂ ; 1 Fe
Trabzon-Maçka-Yemişli	12 000 (1+2)	28.8 Mn; 3 SiO ₂ ; 3 Fe
Trabzon-Maçka-Ocaklı	28 000 (1+2)	35 Mn; 8.5 SiO ₂ ; 3 Fe
Uşak-Banaz-Kızılcaören	37 500 (1+2)	25.2 Mn; 21.5 SiO ₂
Zonguldak-Ereğli-Kızılamba-Topkiraz	19 000 (1+2)	28-40 Mn
Zonguldak-Ereğli-Düzpelit	5 000 (1+2)	20-30 Mn

*(1) Görünür rezerv

(2) Muhtemel rezerv

(3) Mümkün rezerv

4. MANGAN CEVHERLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Dünyada düşük tenörlü mangan cevherlerinin mevcudiyeti bol olarak bilinmesine karşın, sözkonusu bu cevherlerden yüksek tenörlü mangan konsantresi elde edilmesi oldukça problemlidir.

Cevherlerin büyük bir çoğunluğu toprak görünüşlü oksit cevheri tipindedir ve kırılma, öğütme işlemleri sırasında bol miktarda şlam meydana getirmeye yöneliktirler. Genellikle mangan mineralleri gang mineralleri ile çok iyi karışmış haldedir, tane serbestleşmesi için öğütme işlemi gereklidir. Bu nedenlerle, ağır ortam ayırması ve gravite yöntemleri iri boyutlarda yeterince tane serbestleşmesine ulaşabilen cevherlere tatbik edilebilir (Ateşok, 1979).

4.1. Tane Boyutuna Göre Sınıflandırma İle Zenginleştirme

Kaba Eleme: Bazı cevherler çok iri boyutlarda yapılan ön elemelerle elek üstünden, gang minerallerine nazaran daha sağlam ve dayanıklı olan mangan mineralleri ayrılmaktadır.

Orta Dereceli Eleme: Bazı cevherleri belli bir boyutun altına indirdikten sonra, elemek suretiyle yüksek tenörlü bir fraksiyon elde edilebilmektedir.

Siklon İle Şlam'ın Ayrılması: 10 mikrondan küçük taneler; bir siklon ile ayrılıp artık olarak değerlendirilmektedir. Bu işlem; daha ziyade flotasyondan önce, flotasyon selektivitesini artırmak için, öğütme ürünlerine tatbik olunmaktadır.

4.2. Gravite Yöntemleriyle Zenginleştirme

Mangan minerallerinin özgül ağırlıkları $3.5-5.0 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişmektedir. Genellikle mangan ile birlikte bulunan silis ve kalsit'in ise; özgül ağırlıkları $2.6-2.7 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Özgül ağırlık farklarının fazlalığı nedeniyle, gravite yöntemlerinin endüstriyel tatbikatı oldukça gelişmiştir. Mangan oksitleri ile birlikte bulunabilen barit ve demir

minerallerinin (bilhassa hidrotermal yataklarda) özgül ağırlıklarının yüksek olması (3.5-4.0 gr/cm³) gravite yöntemlerinin tatbikini zorlaştırmaktadır. Fazla miktarda demir mineralleri ve barit içeren mangan cevherlerine diğer cevher hazırlama yöntemleri tatbik edilmektedir.

Genellikle mangan oksit cevherlerinin içinde bulunan mangan ve gang minerallerinin özgül ağırlıkları Tablo 4.1.'de verilmiştir (Ateşok, 1979).

Tablo 4.1. Minerallerin Özgül Ağırlıkları

MİNERALLER	ÖZGÜL AĞIRLIK gr/cm ³
MANGAN MİNERALLERİ	
Pirolusit	5.0
Psilomelan	4.4
Manganit	4.3
Braunit	4.8
Rudoksit	3.5
GANG MİNERALLERİ	
Hematit	5.0
Limonit	3.5
Dolomit	2.8
Kalsit	2.7
Kuvars	2.6

4.3. Flotasyon ile Zenginleştirme

Diğer zenginleştirme yöntemlerine nazaran verimliliği nedeniyle flotasyon yöntemi son 25 yıldan beri bütün dünya ülkelerinde, düşük tenörlü mangan cevherlerinin

değerlendirilmesi amacı ile özel bir dikkat toplamıştır. Flotasyon yönünden mangan cevherleri başlıca üç ana gruba ayrılabilir:

Oksitler: Mangan oksitler genellikle sabun flotasyonu ile iyi netice vermektedirler. Bu genelleme, cevher çok az miktarda gang şlamı veya zararlı çözünebilir tuzlar içerdiği zaman özellikle doğru kabul edilebilir. Oksit flotasyonunda en büyük problem belirli gang mineralleri ve mangan minerallerinin şlamlaşmaya yönelmesidir. Kil ve demir oksitler yaygın olarak mangan oksit mineralleri ile birlikte ve şlamı meydana getirirler. 10 mikrondan daha ince boyutlu olan şlam flotasyona olumsuz yönde tesir etmektedir. Öncelikle bu engeli ortadan kaldırmak için şlamsızlaştırma yapmak gerekir.

Genellikle mangan oksit flotasyonunda anyonik toplayıcılardan olan oleik asit kullanılmaktadır. Bu toplayıcı emülsiyon halinde veya sabun olarak kullanılmaktadır. Ancak, çeşitli ayrıştırıcılar zaman zaman petrol ürünlerine de yer vermişlerdir.

Mangan oksitlerinden kalsit gangını flotasyonla seçerek ayımda, mangan oksitlerinin yüzmesini önlemek için, yeterli miktarda sodyum hidroksit ve sodyum silikat kullanılmaktadır. Kalsitin flotasyonu için emülsifiye edilmiş oleik asit genellikle kullanılan toplayıcıdır.

Karbonatlar: Mangan karbonat mineralleri ihtiva eden mangan cevherleri, oksitlerden çok daha fazla flotasyona uygundur. Bu cevherler genellikle zararlı şlamı ihtiva etmezler, daha basit flotasyon şartlarında kolaylıkla kazanılabilirler.

Silikatlar: Mangan silikat cevherleri genellikle flotasyona uygun değildir. Ancak uygun şartlarda katyonik toplayıcıların rodonit'i ($MnSiO_3$) silikat minerallerinden ve diğer gang minerallerinden seçerek alınabileceği bilinmektedir (Ateşok, 1979).

4.4. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme

Mangan minerallerinin demir bazına göre (100.00) manyetik alan içindeki duyarlılık dereceleri 1.36-2.61 arasında değişmektedir. Genellikle mangan oksitleri ile birlikte bulunan silis ve kalkerin demir bazına göre manyetik duyarlılıkları 0.37-0.03'dür.

Manyetik duyarlılık farklarının fazlalığı nedeni ile, yüksek alan şiddetli manyetik yöntemlerin endüstriyel tatbikatı oldukça gelişmiştir. Fazla miktarda demir mineralleri (bilhassa hematit ve limonit) içeren mangan cevherlerinin diğer hazırlama yöntemleri tatbik edilmektedir (Ateşok, 1979).

4.5.Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirme

Son zamanlarda, değişik kimyasal yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Asit ve amonyaklı liç çözeltileri kullanmak suretiyle bir takım liç deneyleri yapılmış ve bu çalışmalar endüstriyel düzeye kadar çıkarılmıştır.

Kimyasal yöntemler ilerisi için ümit verici olmakla birlikte, şimdilik pek ekonomik gözükmemektedir. Bu konuda çalışmalar sürdürülmektedir (Ateşok, 1979).



5. MANGAN BİLEŞİKLERİNİN EKONOMİSİ

Mangan her türlü çelik üretiminin ara girdilerinden biri olması nedeniyle endüstrileşmiş ülkelerin ekonomileri için stratejik önem taşıyan metallerden biridir

Günümüzde mangan pazarı üç ayrı trendin etkisinde gelişmektedir: başlıca metalik mangan alıcıları, endüstrileşmiş ülkeler ve dünya çelik üretiminde pazar paylarını arttırma yolunda olan çok gelişmiş ülkelerdir. 1992-93 yıllarında mangan endüstrisinde entegre cevher-alaşım üretimine doğru bir hareket başlamış, 1994'te gerçekleştirilen ve yakın gelecekte gerçekleştirilmesi planlanan projelerle de bu hareket desteklenmektedir. Bu hareketlenme son onbeş yıldır çelikte kullanılan manganın azalması ve proseslerdeki gelişmeler sonucu olmuştur.

Endüstrideki kullanım alanına bağlı olarak mangan cevherleri, tenör ve kalitelerine göre, dört gruba ayrılabilir:

1. Yüksek miktarda mangan dioksit ihtiva eden olağanüstü yüksek tenörlü cevher. Bu cevher, satış fiyatı bakımından en pahalısı olup pil endüstrisinde kullanılır.

2. Genellikle %12 veya daha az miktarda mangan ihtiva eden ve doğrudan doğruya mangan pik demiri üretiminde kullanılan demirli mangan cevheri. Bu cevher oldukça bol miktarda bulunur ve ihtiva ettiği mangan, fiyat bakımından demirmiş gibi değerlendirilir.

Bu iki sınır arasında ferromangan yapımında uygun olan düşük demir tenörlü cevherler bulunur.

3. %45'den az mangan ihtiva etmeyen ve mangan/demir oranı 7:1 olan cevherler. Söz konusu bu cevherler ferro-alaşımların üretiminde kullanılır.

4. Ferro-alaşım elde etmek için mangan/demir oranı çok düşük olan cevherler aynalı pik üretiminde kullanılabilirler. Bu cevherlerin ihtiva ettiği mangan için düşük bir fiyat ödenir.

5.1. Dünya Mangan Pazarı

1992 yılında 20 milyon ton civarında olan dünya mangan cevheri üretimi 1993 ve 1994 yıllarında düşüş göstererek 19.5 milyon ton civarında oldu. 1994 yılda mangan cevheri piyasası Batı ülkeleri ve Çin'de belirgin bir artış gösterirken (+%67) Japonya'daki tüketimde %11'lik bir düşüş ortaya çıktı. Tablo 5.1.'de bazı ülkelerin mangan cevheri ithalat miktarları verilmiştir.

Tablo 5.1. Başlıca mangan ithal eden ülkeler (×1000 t) (Özcan,1996)

Ülke Adı	1991	1992	1993	1994
Fransa	720	904	816	947
Almanya	252	286	101	11
İngiltere	355	246	49	6
Norveç	499	619	653	675
A.B.D.	233	246	232	330
Japonya	1664	1054	1350	1199
Çin	561	635	568	952

Eski üreticiler üretimlerini azaltırken, pazara yeni girenlerin üretimlerinde artış olduğu gözlemlendi. Bunun yanında Güney Afrika Cumhuriyeti de üretimini bir önceki yıla göre 450 000 ton arttırdı.

Brezilya'da Mineraçao Buritirama firması tarafından 1995'in Mayıs ayında yeni bir maden hizmete sokuldu. Başlangıçta yılda 220 000 ton olan cevher üretim kapasitesinin 600 000 ton/yıl'a çıkarılması ve bunun 2/3'ünün sinter olarak üretilmesi planlanmaktadır. Bununla beraber yıllık 80 000 tonu yüksek karbonlu FeMn, 10 000 tonu orta karbonlu FeMn ve 30 000 tonu SiMn olmak üzere toplam 120 000 ton üretim kapasiteli bir tesisin kurulması takvime alınmıştır.

Mangan cevheri üreticileri, Ukrayna ve diğer B.D.T üyelerinin yüksek değerlikli mangan cevheri ithalatına yeniden başlamalarından, çelik ve ferro-alaşım endüstrilerindeki problemlerden dolayı, endişeye kapıldılar. Ukrayna'nın 1993'te 6 milyon ton civarında olan konsantre üretimi 1994'te 5 milyon tonun da aşağısına inmiştir. Gürcistan'ın genel zorluklardan dolayı kısıtlanan üretimi 1993 ve 1994'te aynı seviyelerde seyrederek 200 000 ton/yıl randımanlı Mn cevheri olmuştur. Kazakistan'da bugünkü kapasitenin %25'ini oluşturan 200 000 ton/yıllık mangan cevheri üretimi gerçekleşmektedir.

Çin'de yeni mangan cevher tortularının periyodik olarak keşfine rağmen üretim 4 milyon ton civarında sabitlenmiştir. Çin 1994'teki 952 000 ton ve 1993'teki 568 000 tonluk ithalatı ile en büyük mangan cevheri ithalatçılarından. İthal edilen bu cevherlerin bir kısmı ferro-alaşım prosesine tabi tutularak Japonya ve Güney Kore de olmak üzere bütün Asya'ya yeniden ihraç edilir. Çin şu anda hızla büyüyen, mangan alaşım ihracatı ve çelik üretimi ile önde gelen mangan cevheri üreticilerine olumlu bir tablo çizmektedir.

Dünya mangan madenciliğinde izlenen önemli bir gelişme, bazı cevher ve konsantre üreticisi ülkelerin yeni yatırımlarla bu ürünleri artık ferromangan ve silikomangan şeklinde pazarlama yoluna girmeleridir (M.T.A, 1987).

Ortalama yıllık çelik büyüme hızı %1.4 olan ABD'de muhtemel mangan talebinin 2000 yılında 1.8 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. 2000 yılında diğer ülkelerin mangan taleplerinin 14.1 milyon ile 19.7 milyon ton arasında olacağı düşünülmektedir. Muhtemel mangan talepleri ise 15.9 milyon tondur. Dünyanın diğer ülkelerinin çelik için muhtemel ortalama yıllık büyüme hızının %2.9'a ulaşacağı düşünülmektedir. Bu tahminler: mümkün ekonomik, teknolojik ve sosyolojik etkiler ve talebi etkileyebilecek değişikliklerin analizleri yapılarak ve manganın hala çelik üretiminde kullanılmaya devam edileceği düşünülerek yapılmıştır (M.T.A, 1987).

5.2.Mangan Cevheri Fiyatları

Mangan cevheri, üreticiler ile tüketiciler arasında varılan bir yıllık ya da daha uzun süreli anlaşmalar ile satılmaktadır. Bütün mangan cevheri fiyatları, kimyasal analiz,

fiziksel nitelik, talep edilen miktar, taşıma ücretleri, sigorta, ihracat ve ithalatta gümrük vergilerinin dahil edilip edilmemesi, alıcının istekleri ve istenen nitelikli cevherin bulunup bulunmaması gibi değişen etkenlere bağlı olarak karşılıklı anlaşmalar ile belirlenmektedir. Yayınlanmış kotalar yalnızca pazarın genel durumunu yansıtmaktadır. Bir sonraki yılda satılacak olan cevherin fiyatını belirleyen görüşmeler genellikle Ekim veya Kasım aylarında sonuçlandırılmaktadır (Yılman, 1994).

Batı dünyasında mevcut olan toplam mangan kapasitesi ihtiyacın üstünde olduğundan fiyatlar 1994 yılında da düşük kaldı. Japonya'da 1993'te 2.25 \$/U/fob (fob: free on board) olan fiyatları 1994'te 2\$/U/fob civarında oldu (Özcan,1996). 1995'te %48-50 Mn ve en çok %0.1 P içeren metalurjik mangan cevheri, CIF-Avrupa birim Mn üzerinden satış fiyatı 1.95-2.04 \$/t arasında oldu (M.T.A.,1995).

5.3. Türkiye'de Durum

Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de mangan oksitlerin %90'a yakını metalurji sektöründe kullanılırken %10-12'si kimya ve pil sektöründe kullanılır. 1945-1970 yılları arasında 879 260 ton mangan cevheri üretilmiş ve bunun 622 158 tonu (%70.77) ihraç edilmiştir (Yılman, 1994). Mangan cevheri üretimi 1978 yılından sonra giderek azalmış ve bazı kuruluşlar, geçici tatil ederek faaliyetlerini durdurmuşlardır. TDÇİ son yıllarda mangan cevheri yerine Deveci demir cevheri (%5.6 Mn tenörlü) kullandığından mangan cevheri talebi azalmıştır (M.T.A, 1987).

Dünya Mn madenciliği ticareti incelendiği zaman, ülkemizin hiçbir rekabet şansı olmadığı görülür. Bu nedenle Türkiye öncelikle kendi Mn ihtiyacını karşılamak zorundadır.

Bugünkü Mn madenciliğiyle ülke Mn ihtiyacını karşılamak olanaksızdır. Bu durumun nedeni yalnızca Mn yataklarımızın hammadde yönünden fakir ve değerlendirilmesi güç olduğunda yatmamaktadır. Ülkemiz Mn madenciliği sektörü gerek sermaye, gerek bilgi ve gerekse alet yönünden yetersizdir.

Yurtiçi talebi karşılayabilecek üretim kapasitesine sahip bir Mn madenciliğinin ortaya konabilmesi için şu sorunların çözümü gerekmektedir (D.P.T., 1977):

1. Hammadde
2. Zenginleştirme ve aglomerasyon
3. Ferromangan
4. Finansman ve pazarlama

Gelecek dönemlerde kurulması düşünülen bir ferromangan tesisi için yurtiçi kaynaklar şu anda yeterli görülmemektedir. Ülkemizde bilinen mangan rezervlerimiz az olmasına rağmen, cevherleşmeye uygun jeolojik koşullara sahip olduğundan, bilinçli olarak yapılacak aramalar sonucunda yeni mangan cevherleşmeleri bulunması mümkün görülmektedir (M.T.A, 1987).

6. MANGAN METALİ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

6.1. Elektrotermik Üretim Yöntemi

%0.06'dan az P ihtiva eden metalik mangan üretmek için fosforun mangana olan oranı 0.0003'den yukarı olmayan mangan cevheri gereklidir. Arzu edilen P:Mn oranını elde etmek için cevher fosfordan temizlenmelidir.

MnO'in karbon tarafından redüklenme reaksiyonunun teorik başlangıç sıcaklığı 1200 °C civarındadır. Halbuki P₂O₅'in redüklenmesi 750 °C sıcaklık civarında başlar. Buna ilaveten fosfor pentoksit mangan tarafından kolaylıkla redüklenir. Bu nedenden ötürü fosfor pentoksit mangan oksitten daha fazla redüklenecektir.

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

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

Bu durumda nihai curuf bileşimi: %15 P, %50 Mn, %22 SiO₂'dir.

Metalik mangan izabesinde redükleyici etken olarak kristal silisyum kullanıldığında, malzeme ve elektrik enerjisi sarfıyatı artacaktır. Bu nedenle metalik mangan üretimi daha sonra organize edilmiş ve dört basamaktan meydana gelen bir plana göre tatbik edilmiştir (Alekseev et al, 1968):

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

6.2. Alüminotermik Üretim Yöntemi

Zengin mangan cevheri (peroksitler), daha düşük oksitleri meydana getirmek için kalsine edildikten sonra metalik manganın alüminotermik üretiminde kullanılır.

Cevherin kalsine edilmesi arzu edilir zira MnO_2 alüminyum tarafından aşağıdaki denkleme göre redüklendiğinde, fazla miktarda ısı açığa çıkar:



$$\Delta H_{298} = 417.600 \text{ cal}$$

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



$$\Delta H_{298} = 563.700 \text{ cal}$$

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

Mangan üretiminde en yüksek verim, 0.2-0.4 mm boyutunda alüminyum tozu kullanıldığında gerçekleştirilebilir. Böyle bir durumda alaşımın alüminyum miktarı % 0.5'i aşmaz (Alekseev et al, 1968).

6.3. Elektrolitik Mangan Üretimi

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

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

Elde edilen bu çözelti bir müddet dinlendirildikten sonra elektrolize yollanır. Hazırlanmış olan elektrolitin bir litresi, 33-35 gr. Mn ve 150-160 gr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ihtiva eder.

Elektrolitik banyolar, 1.5 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik katodlar ve 8 mm kalınlığındaki anot plakaları ile teçhiz edilmişlerdir.

Elektroliz, banyodaki voltajın 4.9-5.2 V ve katoddaki akım yoğunluğunun 300-350 amp/m² olduğu zaman geliştirilir. Mangan, katod üzerinde kırılğan bir tabaka teşkil ederek toplanır. Katod üzerinde 1.5-2 mm. kalınlığında mangan toplanır toplanmaz, katod çerçevesi banyodan çekilir, potasyum bromat çözeltisi ile temizlenir ve iyi bir şekilde yıkanır ve kurutulur.

Bundan sonra, katodlar üzerinde birikmiş metalik mangan katodlardan sıyrılır, elektrik endüksiyon fırınında ergitilir ve çubuklar halinde dökülür (Alekseev et al, 1968).

Elektrolitik manganın tipik bir analizi şöyledir: %99.98 Mn (min), %0.001 Fe (max), %0.004 C, S ve P yoktur (M.T.A, 1987).

7. FERROMANGAN ÜRETİMİ

Ferromanganın ergime noktası 1250-1275 °C dolayındadır. Demir ve mangan birbirleri içinde tümüyle ergeyebilirler. %80'lik ferromanganın özgül ağırlığı 7.50 gr/cm³'dür. Ferromangan cevherlerden bileşime göre ya yüksek fırında ya da elektrik fırınında elde edilir.

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

Ferromangan niteliğine ve karbon içeriğine göre düşük karbonlu (aşırı arıtılmış), orta karbonlu (arıtılmış) ve yüksek karbonlu ya da standart (karbürize edilmiş) olmak üzere üç bölüme ayrılır (Yılman, 1994). Tablo 7.1.'de ASTM standardına göre ferromanganın kimyasal bileşimi görülmektedir.

Tablo 7.1. ASTM Standardına Göre Ferromanganın Kimyasal Bileşimi
(ASTM Standarts, 1993)

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

*Düşük karbonlu A dereceli Ferromangan'ın max. karbon yüzdesi 0.75, 0.50 ve 0.10 olabilir.

7.1. Yüksek Fırında Ferromangan Üretimi

Yüksek karbonlu ferromangan ve aynalı pik yüksek fırında pik demire benzer yöntemle üretilir. Ferromangan üretimi ile pik demir üretimi arasındaki büyük farklılık en çok bulunan mangan cevheri olan MnO_2 ayrışma ısıları arasındaki farktır. Manganın ayrışması için gerekli olan ısı demirinkinden yaklaşık 1.25 kez fazla olduğundan ferromangan üretimi için gerekli olan ısının pik demir için gerekli olanın 1.25 katı olduğu düşünülebilir. Elektrik fırınlarında bu iki ürün için gerekli ısı miktarı yaklaşık bu orandadır. Ancak yüksek fırında ferromangan üretimi için gerekli olan ısı pik demir için gerekli olandan 2.5 kat fazladır.

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

Manganın indirgenmesi sıvı curufta olduğundan, metal curufla asılı olarak çok ince taneler halinde bulunur (Bu, demirin katı durumda indirgendığı ve sonra eriyip curufun içinden geçtiği bazik pik demir fırınlarından farklıdır). Bu nedenle, Mn taneciklerinin birbirleriyle birleşeceği ve curuftan ayrılacağı biçimde bir curuf akışkanlığı elde etmek önemli olmaktadır (Yılman, 1994).

Japonya'da gerçekleştirilen bir çalışmada, elektrik harcamasından kaynaklanan üretim maliyetini düşürmek amacıyla, kok ile yüklü, yüksek oranda oksijenle zenginleştirilmiş hava ve büyük miktarda tozlaştırılmış kömür içeren bir ergitme test fırını kullanılarak yüksek karbonlu ferromangan üretimi denenmiştir. Bu deneyler sonucunda %56 koksuz kömür ile harmanlanmış kok kullanılarak %76 mangan içeren yüksek karbonlu ferromangan üretilmiştir. Bu yöntemdeki toplam kömür tüketimi yüksek fuel oranına rağmen, yüksek fırında kullanılabileceği göre daha az olarak tahmin edilmektedir (Kamei et al, 1993).

7.2. Elektrik Fırınında Ferromangan Üretimi

Cevher içindeki mangan, demir, silisyum gibi oksitler koktaki karbon ile indirgenir. Yüksek mangan oksitleri, 425 °C'nin üzerinde ısı (termal) bozunma ile çözülmeye başlar (Cengizler, 1993). Mangan oksit (MnO_2) bu sıcaklığın üzerinde aşağıdaki eşitliğe göre mangan (III) okside dönüşür:



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



1172 °C'de, Mn_3O_4 tamamen mangan diokside dönüşür:



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



Cevher yüksek sıcaklık bölgesine ininceye dek bu indirgeme tepkimeleri gerçekleşir. MnO 'in indirgenmesi 1420 °C'de doğrudan karbonla olmaktadır:



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



Reaksiyon (7.7) ve (7.8) redüksiyonun Mn_3C 'ye doğru daha mümkün olduğunu göstermektedir ve redükleyici olarak karbon kullanarak düşük karbonlu ferromangan elde etmenin zorluğunu açıklamaktadır.

Diğer yünden, oluşan reaksiyonlar kompleks ve değişken olabilir. Cevher içerisindeki mangan tamamen serbest oksitlerle birlikte bulunmazken sık sık kompleks silikatlar, karbonatlar ve diğer bileşiklerle, çoğunlukla da kil, boksit ve diğer minerallerle bileşik haldedir. Mangan cevherinin ayrışma işlemleri fırın içerisindeki koşullardan ve sıcaklık aralıklarından etkilenir. Ayrışmanın oranı ve derecesi bu nedenle değişkendir ve kullanılan cevherin kompozisyonunun ve fiziksel karakteristiklerinin bir fonksiyonudur. Cevherin yumuşamaya başladığı sıcaklık ve ilk curufun olduğu sıcaklık, üretilen curufların özelliklerini etkiler. (Cengizler, 1993)

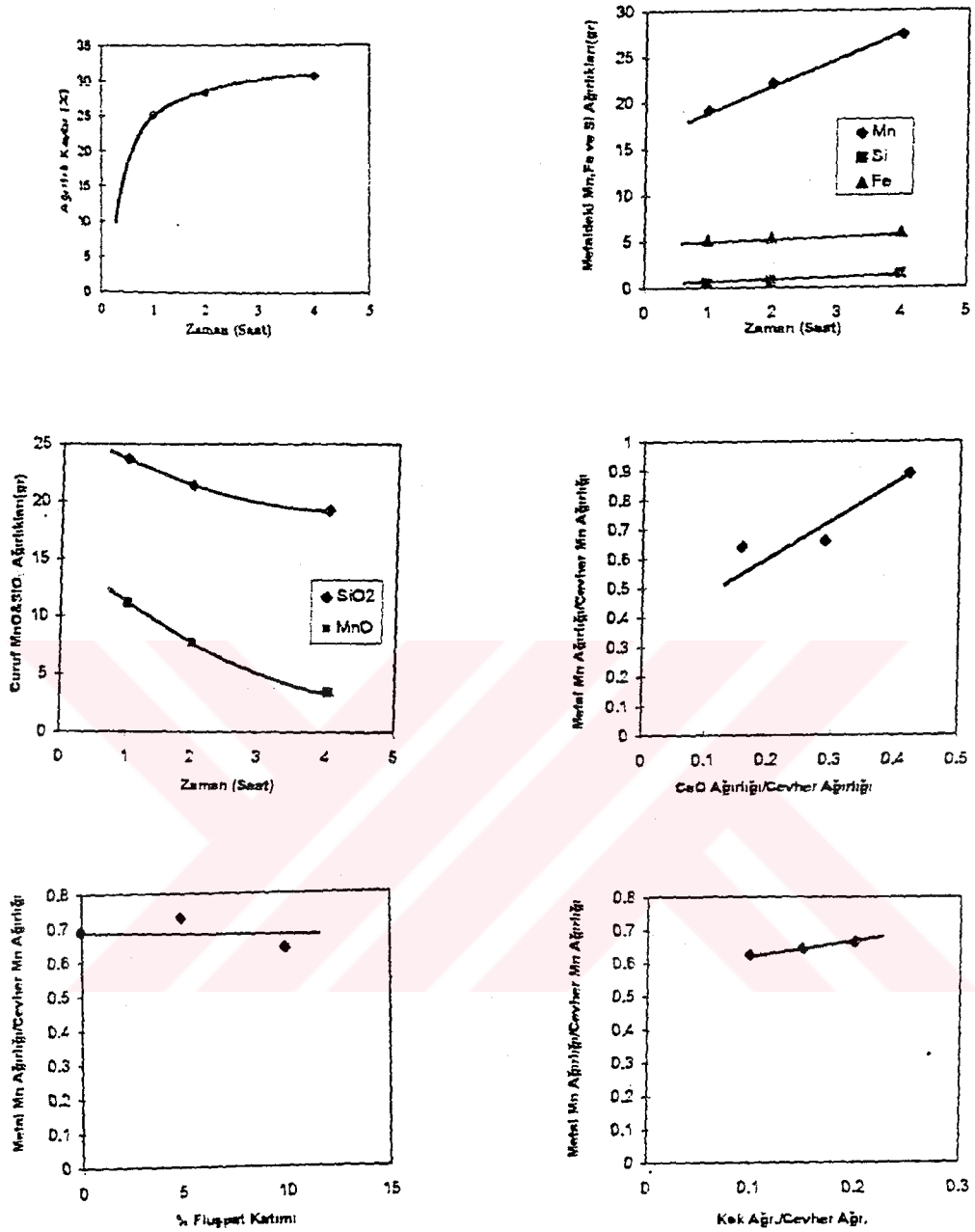
Bilgen (1990) tarafından Denizli-Tavas yöresine ait cevherlerden hidrometalurjik yöntemlerle saf Mn bileşikleri oluşturulmuş ve ferromangan üretimi için gerekli bilgiler elde edilmiştir. Özütleme reaktifi sülfirik asit yanında indirgeyici SO_2 gazı kullanılarak yapılan çalışmalarda %97 mangan çözünürlük verimleri sağlanırken artıktaki da %4,7 oranında Mn kalmıştır. Pirometalurjik çalışmalarda ise %67 Mn içeren Ferromojen oluşturulmuştur.

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

İmer, Kalfaoğlu, Sevinç ve Geveci (1997), 1600 °C sıcaklıkta süre, kireç ve fluspat katkı miktarları ile kok tozu miktarının deneysel değişkenler olarak kullanıldığı Denizli-Tavas mangan cevherlerinden ergitme yolu ile yüksek karbonlu ferromangan üretimini araştırdıkları çalışmada, sistemde bulunan demir oksitlerin indirgenmesinin 1 saatten daha kısa bir sürede tamamlandığını ancak MnO ve SiO₂'nin indirgenmesinin 4 saat sonunda dahi tamamlanmadığını ve mangan kazanımının süre, baziklik ve kok/cevher oranı ile arttığını göstermektedirler. Deney sonuçlarından bu cevherlerden %70-80'in üzerinde mangan kazanımı ile % 70'in üzerinde mangan içeren yüksek karbonlu ferromangan üretilebileceği anlaşılmıştır. Şekil 7.1'de deneyler sonucu elde edilen veriler grafikler halinde gösterilmektedir.

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

Doerr (1986), demir içerikli mangan cevherinden karbon miktarı %0,05 ile 8 arasında olan ferromangan üretimi ile ilgili bir yöntem bulmuştur. Yaklaşık %90 civarında demir ve mangan ürününü başarılı sayabilecek yöntem, bir dönel fırın içerisinde mangan cevheri, katı karbon içeren yakıt ve curuf yapıcı maddelerden oluşan bir karışımı ısıtmak ve bunun sonrasında dönel fırından çıkartılarak soğutulmuş olan reaksiyon ürününden ferromangan ergitmeyi sağlamaktadır.



Şekil 7.1. İmer, Kalfaoğlu, Sevinç ve Geveci tarafından 1600°C sıcaklıkta yapılan ergitme deneylerinde: a) Ergitme harmanı ağırlığının zamanla değişimi, b) Metaldeki Mn, Si ve Fe ağırlıklarının zamanla değişimi, c) Curuftaki MnO ve SiO₂ ağırlıklarının zamanla değişimi, d) CaO katımının Mn kazanımına etkisi, e) Fluspat Katımının Mangan Kazanımına Etkisi ve f) Kok katımının Mn kazanımına etkisi.

Yöntem şu işlemleri kapsamaktadır:

a) Cevher-Kömür oranı 1:0.4'den 1:2'ye kadar olacak şekilde mangan cevheri, kömür ve curuf yapıcı maddelerden bir karışım oluşturarak, bu karışımın CaO , MgO , Al_2O_3 ve SiO_2 gibi curuf yapıcı maddeler cevher ve kömürden gelmeli, yine farklı curuf yapıcı maddeler, CaO ve/veya MgO ve/veya Al_2O_3 ve/veya SiO_2 , gerekli olduğunda karışıma öylesi bir miktarda eklenmelidir ki cevher, kömür ve ilave edilmiş flux unsurlarını içeren son curufun $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ oranı 1:0.3 'den 1:4'e kadar ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı 1:0.3'den 1:9'a kadar olması sağlanmalıdır.

b) Bir reaksiyon ürünü oluşturmak ve bu reaksiyon ürününü dönel fırından çıkarmak için karışım, fırın içerisinde 1200°C 'den 1350°C sıcaklığa CO atmosferinde 20° den 240°C 'ye kadar ısıtılmalıdır.

c) Dönel fırından uzaklaştırılan reaksiyon ürünü 15 mm'nin altında bir tane büyüklüğüne öğütülmelidir.

d) Öğütülmüş reaksiyon ürününü, yoğunluğa göre ayırma yöntemi ile, tekrar dönel fırın içine yerleştirilen kömür içerikli kısımlar içerisine ayırmak, ki bunlar bir ergitme fırınına dağıtılmış en az metal içerikli curufca zengin bir kısım ve alaşım kısmı olmalıdır.

e) Alaşım kısmını ergitme fırını içerisinde 1400°C 'den 1600°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda eritmek gerekmektedir.

Bir silindirik dönel fırın veya silindir gövdeli bir fırın içerisinde gerçekleştirilen proseste, mangan ve demir bakımından %90 ile %98 arasında bir redüksiyon derecesinin başarılmış olduğu gözlenmiştir. Bir ferromangan alaşımının oluşmasına karşın, redüksiyon esnasında pratikte mangan karbürün oluşmaması şaşırtıcı olmuştur.

Channon ve See (1977), içerisinde sürekli argon geçirilen bir molibden sargılı rezistans fırınında, MnO içeren curufların silikotermik redüksiyonu ile orta karbonlu ferromangan üretmişlerdir. Reaksiyonlar yüksek ekzotermik yapıda olduklarından

1450°C ile 1600°C arasında sıcaklık artışının, metale Mn ve curufa Si taşınım oranlarına yani curuf fazından Mn kazanımının azaldığı bulunmuştur. Alaşım/cevher oranı arttığında Mn kazanımı da artmıştır.

Rankin ve See (1978), yüksek karbonlu ferromangan üretiminde curuf-metal dengesine yönelik çalışmalarında curuftaki SiO_2 miktarının alaşımdaki Si içeriğinin artışı ile arttığını ve 1450 °C’de MnO ve SiO_2 içeren curuflardaki SiO_2 çözünürlük limitinin kabul edilebilen değerden daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Yüksek karbonlu ferromangan alaşımı ile dengede olan curuftaki MnO içeriği, alaşımdaki Si içeriğinin artışı ve curuftaki CaO, MgO ve Al_2O_3 miktarlarının artışı ile azalmıştır. Alaşımdaki Fe içeriğinin %0’dan 30 a yükselmesi curuftaki denge MnO içeriğini önce yükseltmiş, sonra da düşürmüştür.

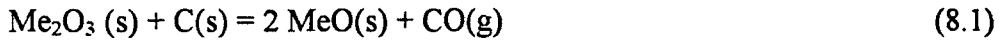
Eric, Hejja ve Stange (1991), sentetik ferromangan curuflarındaki sıvı sıcaklıklarının 1300°C ile 1380°C arasında değişimini incelemişler ve baziklik oranının artışı ile yükseldiğini bulmuşlardır. Baziklik oranının 0.55’den 1.1’e artışı ile curufların elektriksel direnci azalmıştır. 1.1’in üzerindeki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

8. MANGAN CEVHERİNİN KARBOTERMİK REDÜKSİYONUNUN MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ

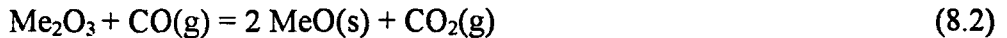
MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ve MnO gibi mangan oksitler kapsamlı çalışmalara tabi tutulmuş ve dengelilik derecelerinin sıcaklığa ve oksijenin kısmi basıncına bağlı olduğu saptanmıştır.

Eric, ve Burucu (1992), Mamatwan mangan cevherinin karbotermik redüksiyon mekanizması ve kinetiğini $1100^\circ C$ ile $1350^\circ C$ sıcaklıkları arasında argon atmosferi altında çalışmışlardır. Redüksiyon oranı ve derecesinin sıcaklığın artması ve tane boyutunun azalması ile arttığı gözlenmiştir. Buna ait grafikler Şekil 8.1. ve Şekil 8.2.'de verilmiştir. Redüksiyon ürünleri olarak 1300 ve $1350^\circ C$ sıcaklıkta mangan-demir karbür $(Mn,Fe)_5C_2$ ve kalsiyum silikat elde edilmiştir. Değişik sıcaklıklarda zaman redüksiyon değişimleri üç önemli basamağı göstermektedir:

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



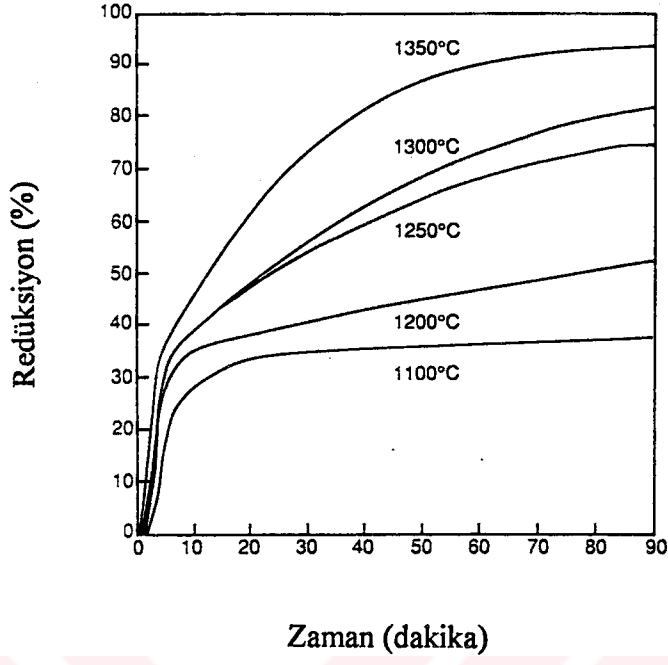
Bunu CO ile olan redüksiyon izlemektedir:



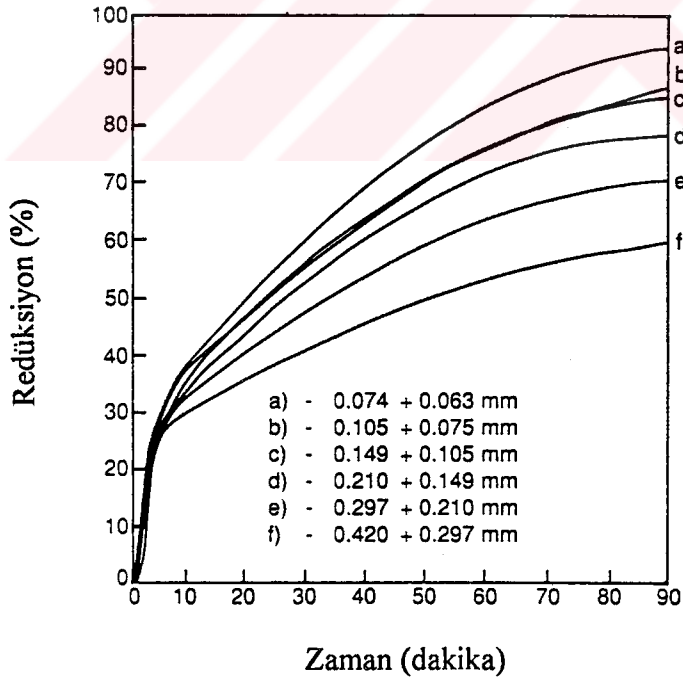
Termodinamik olarak her iki reaksiyonun da elverişli olduğu proses tüm mangan ve demir oksitler MnO ve FeO 'ya dönüşene kadar devam eder.

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





Şekil 8.1. Redüksiyon Sıcaklığının Redüksiyon Derecesine Etkisi (Eric et al,1992).

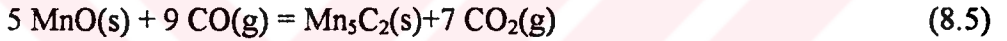


Şekil 8.2. Tane Boyutu Değişiminin Redüksiyon Derecesine Etkisi (Eric et al,1992).

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



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



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

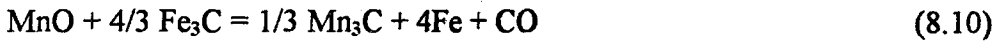
Grimsley (1977), 1100 °C ile 1300°C arasında Mamatwan cevheri ile argon ve CO atmosferi altında grafit redükleyici ile yaptığı çalışmalarda, redüksiyon oranı ve derecesinin artan karbon ve sıcaklık ile birlikte arttığını gözlemlemiştir. Reaksiyon mekanizması iki safhada incelenmiştir. Birinci basamakta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

Redüksiyon prosesindeki son basamak aşağıdaki reaksiyonlardan birisi ile temsil edilebilir:

a) Metalik mangana indirgeme:



b) Mangan karbüre indirgeme:



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

Akdoğan ve Eric (1994,1995), argon atmosferi altında 1100°C ile 1350°C arasında yaptıkları çalışmalarda sıcaklık artışı ve tane boyutunun küçülmesi ile redüksiyon oranı ve derecesinin arttığını görmüşlerdir. Redüksiyonun iki basamaklı bir mekanizmayla gerçekleştiği bulunmuştur. Birinci basamak mangan ve demire ait yüksek oksitlerin C ve CO ile daha düşük hallerine indirgenmesini içerir. Bu hızlı başlangıç safhasında ürünler değişen derecelerde poröz bir yapıdadırlar. Bu basamakta oran kontrolü, ürün tabakası boyunca hem içe doğru CO difüzyonu hem de dışa doğru CO₂ difüzyonu şeklinde karışıktır ve CO'in oksit fazının gözenekli duvarlardaki reaksiyonu önemli roller oynar. Daha yavaş olan ikinci basamak boyunca, reaksiyon mangan oksit ile demir ve mangan karbür karışımı arasında sınırlanmıştır. Mangan oksit ile metal faz veya metal karbür içerisinde çözünmüş halde bulunan karbon arasındaki kimyasal reaksiyon oranı kontrol prosesi olarak görülmektedir.

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

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

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

9.DENEYSEL ÇALIŞMA

9.1. Şarj Maddeleri

Bu çalışmada Denizli-Tavas yöresi mangan cevheri kullanılmıştır. Bu cevherin kimyasal bileşimi Tablo 9.1.'de verilmektedir. Redüksiyon deneylerinde redükleyici olarak kullanılan grafit -75µm tane boyutunda olup %97 karbon içermektedir.

Tablo 9.1. Denizli-Tavas Bölgesi Mangan Cevherinin Analizi

Bileşen	% Ağırlık
Mn (Toplam)	51.37
Mn (MnO ₂ olarak)	81.30
Fe ₂ O ₃	3.97
SiO ₂	3.04
CaO	1.28
Al ₂ O ₃	1.47
MgO	0.38

9.2. Deney Sistemi

Deneysel çalışmanın ilk bölümünde 950 °C'ye kadar Mufl tipi, 1200 °C'de ise Lenton tipi bir ısıtma fırını normal hava atmosferinde kullanılmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci bölümünde kullanılan deney sistemi, şekil 9.1.'de verilmiştir. Bu sistem, reaksiyon fırını, ölçme-kontrol cihazları, gaz temizleme sistemi ve gaz manometresinden oluşmaktadır.

Reaksiyon fırını, 600 mm. uzunluğunda ve 15 mm. çapında bir alumina reaksiyon tübü ve bu tübü içine alacak şekilde, daha büyük çaplı, nikel-krom ısıtıcı eleman sargılı koruyucu diğer bir tüb içermektedir. Fırın dış tübü ile fırın çelik gövdesi arasında cam

yünü izolasyon maddesi bulunmaktadır. Reaksiyon t b n n u c tarafında, numunelerin t b  içine kolayca yerleşmesini sağlayan izole edilmiş bir cam bölme bulunmaktadır.

Reaksiyon sıcaklığı bu cam bölmeden geçirilen bir Ni-NiCr termoeleman ile reaksiyon sırasında sürekli kontrol edilmektedir. Fırın sıcaklık dağılımı  ekil 9.2.'de ve fırın ısınma eğrisi  ekil 9.3'de verilmiştir. Sıcaklık kotrolu, numune termoelemanı aracılığı ile, bir volt-amper düzenleyicisi tarafından yapılmaktadır.

Gaz temizleme sistemi, fırına gönderilen argon gazını temizlemek amacı ile kullanılmaktadır. Bu amaçla, argon gazı önce H_2SO_4   zeltisi içinden geçirilerek organik maddeler temizlenmekte, granül $CaCl_2$ içinden geçirilerek gaz içindeki nem giderilmekte ve oksidasyon fırınından (yaklaşık $500\text{ }^\circ C$) geçirilerek bakır talaş yardımı ile oksijeni alınmaktadır. Temizlenmiş argon gazı, oksidasyon fırınından çıktıktan sonra kapiler manometrede akış hızı ayarlanmakta ve daha sonra reaksiyon fırınına gönderilmektedir.

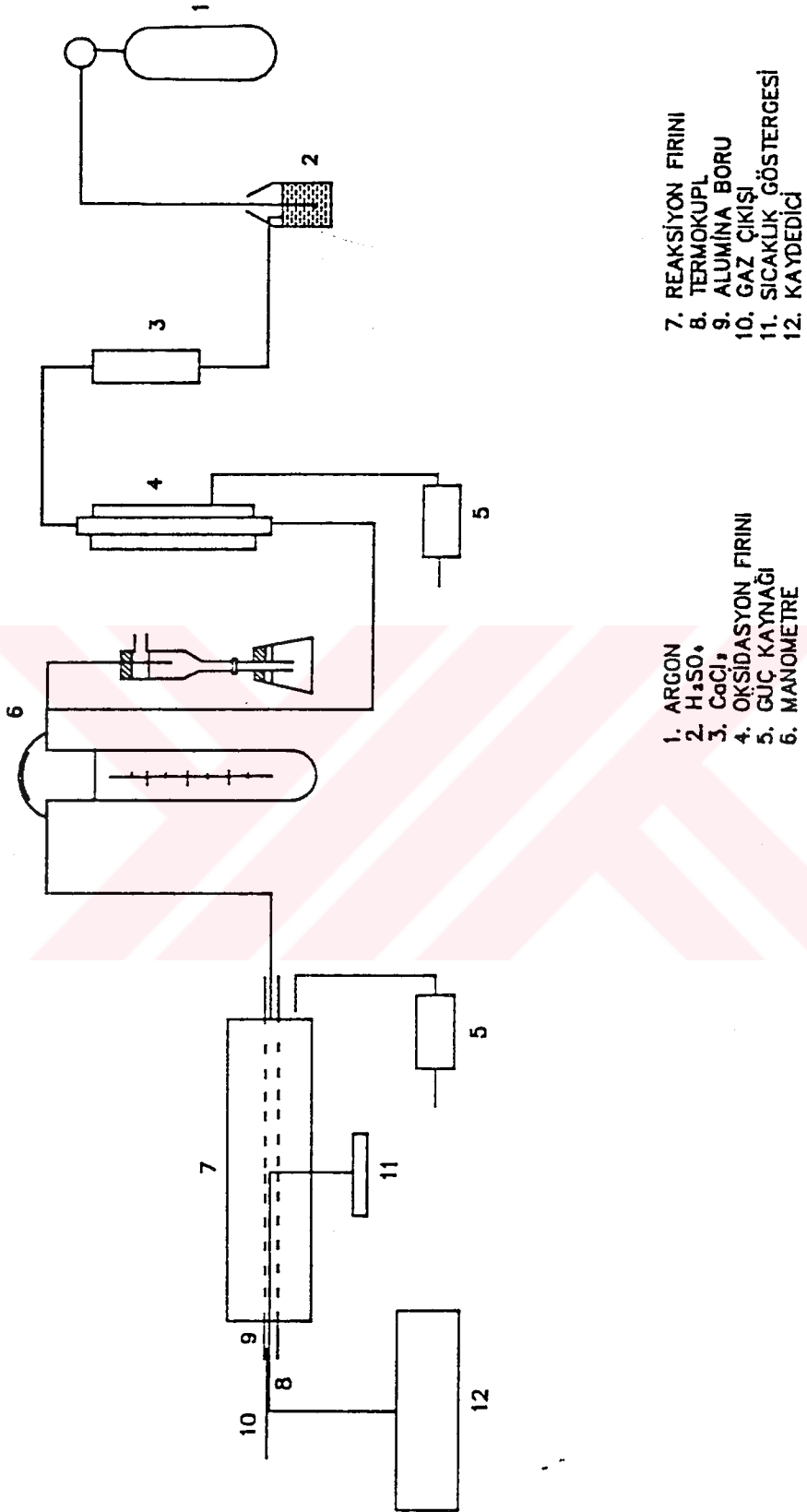
DeneySEL çalışmanın     nc  b  m  $1100^\circ C$, $1200\text{ }^\circ C$, $1300^\circ C$ ve $1350^\circ C$ de argon atmosferi altında bir "Setaram TGDTA 92" cihazında yapılmıştır.

9.3. Numunelerin Hazırlanması

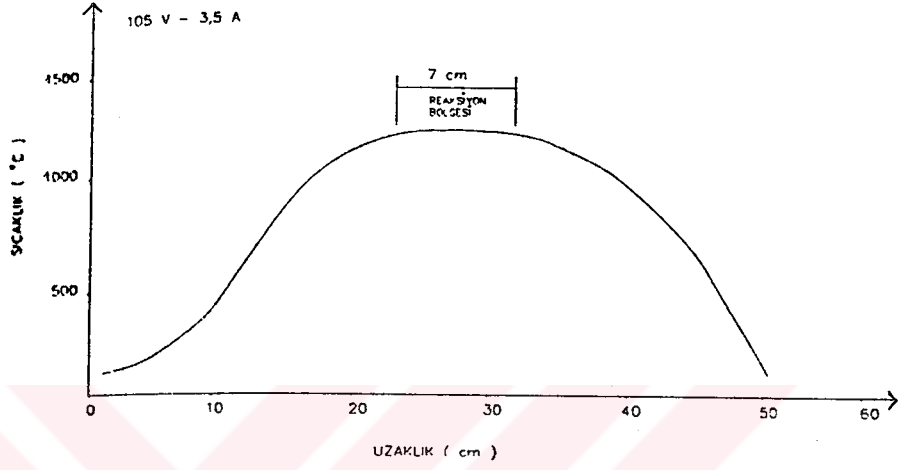
Deneyde konsantre edilmiş ve cevherde mevcut mangan oksitlerin sadece MnO_2 formunda olduğunu farzedecek şekilde yeterli derecede kalsine edilmiş mangan cevheri kullanılmıştır.

Konsantre mangan cevherine daha sonra aşağıdaki işlemler uygulanmıştır:

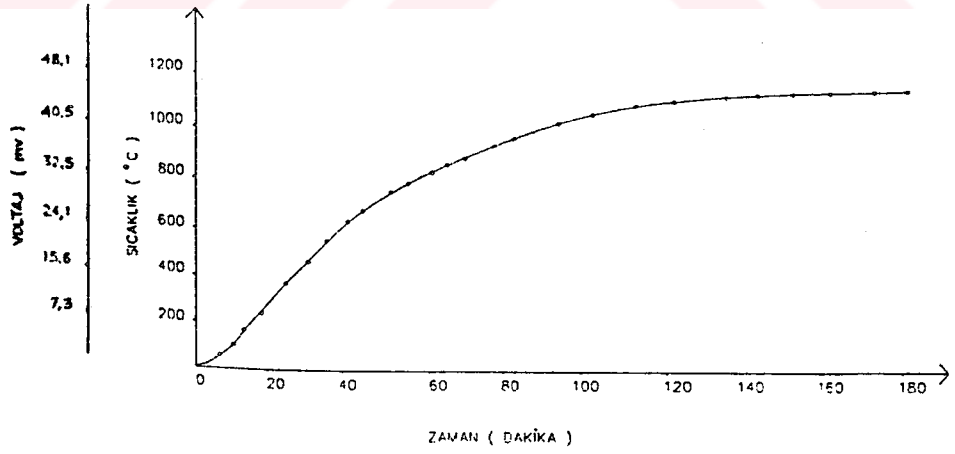
1. Kırma ve     tme
2. Yıkama
3. Eleme: $(-250+180\text{ }\mu m)$, $(-180+125\text{ }\mu m)$, $(-125+75\text{ }\mu m)$



Şekil 9.1. Deney Sistemi



Şekil 9.2. Fırın sıcaklık dağılımı.



Şekil 9.3. Fırın ısınma eğrisi

9.4. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmanın ilk bölümü mangan cevherinin ısı ayrışması sonucu şekillenen fazları belirlemek amacı ile yapılmıştır. Deneylerin atmosferik ortamda yapılmasının nedeni endüstriyel ortama yakın ortamda çalışmaktır. Numuneler yaklaşık 1 gram olacak şekilde hassas terazide tartılmış ve alümina kayıkçık içine yerleştirilerek tekrar tartıldıktan sonra sıcaklığı önceden kontrol edilmiş fırın içine atmosferik şartlarda reaksiyona girecek şekilde konulmuş, ortalama 2 saat süresince 550 °C, 950 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda tutulmuştur. Deneylerin sonunda, numune fırından çıkarılmış, tartılmış ve gerekli kütle dengesi hesaplamaları sonucunda oluşması gereken fazlar tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmanın ikinci bölümünde mangan cevheri %8 aşırı karbon redükleyici ile reaksiyona sokulmuştur. Üç farklı tane boyutlarında 1 gr cevher 0.25 gr grafit ile homojen olarak karıştırıldıktan sonra alumina pota içine yerleştirilmiştir. İçinde numune bulunan pota reaksiyon fırınının en sıcak bölgesine yerleştirilip, 150 ml/dk akış hızı ile reaksiyon tübü içerisinden argon gazı geçirilmiştir. 1100 °C fırın sıcaklığında 20,40 ve 60 dakika bekletilen numune, deney süresi sonunda oda sıcaklığına soğutulduktan sonra fırından dışarıya çıkarılmaktadır. Tekrar oksidasyonu önlemek için reaksiyon tübü içerisinden argon gazı geçirilmetedir. Elde edilen sonuçlarla, % redüksiyonun tane boyutu ve redüksiyon süreleri arasındai ilişki belirlenmiştir.

Deneysel çalışmanın üçüncü bölümünde stoikiometrik olarak hesaplanan karbon ve %8 aşırı tartılan karbon redükleyici ile üç farklı tane boyutundaki mangan cevheri karışımı, farklı sürelerde 1100°C ile 1350°C arasında redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Argon atmosferi altında bir “Setaram TGD TA 92” cihazında gerçekleştirilen proses sonucunda elde edilmiş numunelerin % TG eğrileri bulunmuştur.

Redüksiyon numuneleri, epoksi reçine içine monte edildikten sonra 1µm’lik elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılmış numuneler ışık mikroskobunda ve taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş, redüksiyonun çeşitli kademeleri için fotoğraflar alınmıştır. Her redüksiyon kademesinin sonunda oluşan fazlar x-ışını difraksiyon analizi ile belirlenmiştir.

10. DENEY SONUÇLARI

Birinci bölümdeki deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 10.1’de verilmiştir. Burada deneysel olarak ölçülmüş ve teorik olarak hesaplanmış ağırlık kayıpları, sırasıyla $W_{\text{kayıp}}$ ve W_{teorik} ile gösterilirken bu iki değer arasındaki fark yüzde olarak verilmiştir.

Teorik ağırlık kayıpları aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (Küçükkaragöz et al, 1996):

$$W_{\text{teorik}} = \frac{W_{\text{MnO}_2} \cdot MW_{\text{oksijen}}}{MW_{\text{MnO}_2}}$$

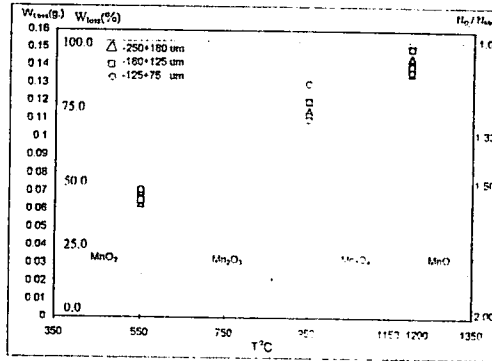
Burada, W_{teorik} : Teorik olarak redüklenebilir oksijen miktarı

W_{MnO_2} : Cevherdeki MnO_2 miktarı

MW_{oksijen} : Oksijenin moleküler ağırlığı

MW_{MnO_2} : MnO_2 ’nin moleküler ağırlığı

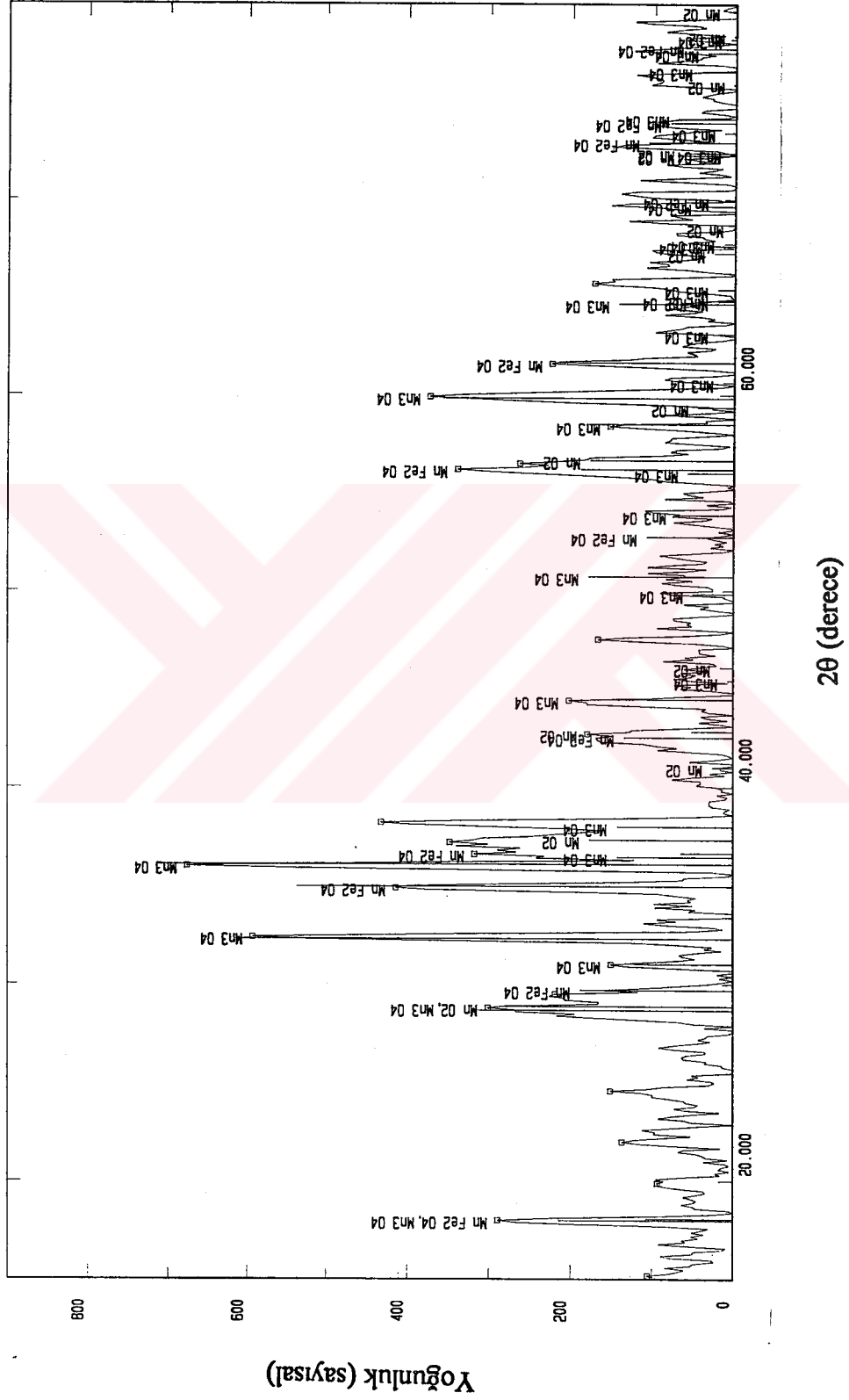
Deney sonuçları, $W_{\text{kayıp}}$ ile W_{teorik} değerleri arasında mantıklı bir uygunluk olduğunu göstermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, ölçülmüş değerlerin teorik olanlara karşın 550 °C ve 1200 °C’de daha düşük olduğudur. Bu durumu MnO_2 ’nin 550 °C’de Mn_2O_3 ’e ve 1200 °C’de MnO ’ya ayrışmasının tamamlanmamış olması ihtimali ile açıklamak mümkündür. Toz tane boyutundaki değişimlerin ayrışma derecesine önemli bir etkisi gözlemlenmemiştir. Şekil 10.1’de sıcaklığın ayrışma üzerindeki etkisinin görülebileceği, $W_{\text{kayıp}}$ ile W_{teorik} değerleri arasındaki grafiksel karşılaştırma görülmektedir.



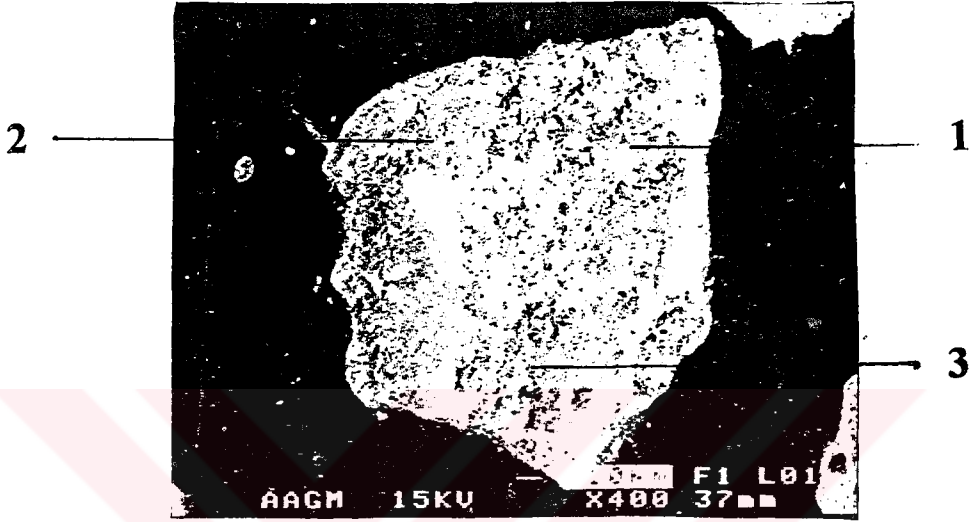
Şekil 10.1. Mangan Cevherinin Ayrışma Basamakları

Tablo 10.1. Mangan Cevherinin Redüksiyonundan Elde Edilmiş Deneysel Sonuçlar

Numune No	Tane Büyüklüğü (µm)	T=550 °C			T=950 °C			T=1200 °C			
		MnO ₂ → Mn ₂ O ₃			MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄			MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄ → MnO			
		W _{kayıp}	W _{teorik}	Fark (%)	W _{kayıp}	W _{teorik}	Fark (%)	W _{kayıp}	W _{teorik}	Fark (%)	W _{kayıp} (%)
1	-250+180	0.063	0.076	17.1	41.1						
2	-250+180	0.068	0.076	10.5	44.4	0.115	0.102	12.7	75.1		
3	-250+180	0.066	0.076	13.1	43.1	0.112	0.102	9.8	73.2	11.1	88.8
4	-180+125	0.069	0.076	9.2	45.1						
5	-180+125	0.065	0.076	14.4	42.4	0.120	0.102	17.6	78.4		
6	-180+125	0.070	0.076	7.8	45.7	0.112	0.102	9.8	73.2	7.1	92.8
7	-125+75	0.070	0.076	7.8	45.7						
8	-125+75	0.071	0.076	6.5	46.4	0.120	0.102	17.6	78.4		
9	-125+75	0.071	0.076	6.5	46.4	0.120	0.102	17.6	78.4	5.2	94.7
10	-250+180					0.112	0.102	9.8	73.2		
11	-250+180					0.110	0.102	7.8	71.8	7.8	92.1
12	-250+180					0.120	0.102	17.6	78.4	9.8	90.2
13	-180+125					0.115	0.102	12.7	75.1		
14	-180+125									1.9	98.0
15	-180+125					0.130	0.102	27.4	84.9	8.4	91.5
16	-125+75					0.120	0.102	17.6	78.4		
17	-125+75									1.9	98.0
18	-125+75									10.4	89.5
19	-250+180	0.068	0.076	10.5	44.4	0.116	0.102	13.7	75.8	17.6	82.3
20	-180+125	0.065	0.076	14.4	42.4	0.085	0.102	23.5	55.5	8.4	91.5
21	-125+75	0.072	0.076	5.2	47.1	0.103	0.102	0.9	67.3	3.9	96.0



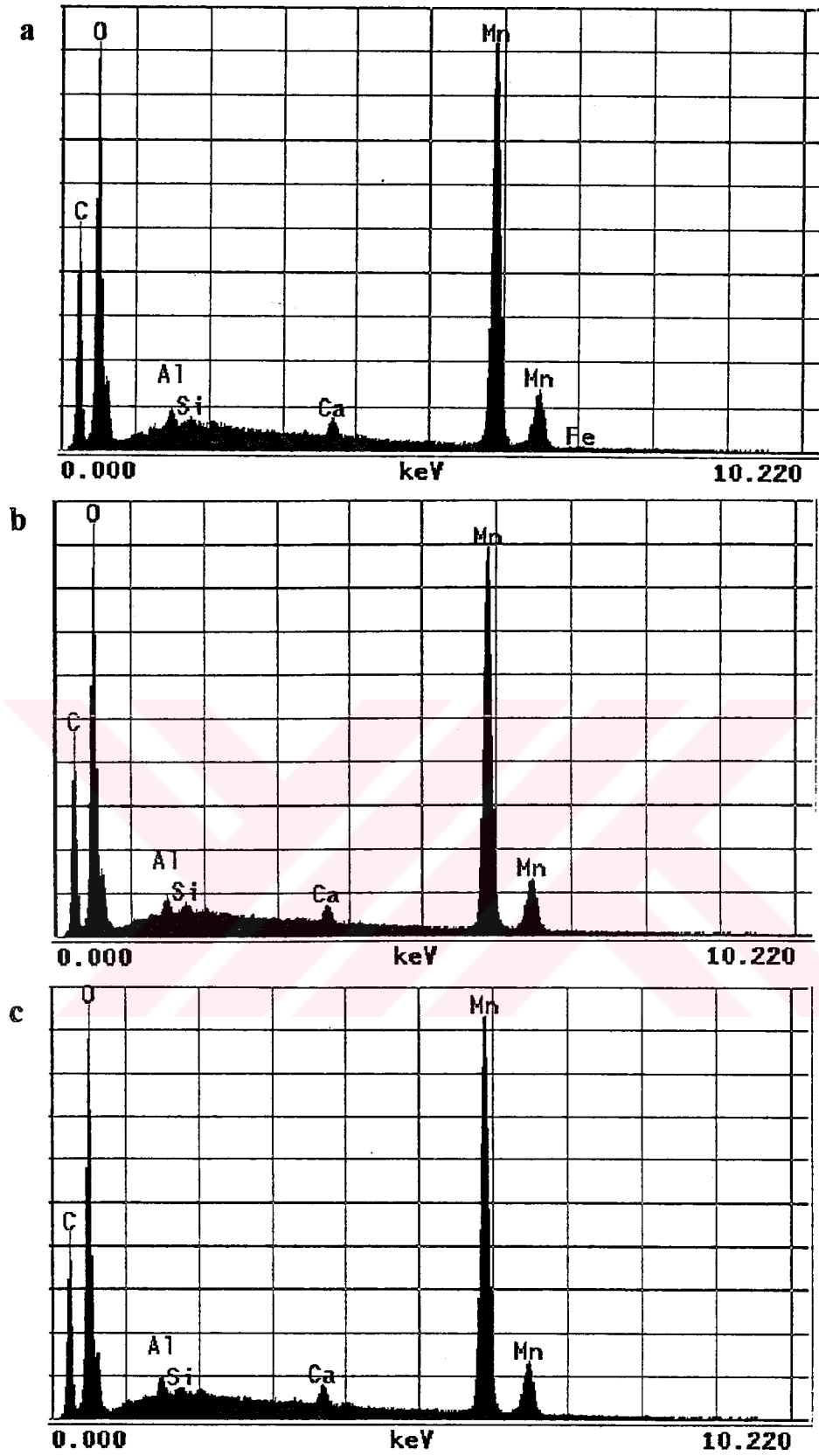
Şekil 10.2. -250+180 µm tane boyutunda redüklenmemiş mangan cevherinin x-ışını kırınım analizi



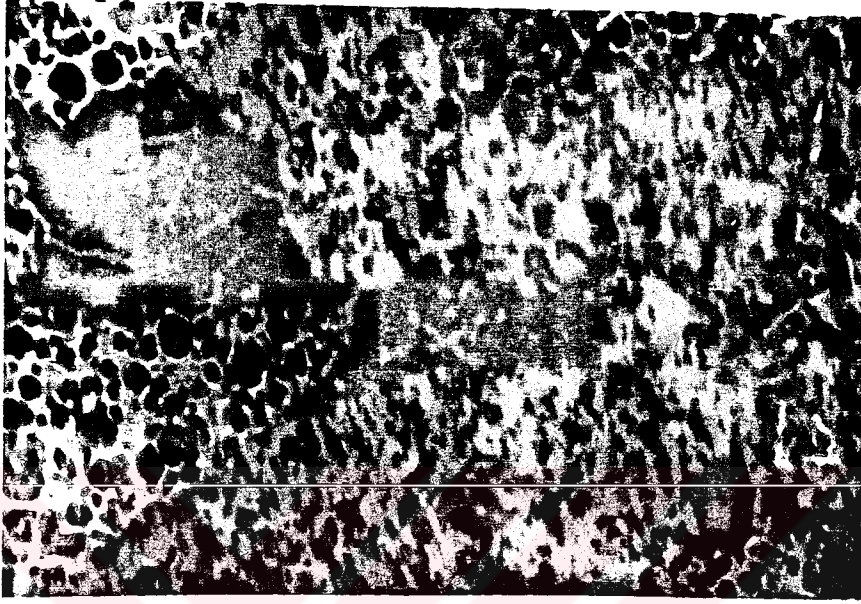
Şekil 10.3. Redüklenmemiş mangan cevherinin SEM görüntüsü.

Tablo 10.2. Redüklenmemiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

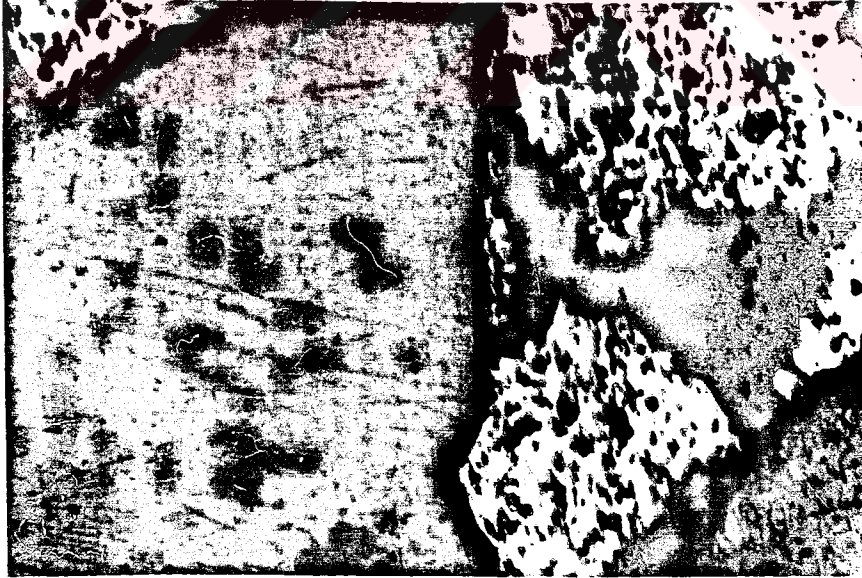
Element	1	2	3
O	22.52	23.56	23.20
Al	0.66	0.63	0.66
Si	0.35	0.32	0.26
Ca	1.13	1.16	1.33
Mn	72.91	71.89	72.72
Fe	2.42	2.43	1.84



Şekil 10.4. Redüklenmemiş mangan cevherinin; a) 1, b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi



Şekil 10.5. 550 °C + 950°C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 2) ışık mikroskobu görüntüsü (x25)



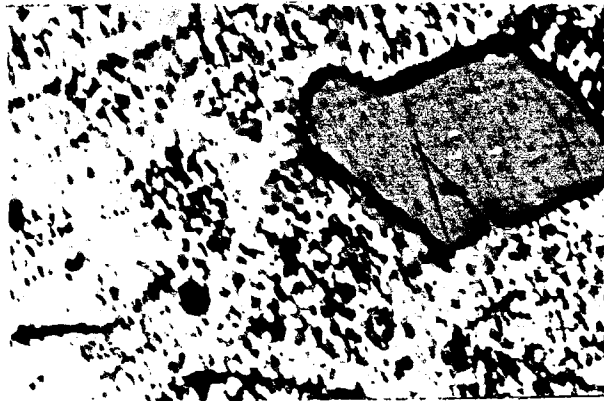
Şekil 10.6. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 10) ışık mikroskobu görüntüsü (x 100).



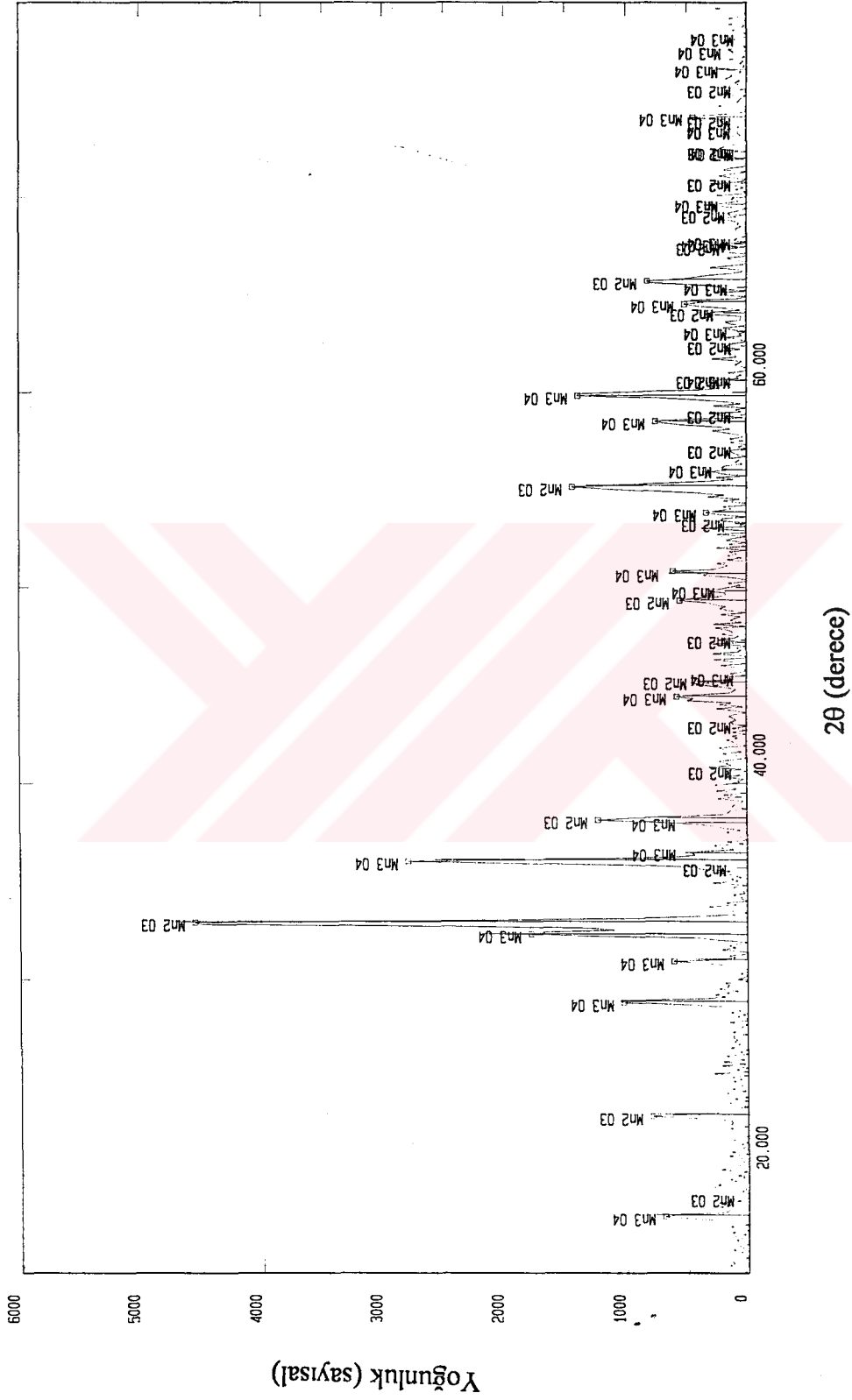
Şekil 10.7. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 3) ışık mikroskobu görüntüsü (x 100).



Şekil 10.8. 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 11) ışık mikroskobu görüntüsü (X 100).

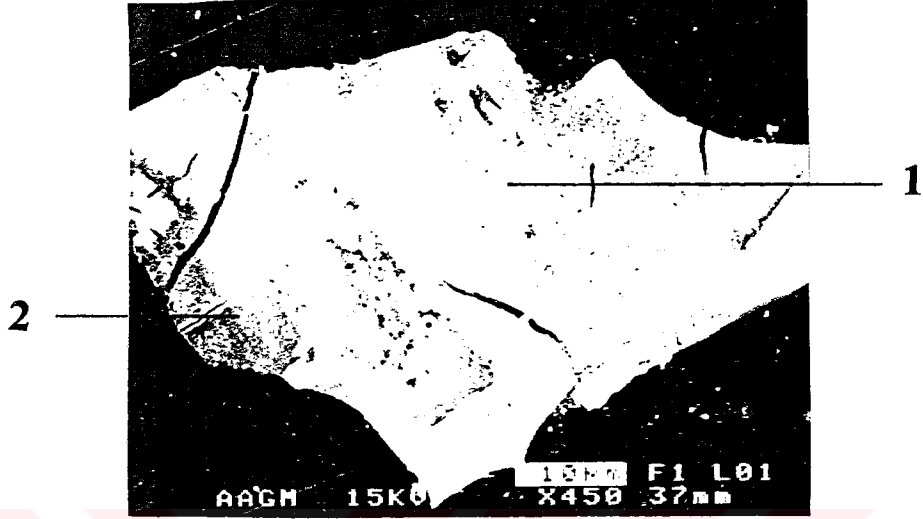


Şekil 10.9. 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin (numune 12) ışık mikroskobu görüntüsü (X 100).



Şekil 10.10. 950 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi

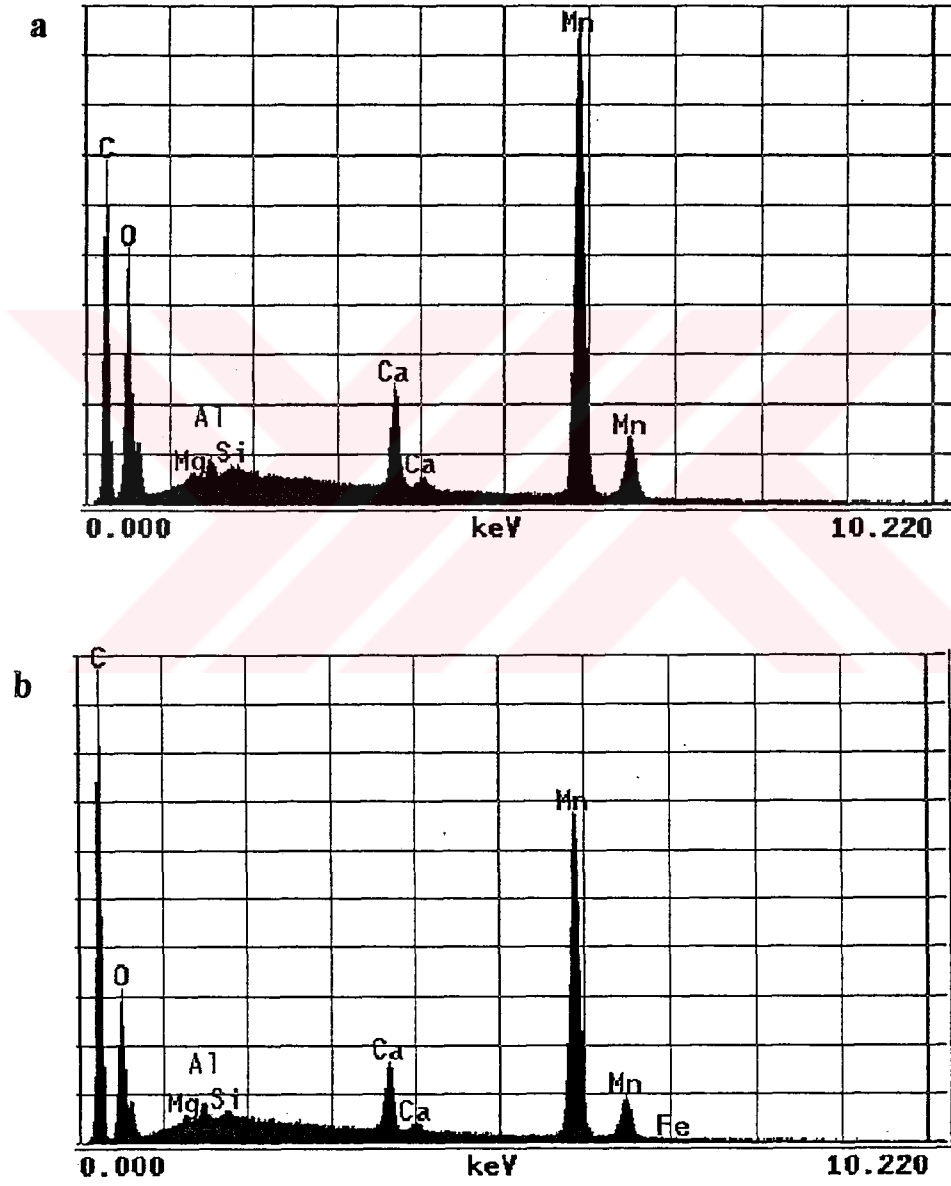
(numune 10)



Şekil 10.11. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü

Tablo 10.3. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu
(%) ağırlık

Element	1	2
O	14.95	13.01
Al	0.65	0.88
Si	0.26	0.33
Ca	6.04	6.18
Mn	76.79	78.94
Fe	0.97	0.16
Mg	0.33	0.50



Şekil 10.12. 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin; a) 1 b) 2 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi.

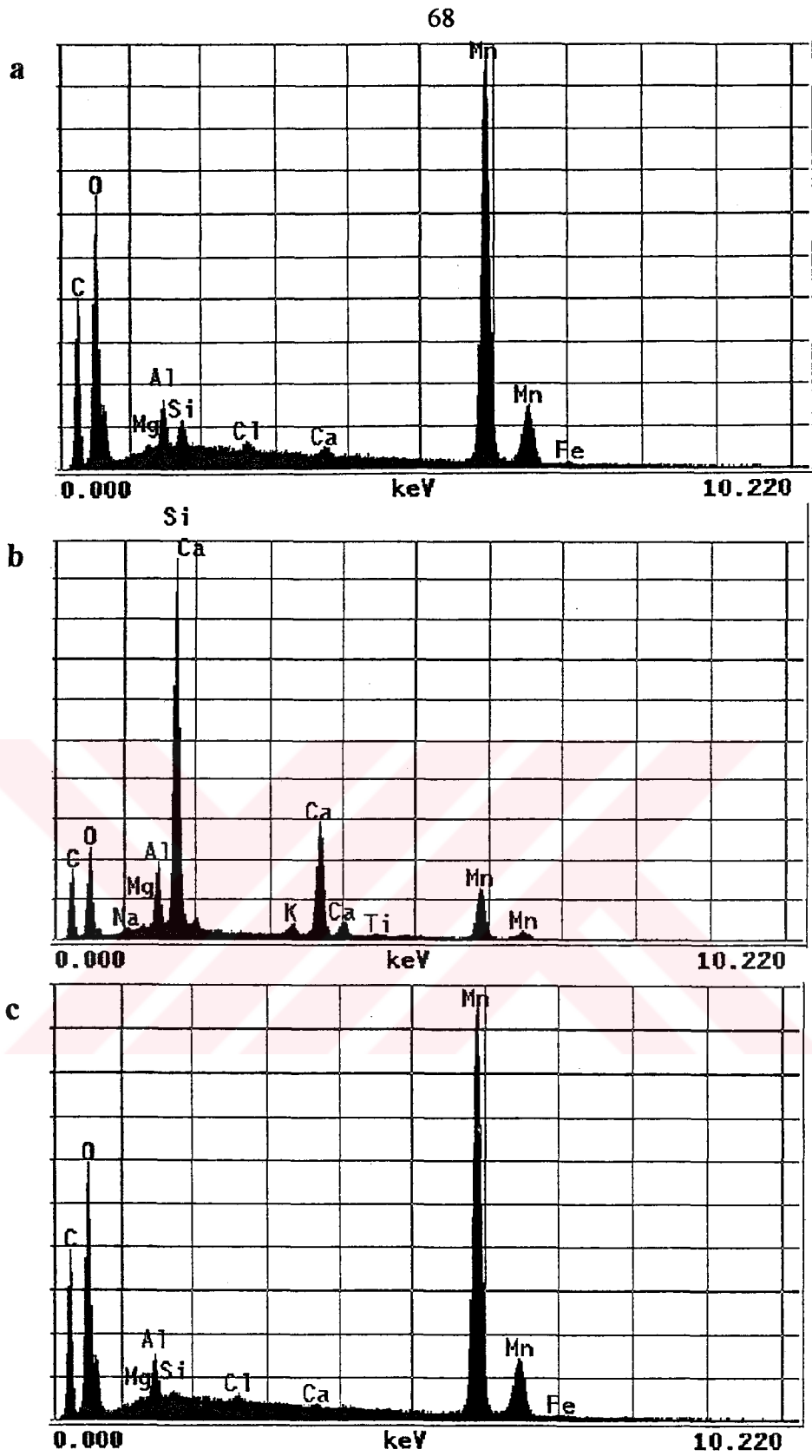
Şekil 10.13. 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi (numune 12).



Şekil 10.14. 1200 °C' de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü

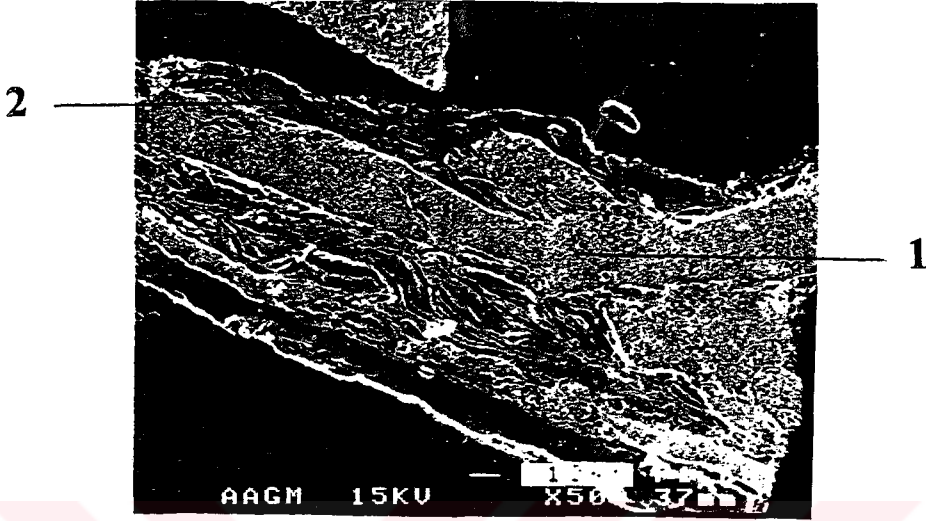
Tablo 10.4. 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu
(% ağırlık)

Element	1	2	3
O	15.69	27.87	15.00
Al	1.88	4.03	1.80
Si	1.04	24.28	0.20
Ca	0.61	18.15	0.13
Mn	76.54	22.18	78.90
Fe	3.49	0.62	3.51
Mg	0.18	0.23	0.15
Cl	0.57	0.13	0.32
Na		0.60	
Ti		0.67	
K		1.24	



Şekil 10.15. 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin a) 1, b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi

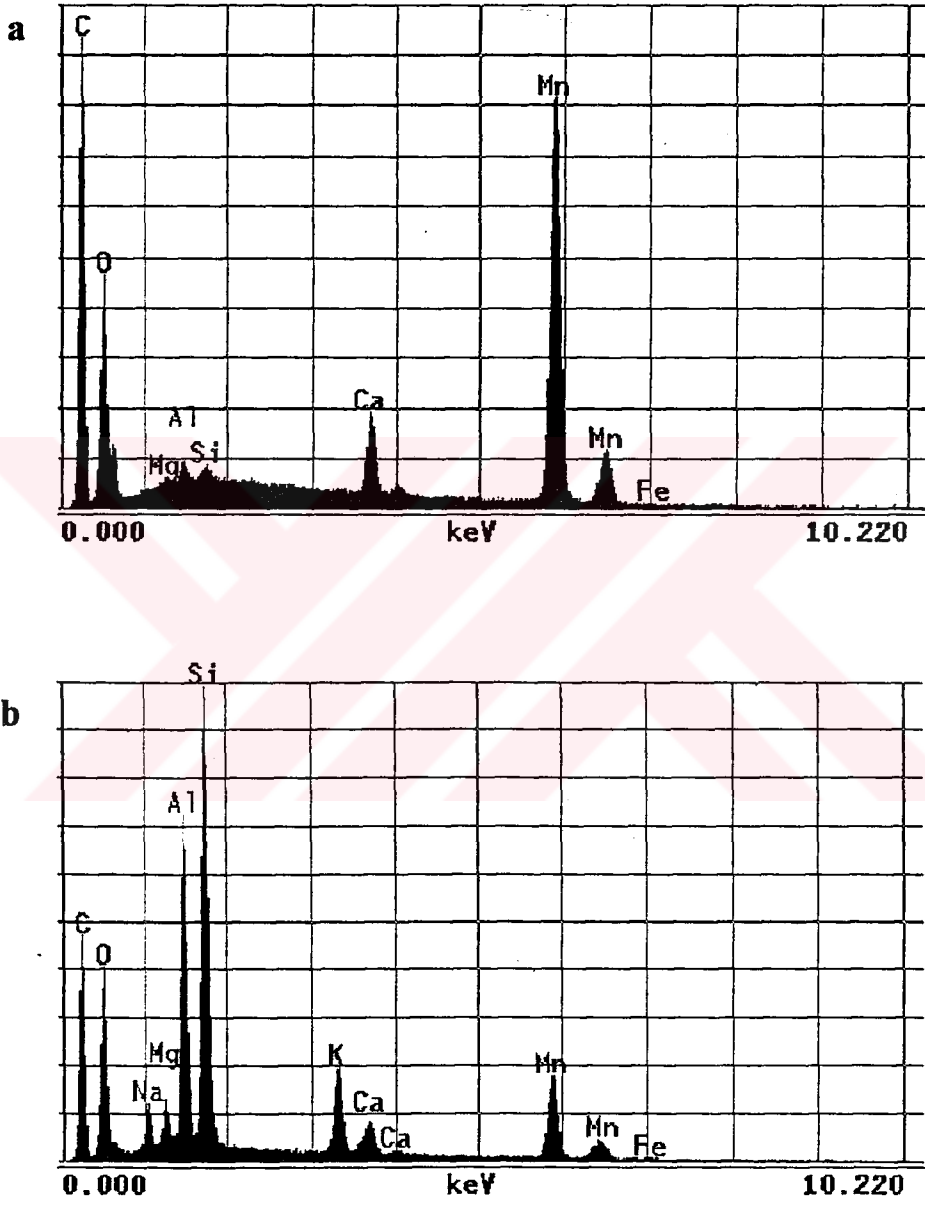
Şekil 10.16. 550 °C + 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını kırınım analizi (numune 2)



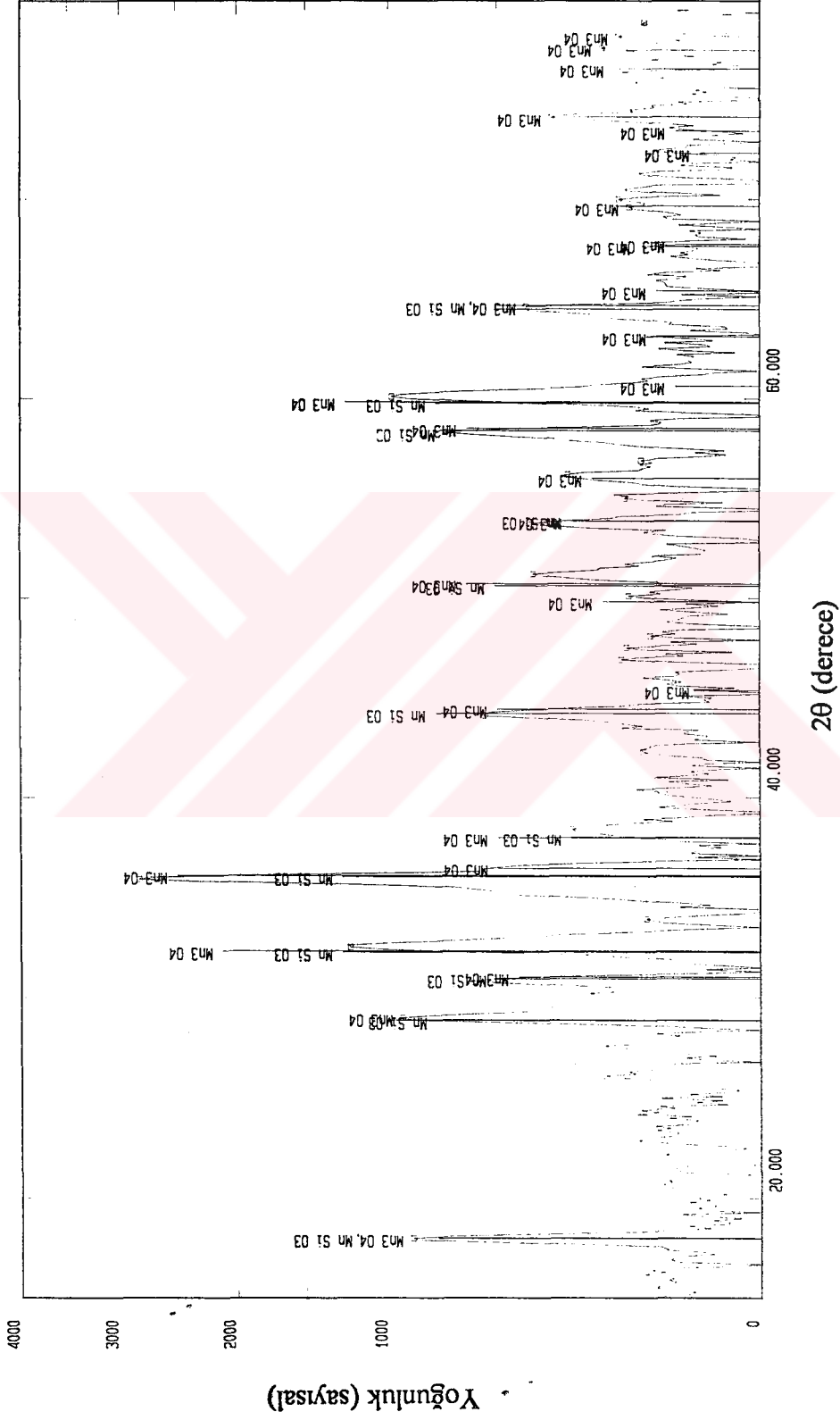
Şekil 10.17. 550 °C + 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü
(x 500)

Tablo10.5. 550 °C + 950 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin element
konsantrasyonu (% ağırlık)

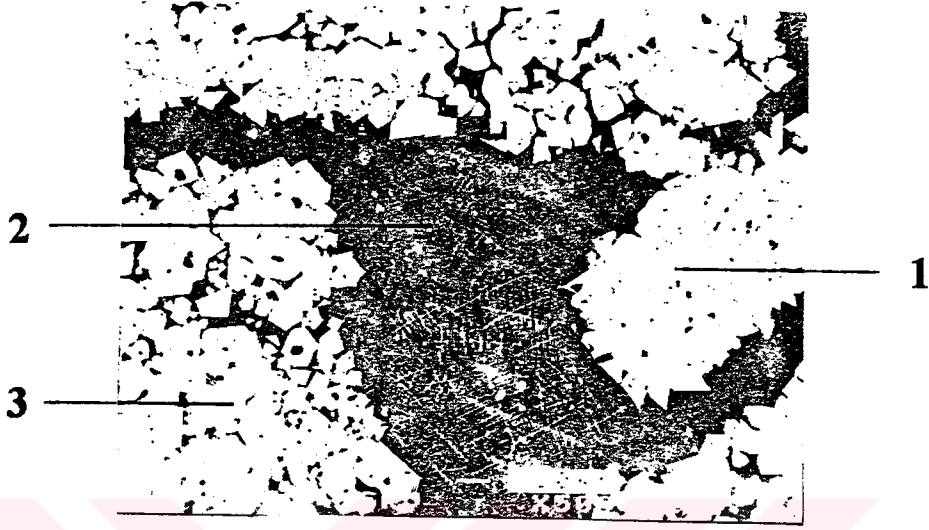
Element	1	2
O	14.29	26.75
Al	0.69	13.01
Si	0.44	19.96
Ca	5.34	2.88
Mn	77.62	21.48
Fe	1.28	3.77
Mg	0.32	1.88
K		6.95
Na		3.32



Şekil 10.18. 550 °C + 950 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin ; a) 1 ve b) 2 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi



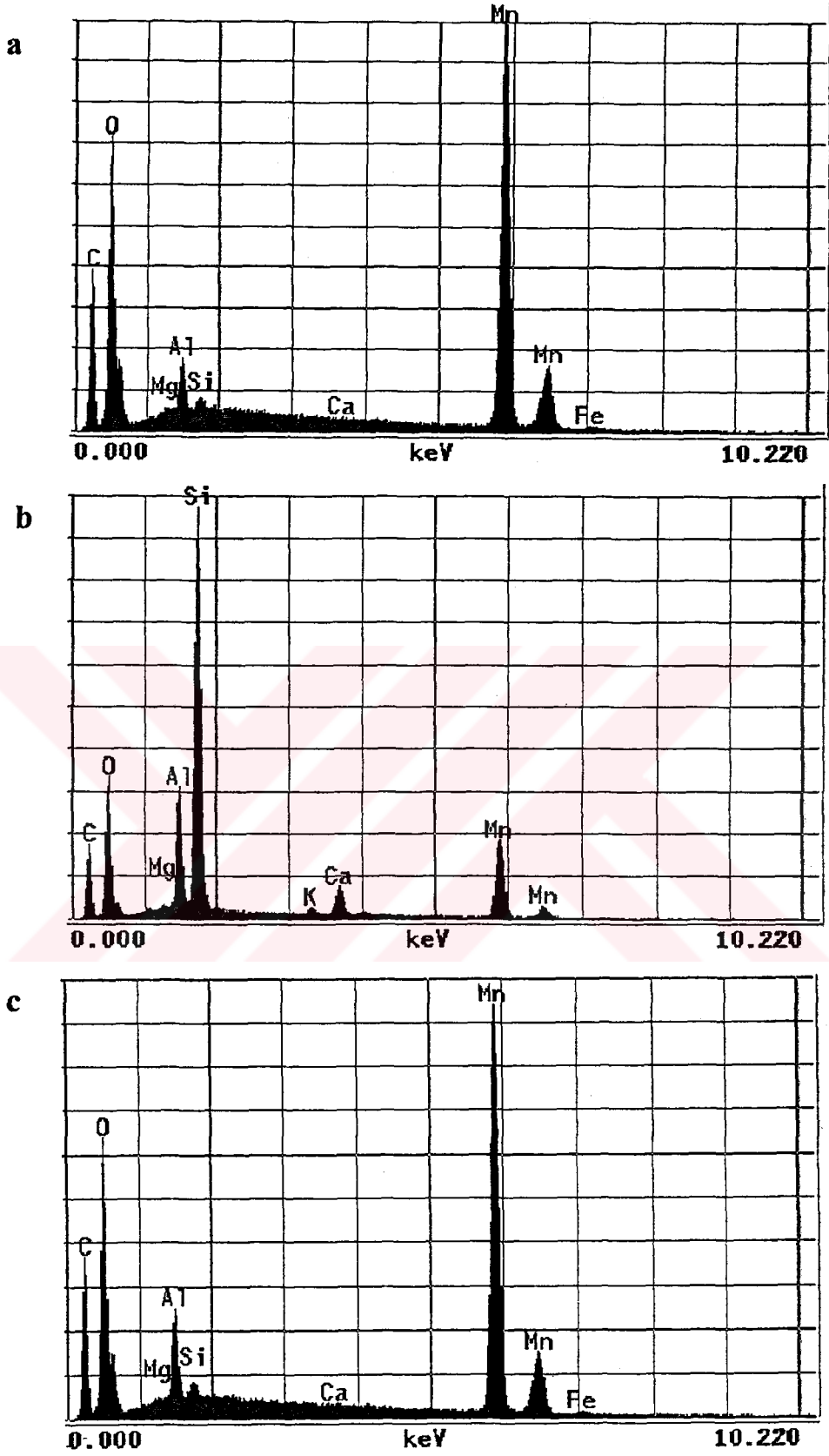
Şekil 10.19. 950 °C + 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin x-ışın kırınım analizi (numune 11).



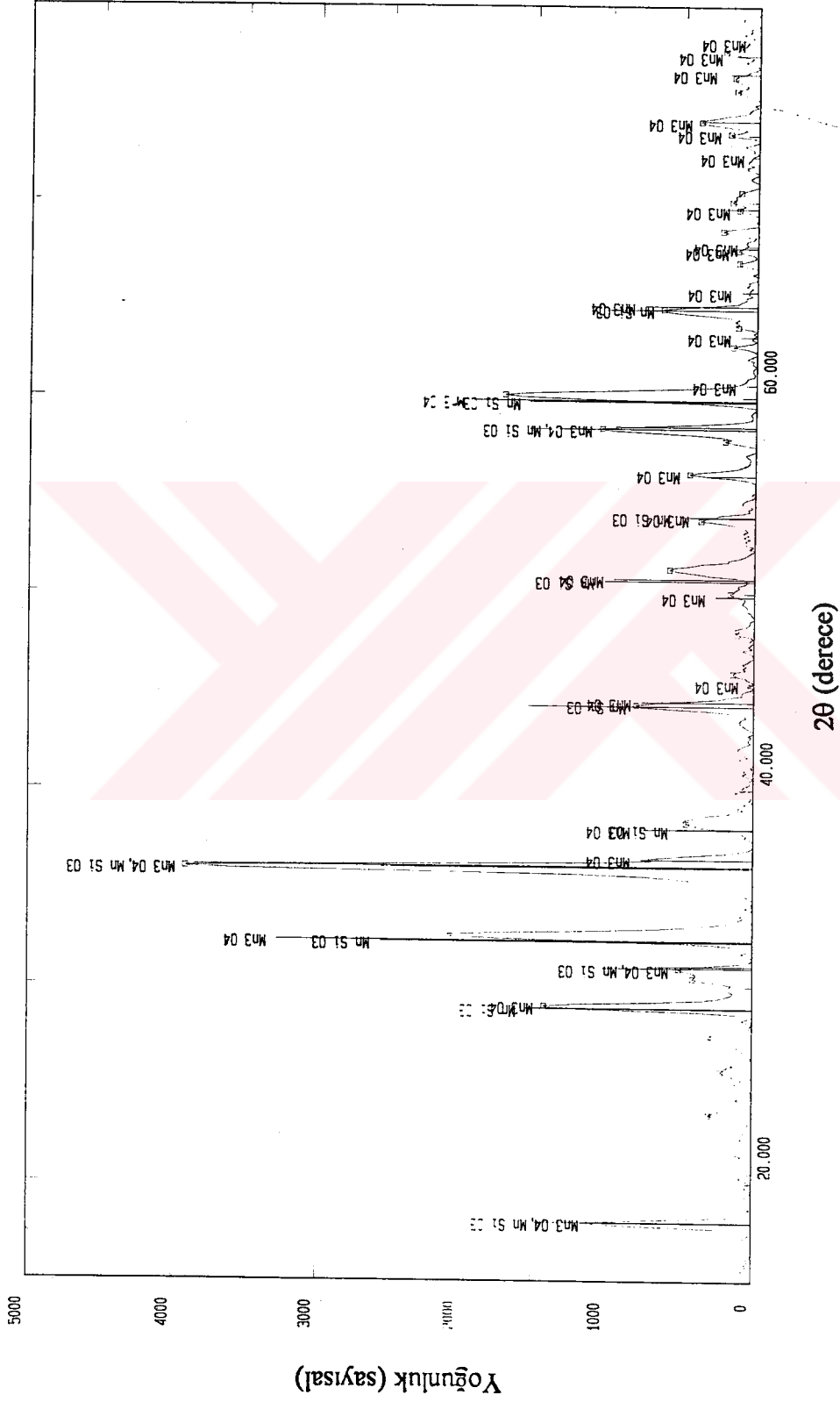
Şekil 10.20. 950 °C' + 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü.

Tablo 10.6. 950 °C + 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	1	2	3
O	16.40	28.51	15.58
Al	2.02	7.51	3.54
Si	0.38	26.82	063
Ca	0.06	4.22	0.03
Mn	75.71	31.72	74.98
Fe	5.15	0.27	5.08
Mg	0.24	0.21	0.16
K	0.04	0.75	

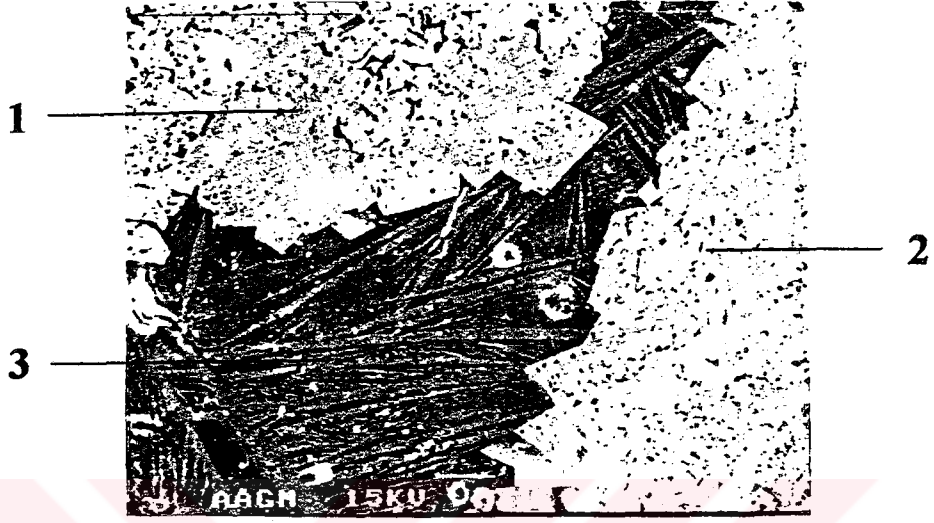


Şekil 10.21. 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherlerinin; a) 1 , b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi



Şekil 10.22. 550 °C + 950 °C + 1200 °C'de redüklenmiş mangan cevherinin X-ışını

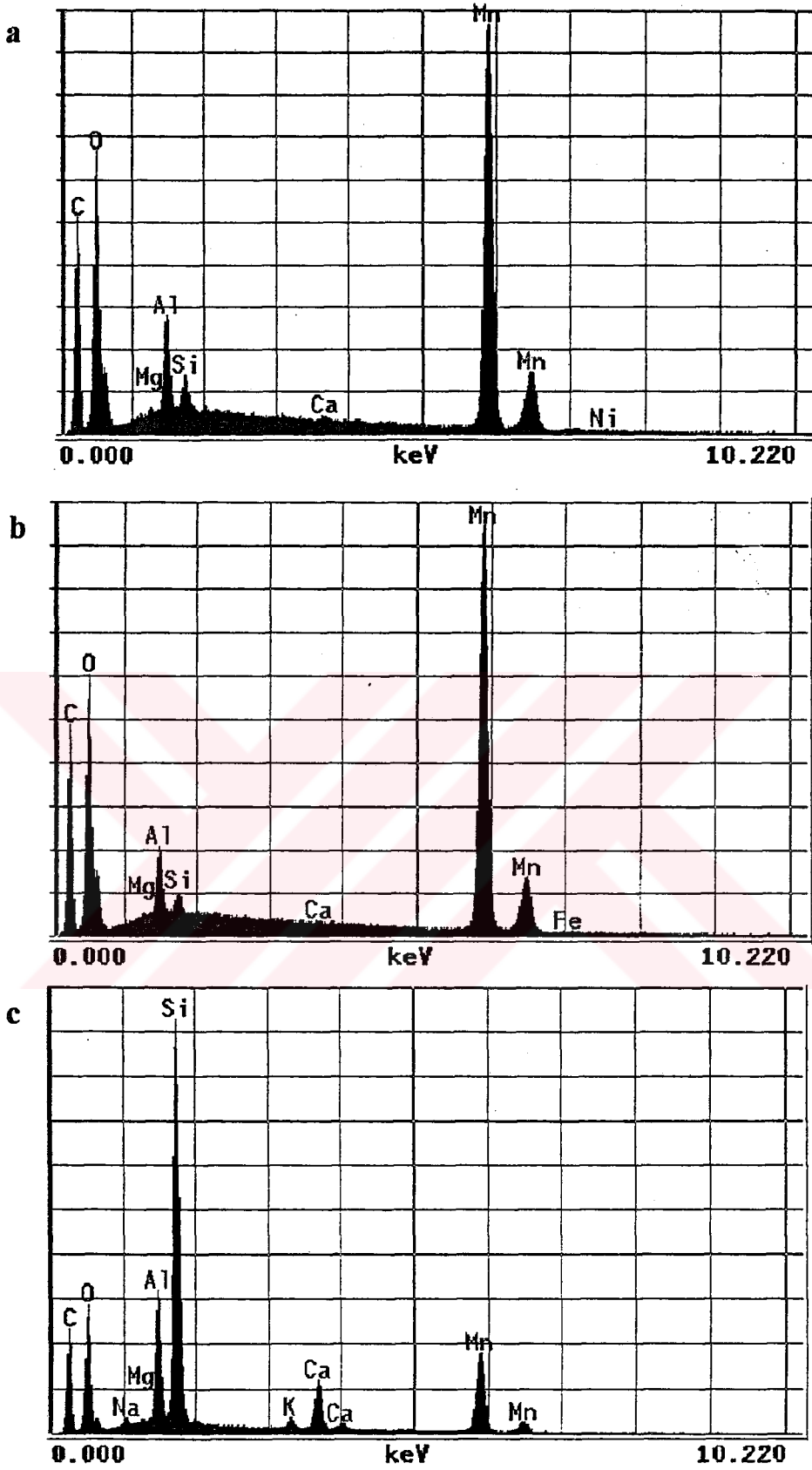
kırınım analizi (numune 3)



Şekil 10.23. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin SEM görüntüsü

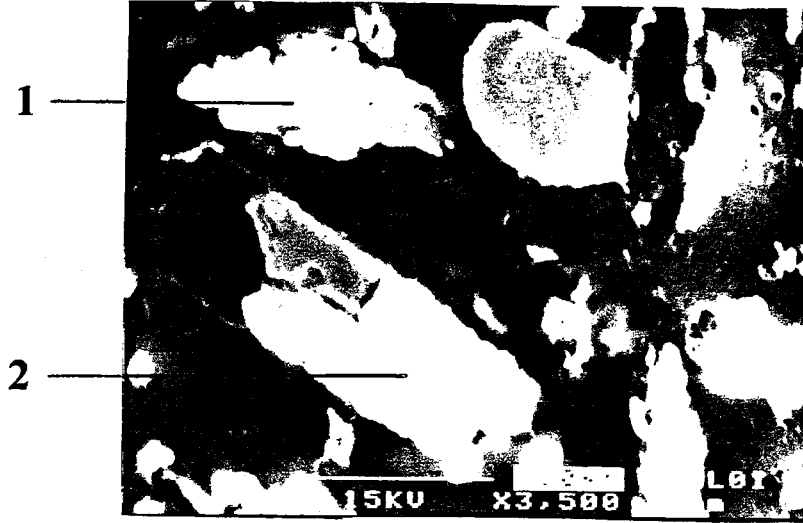
Tablo 10.7. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	1	2	3
O	16.06	14.62	26.95
Al	3.56	2.77	7.83
Si	1.29	0.77	26.15
Ca	0.26	0.09	7.37
Mn	75.18	79.05	30.74
Fe	3.31	2.58	0.83
Mg	0.13	0.11	0.14
Ni	0.21		



Şekil 10.24. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş mangan cevherinin;

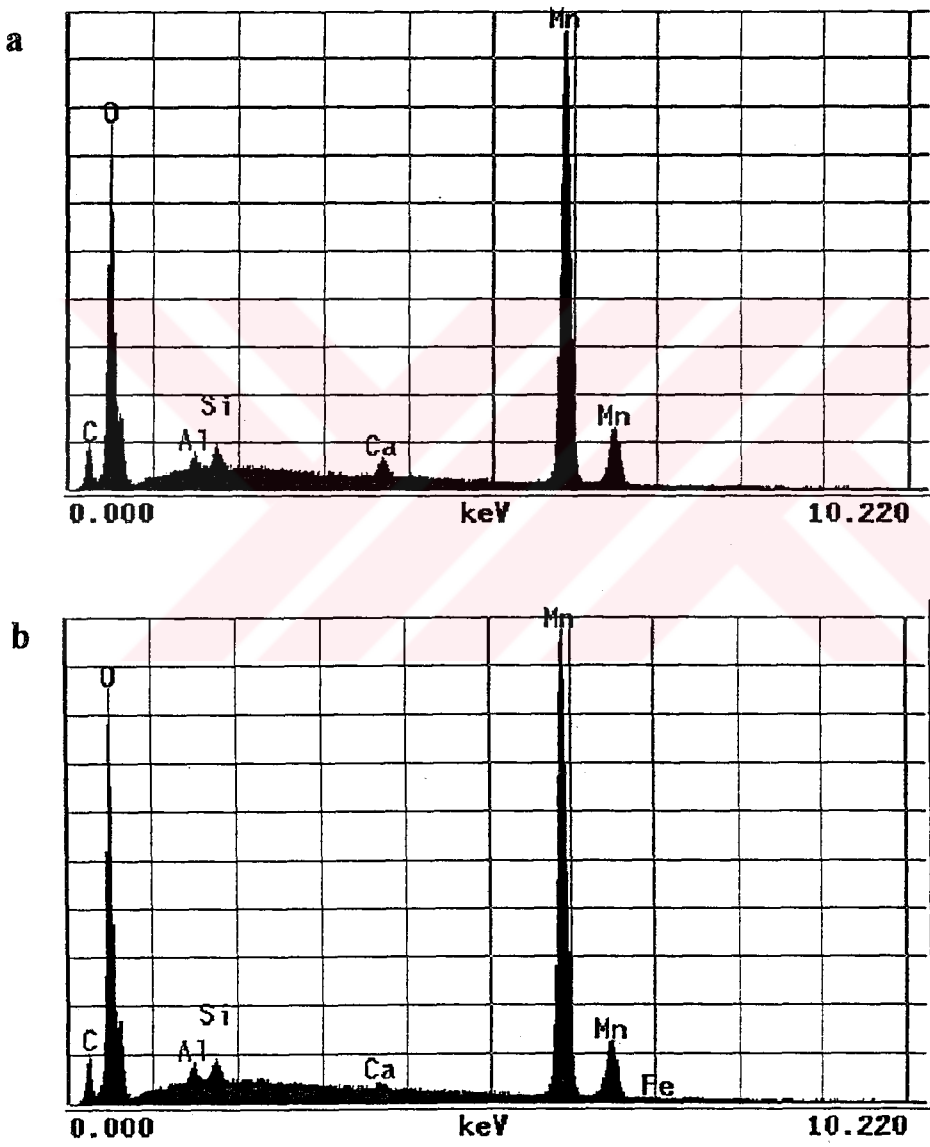
a)1 , b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerinin X-ışını kırınım analizi



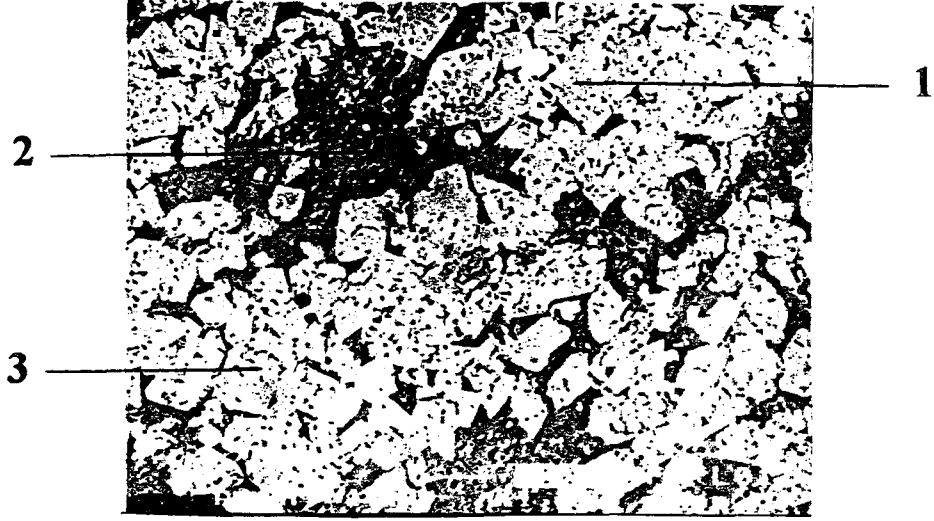
Şekil 10.25. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş -250+180 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin SEM görüntüsü (numune 19)

Tablo 10.8. Numune 19’a ait element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	1	2
O	19.46	20.62
Al	0.32	0.57
Si	0.70	0.76
Ca	1.09	0.37
Mn	78.13	77.40
Fe	0.30	0.27



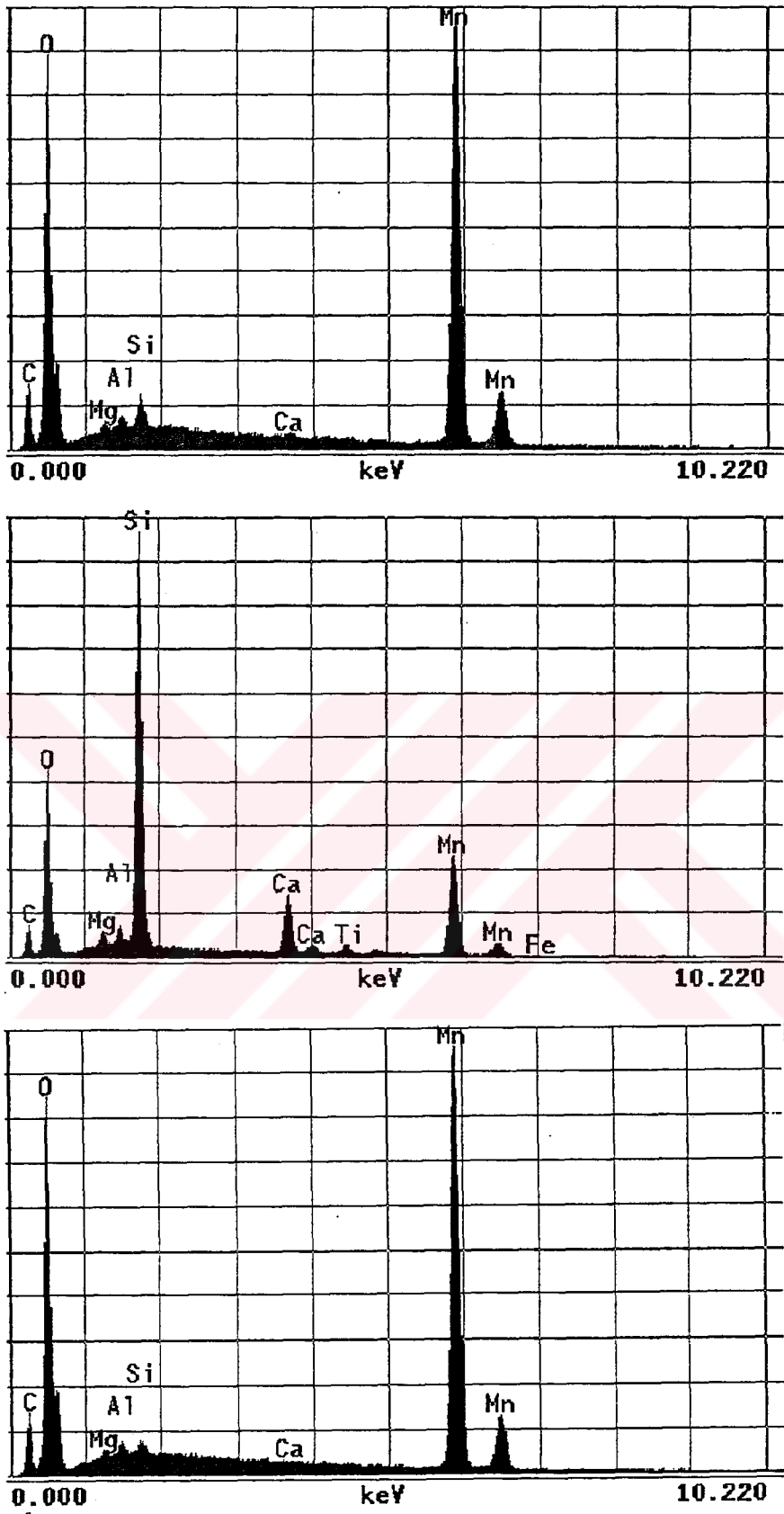
Şekil 10.26. Numune 19'a ait; a) 1 ve b) 2 numaralı bölgelerin X ışını kırınım analizi.



Şekil 10.27. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş -180+125 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin SEM görüntüsü (numune 20)

Tablo 10.9. Numune 20’ye ait element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	1	2	3
O	21.35	32.67	20.30
Al	0.43	0.78	0.43
Si	0.99	22.54	0.49
Ca	0.26	7.05	0.00
Mn	75.45	34.27	77.67
Fe	1.13	0.22	0.74
Mg	0.39	0.77	0.36
Ti		1.69	



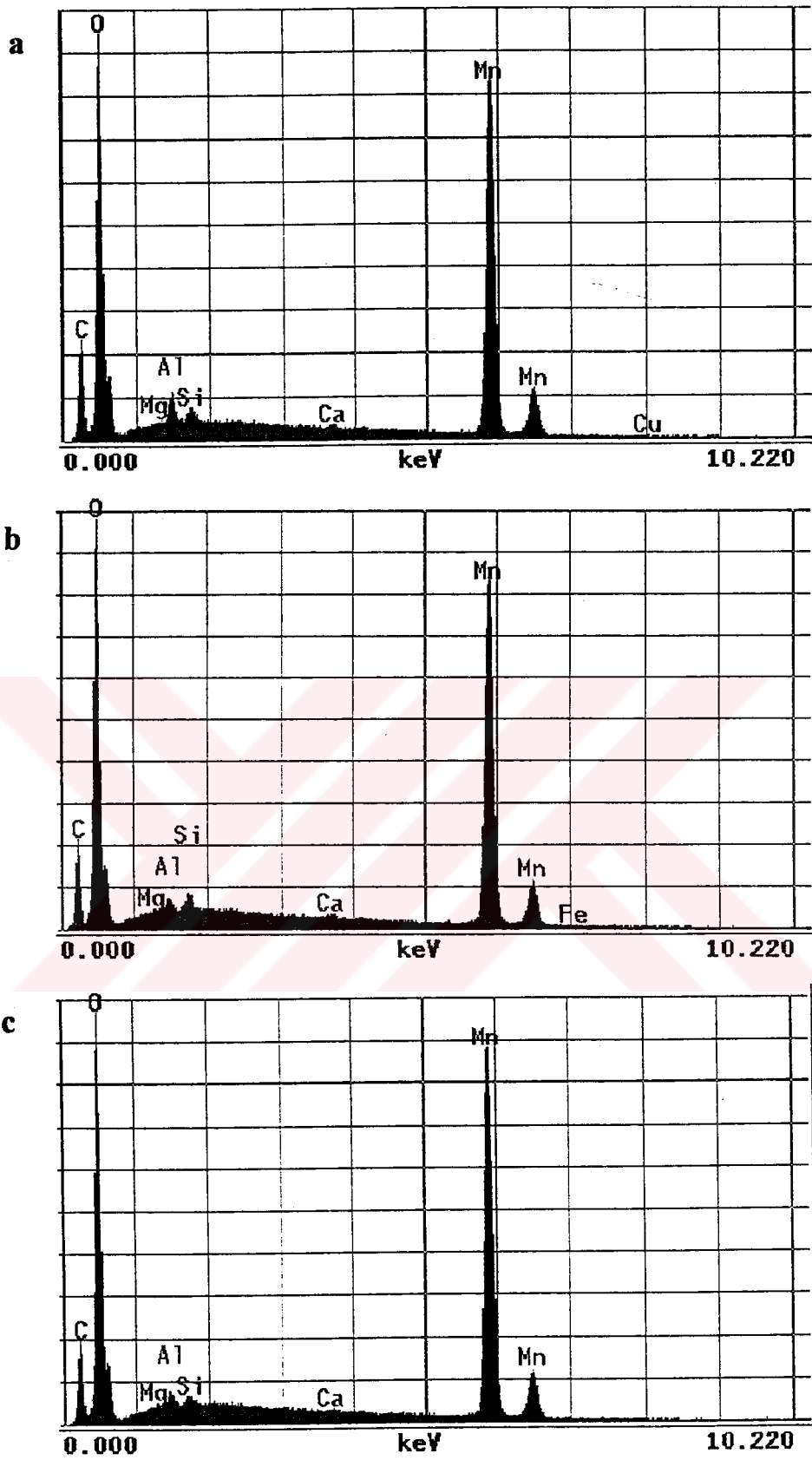
Şekil 10.28. Numune 20'ye ait; a) 1, b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerin X-ışını kırınım analizi.



Şekil 10.29. 550 °C + 950 °C + 1200 °C’de redüklenmiş -125+75 µm tane boyutuna sahip mangan cevherinin SEM görüntüsü (numune 21)

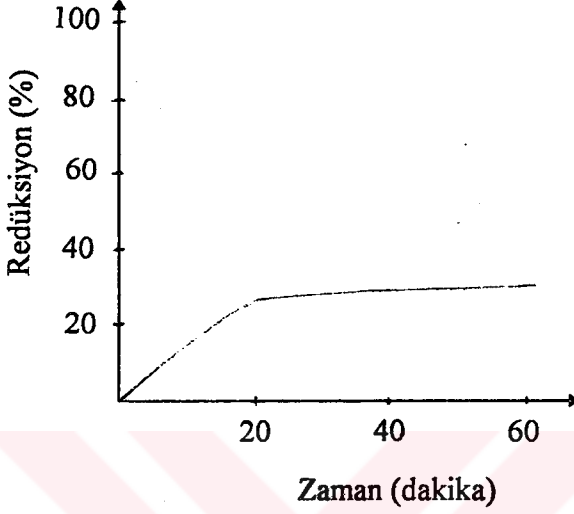
Tablo 10.10. Numune 21’e ait element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	1	2	3
O	24.48	25.55	24.66
Al	1.25	0.46	0.63
Si	0.53	0.65	0.44
Ca	0.33	0.26	0.12
Mn	72.37	72.37	73.24
Fe	0.81	0.69	0.79
Mg	0.09	0.02	0.12
Cu	0.25		

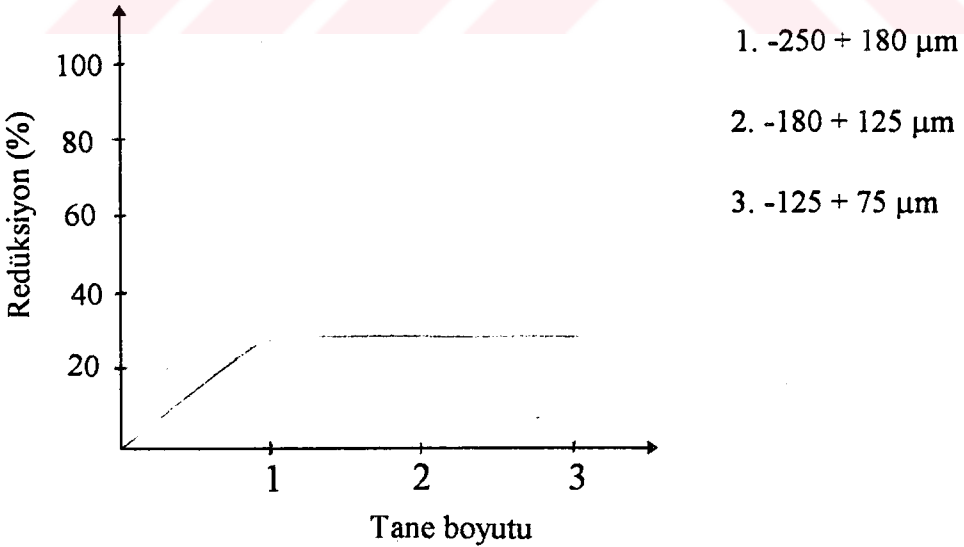


Şekil 10.30. Numune 21'e ait; a) 1, b) 2 ve c) 3 numaralı bölgelerin X-ışını kırınım analizi

1100 °C sabit sıcaklıkta, argon atmosferi altında -75 μm tane boyutunda grafit kullanılarak yapılan 2. Bölüm deneylerinde iki farklı koşul gözönüne alınmıştır. Bu sıcaklıkta redükleme süresi ve cevher tane boyutunun, redüksiyon derecesine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 10.31. 1100 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında % redüksiyon-zaman eğrisi
(tane boyutu : -250+180 μm)

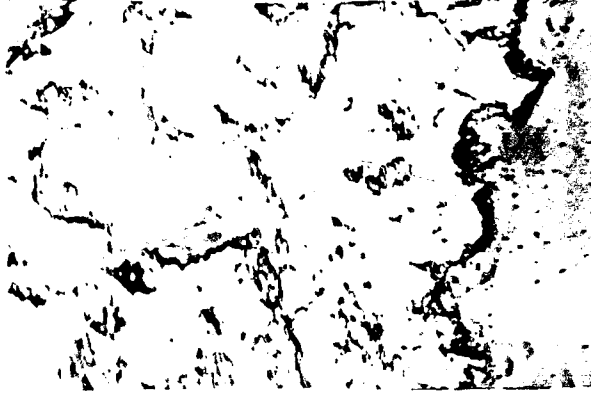


Şekil 10.32. 1100 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında tane boyutunun % redüksiyona etkisi (redüksiyon süresi : 40 dakika)

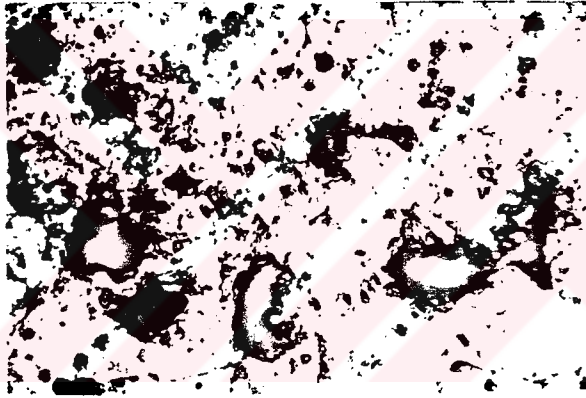
1100 °C ile 1350 °C sıcaklıkları arasında yapılan 3. Bölüm deneyleri sonucu, laboratuvar şartlarında standart tipte ferromangan elde edilmiştir.

Bazı numunelerden alınan mikroanaliz sonuçları, mangan içeriğinin gerekli miktarın çok az altında olduğunu göstermiştir. Oysa redükleyici kullanmadan hava atmosferinde yapılan çalışmalarda bile mangan içeriğinin daha yüksek miktarlarda olduğu bulunmuştur. Bu durumu, TG-DTA cihazında yapılan deneylerde kullanılan numune miktarının miligram ölçülerinde oluşu ile açıklamak mümkündür.

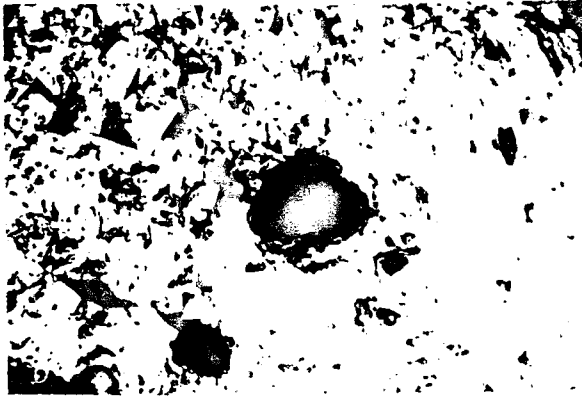
Redüksiyon derecesindeki değişimi görmek amacıyla böyle bir sistem kullanılırken, cevher-grafit homojenliğini istenilen ölçülerde sağlanmasındaki zorluk ve cihazın dış etkenlere karşı aşırı hassasiyeti sonuçlar üzerinde etkili olmuştur. Deneysel parametrelerindeki değişikliklerin redüksiyon yüzdesine olan etkilerinde fikir yürütülebilecek sonuçlar vermemesinin yine aynı nedenlerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



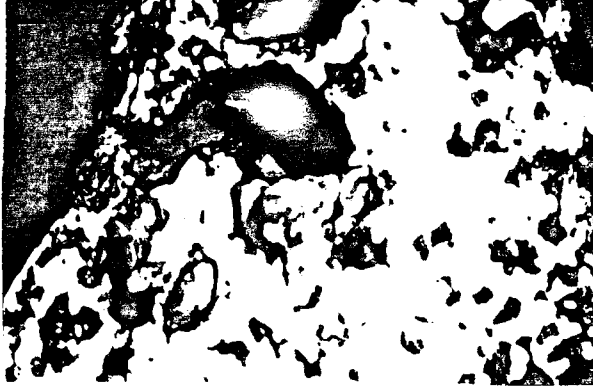
Şekil 10.33. 1100°C'de 2 saat redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x200)



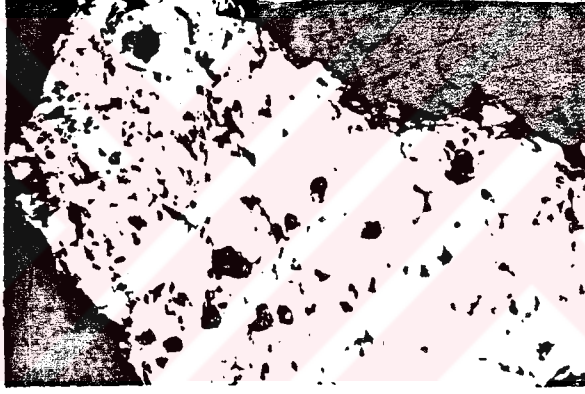
Şekil 10.34. 1200°C'de 2 saat redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



Şekil 10.35. 1300°C'de 90 dakika redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



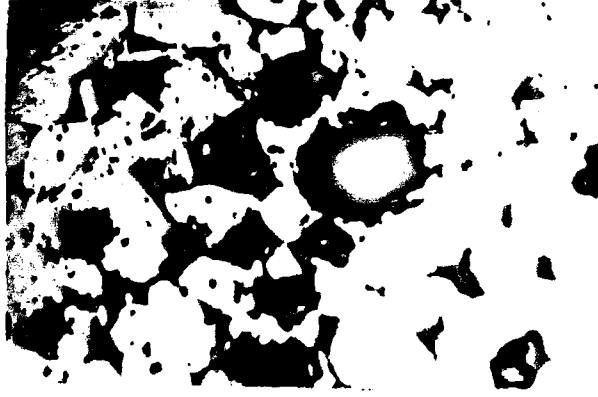
Şekil 10.36. 1350°C'de 2 saat redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



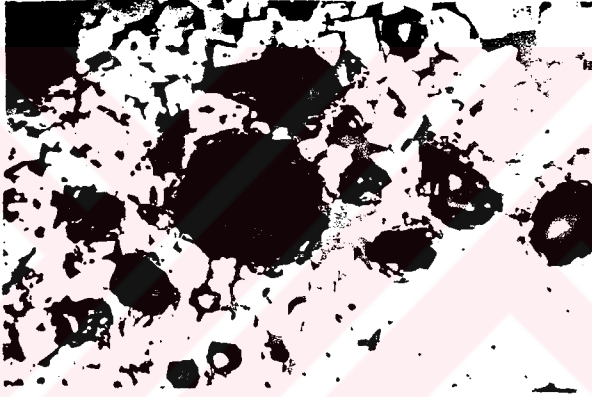
Şekil 10.37. 1300°C'de 90 dakika redüklenmiş -180+125 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



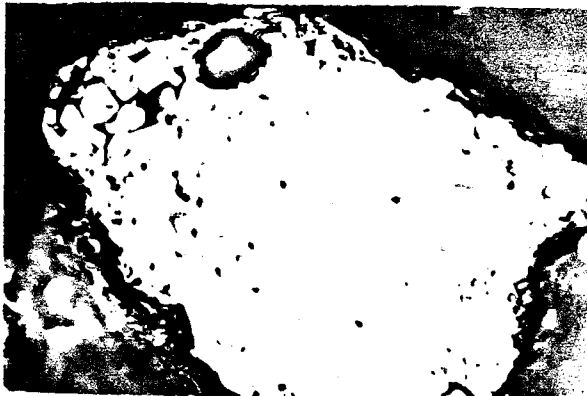
Şekil 10.38. 1300°C'de 90 dakika redüklenmiş -125+75 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



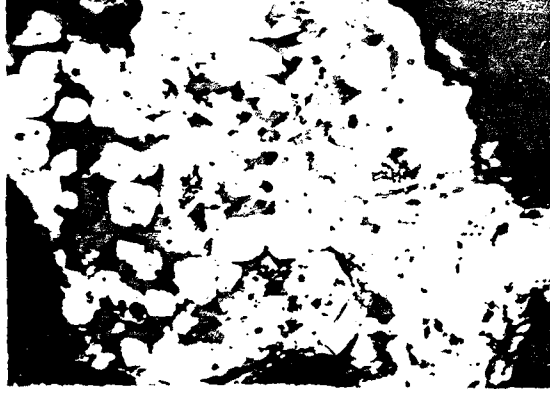
Şekil 10.39. 1300°C'de 90 dakika stoikiometrik karbon miktarı ile redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



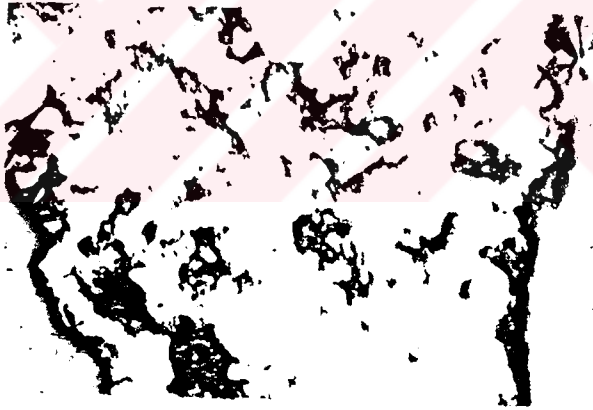
Şekil 10.40. 1350°C'de 4 dakika redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



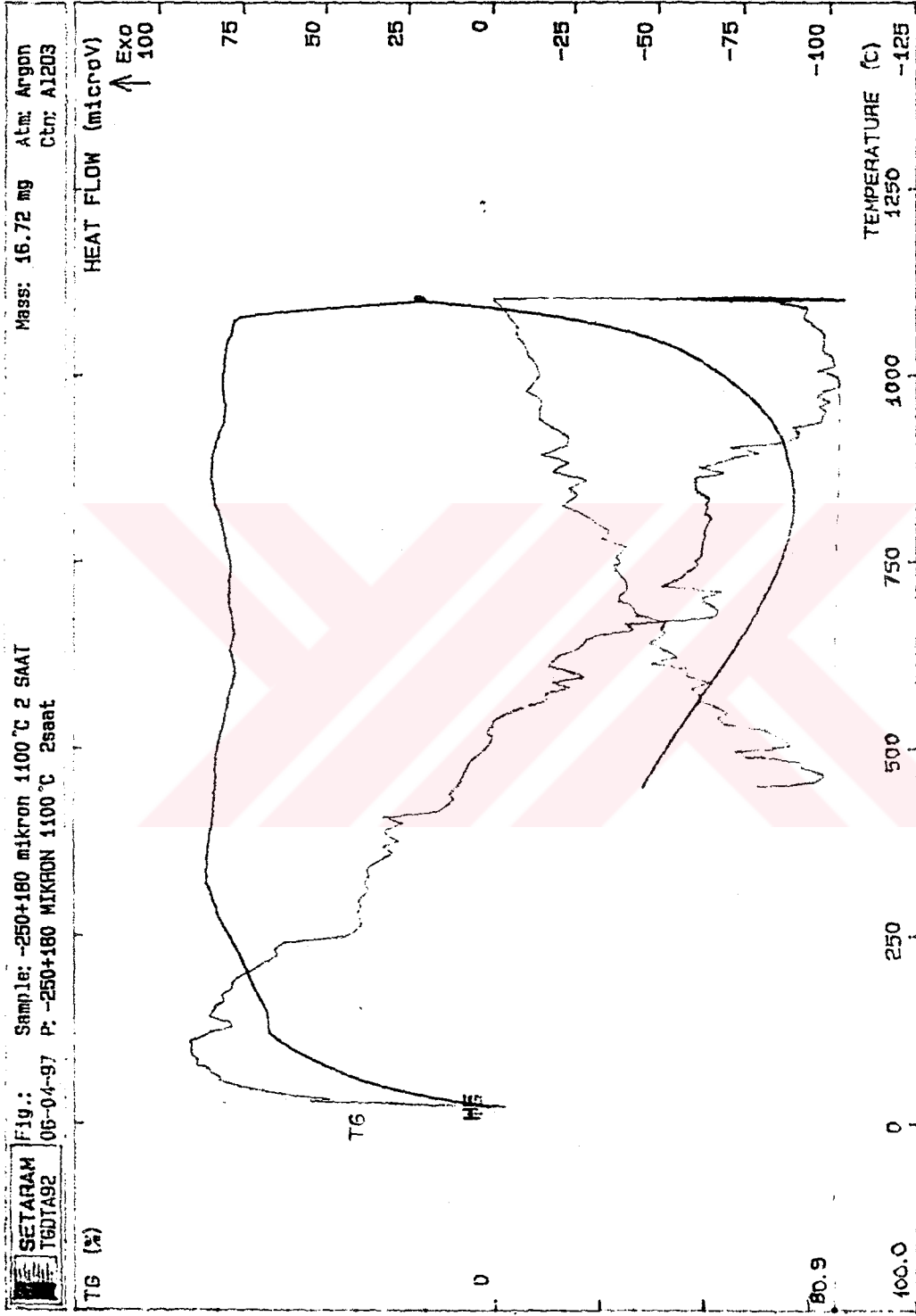
Şekil 10.41. 1350°C'de 6 dakika redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



Şekil 10.42. 1350°C'de 8 dakika redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x250)



Şekil 10.43. 1350°C'de 10 dakika redüklenmiş -250+180 μm tane boyutuna sahip mangan cevherinin ışık mikroskobu görüntüsü (x200)



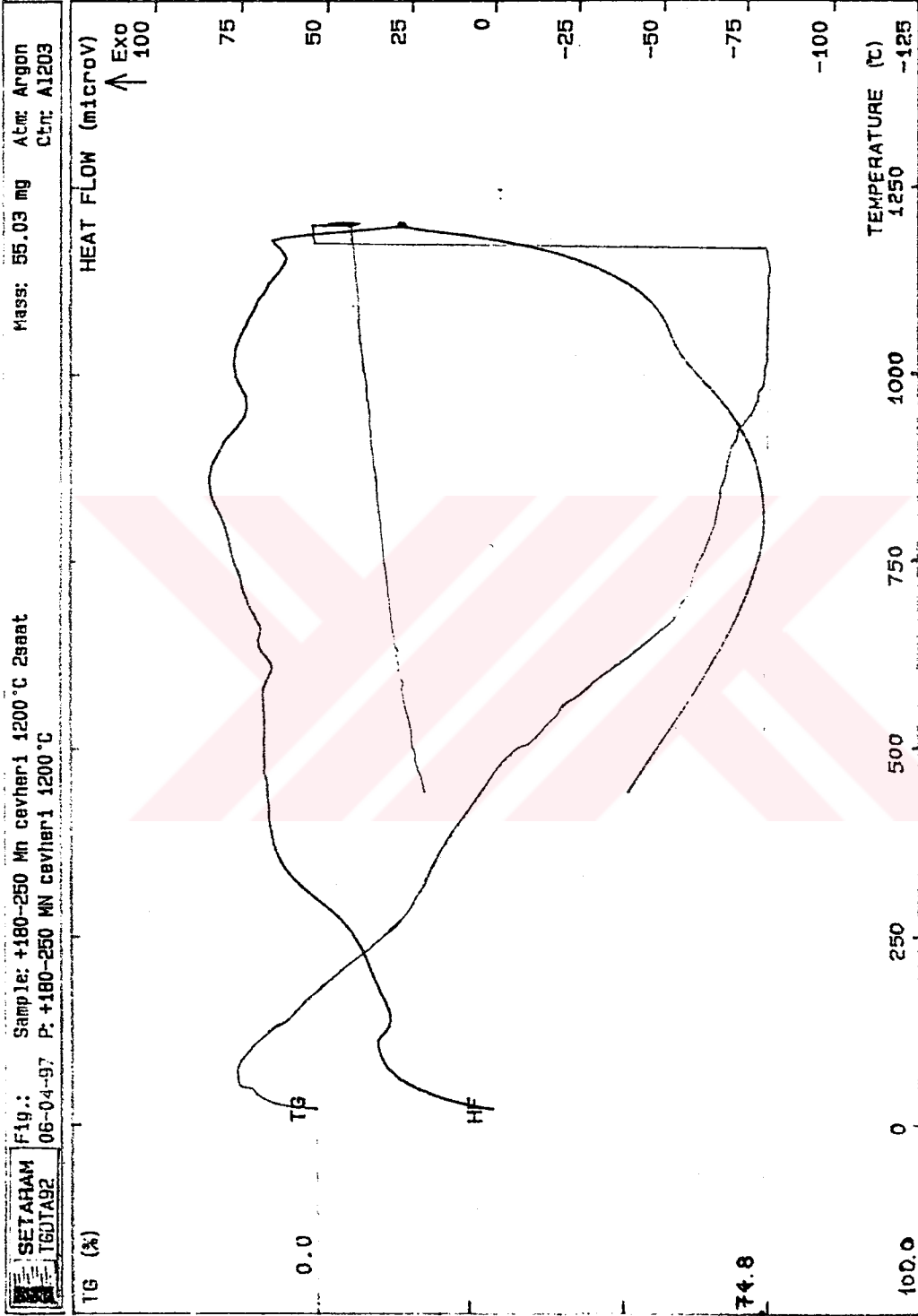
Şekil 10.44. -250+180 μm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1100°C'de 120 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%80.9)



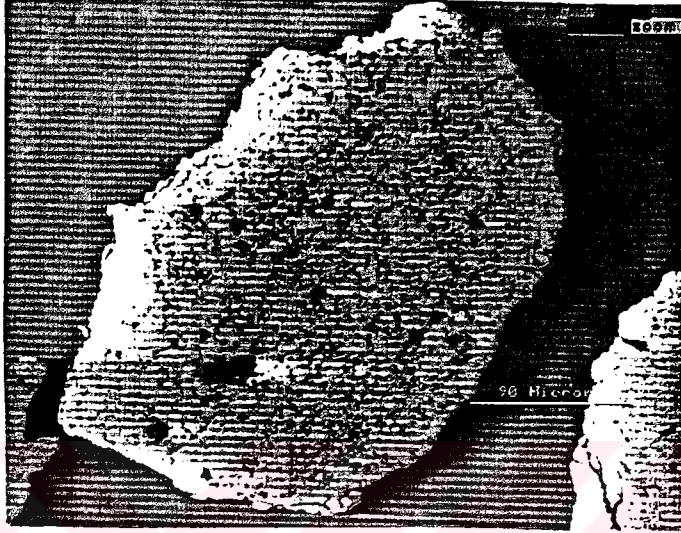
Şekil 10.45. %80.9 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x200)

Tablo 10.11. %80.9 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	%Ağırlık
Si	0.60
Ca	1.68
Mn	72.78
Fe	1.86
O	23.08



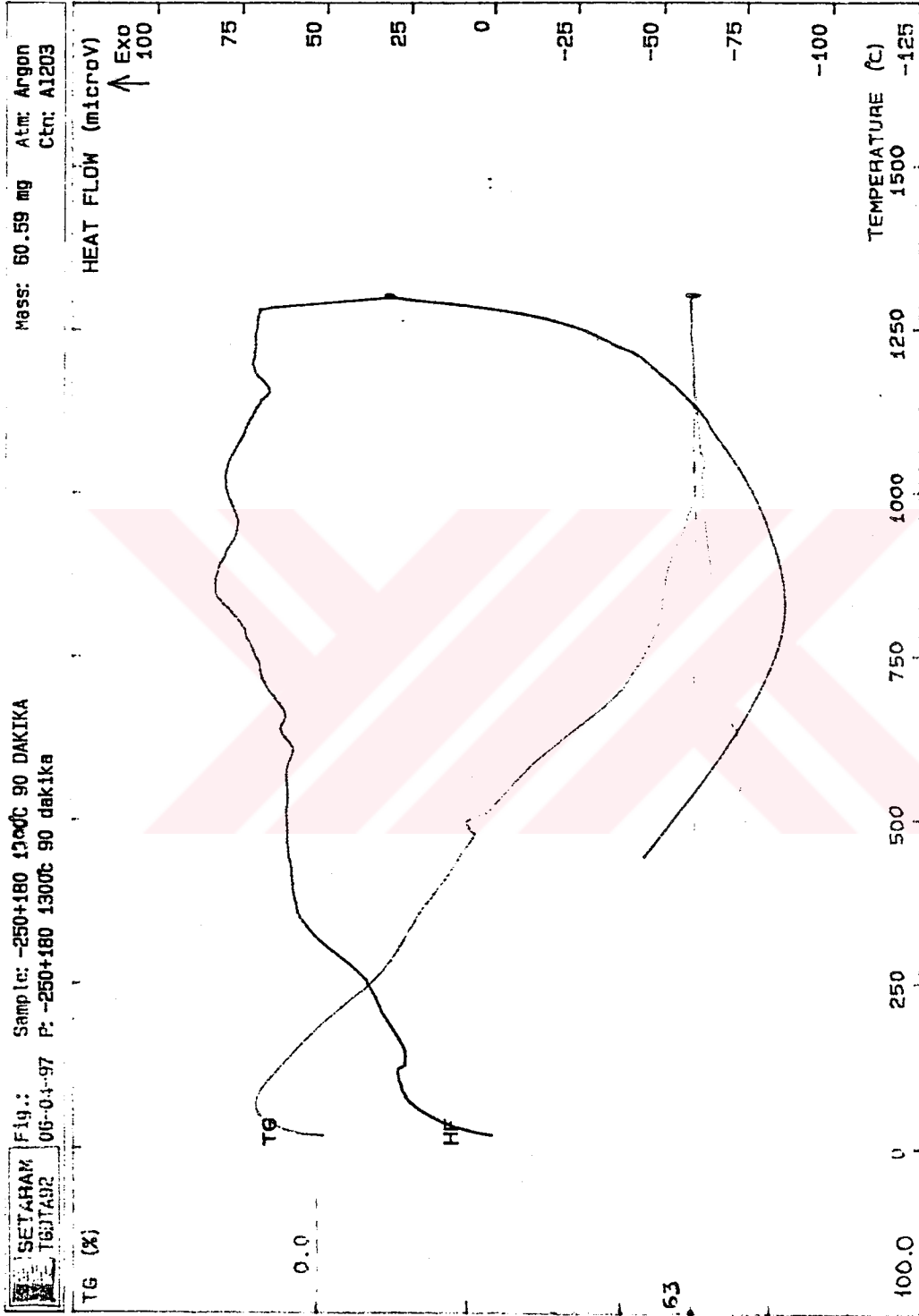
Şekil 10.46. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1200°C'de 120 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%74.8)



Şekil 10.47. %74.8 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x240)

Tablo 10.12. %74.8 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	%Ağırlık
Mg	1.08
Al	1.31
Si	0.57
Ca	0.82
Cr	0.00
Mn	69.65
Fe	2.67
O	23.90



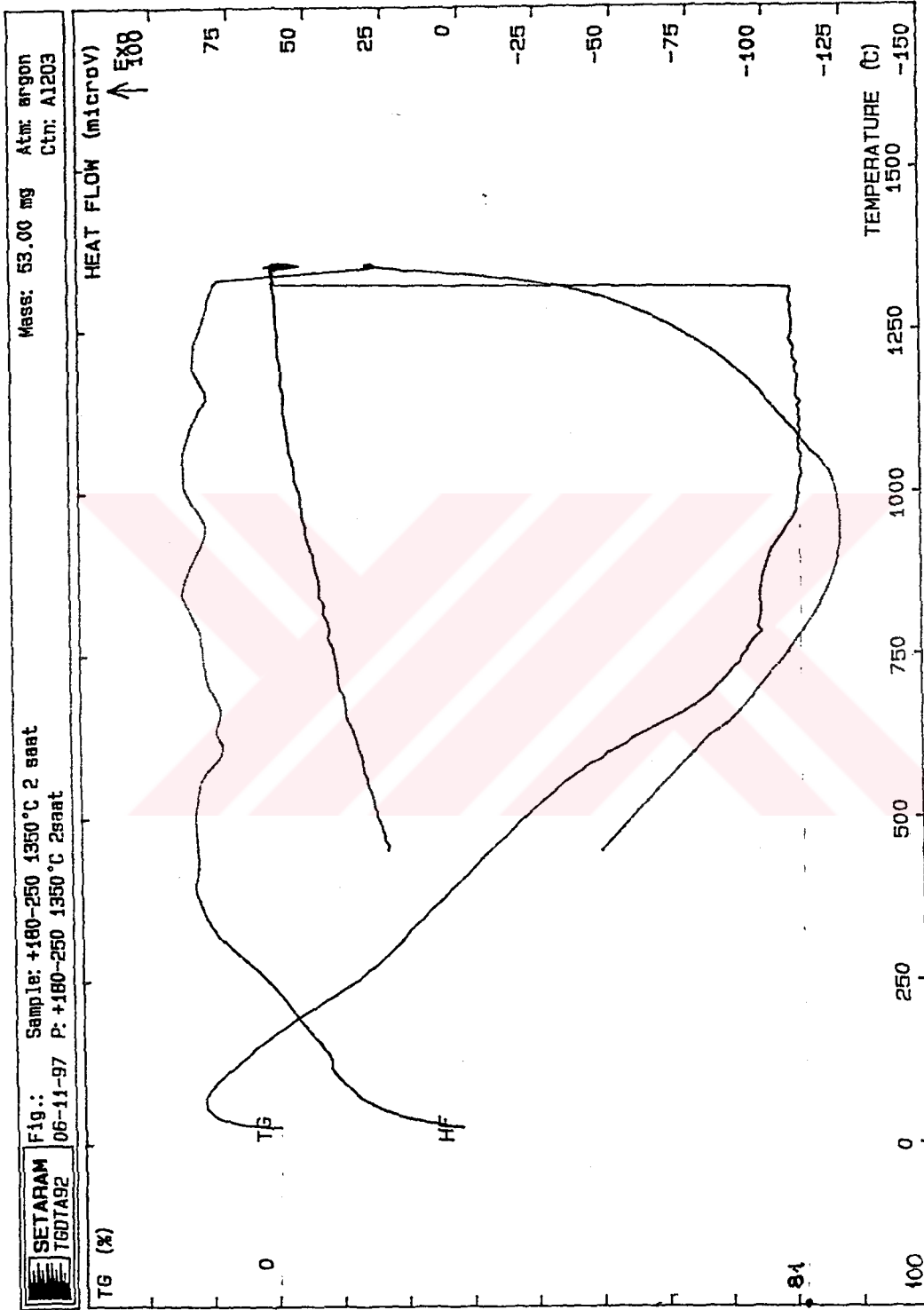
Şekil 10.48. -250+180 μm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1300°C'de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%63)



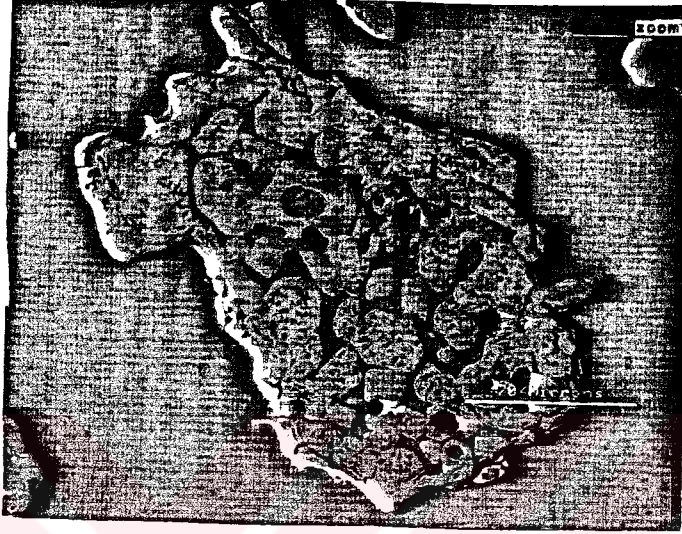
Şekil 10.49. %63 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x360)

Tablo 10.13. %63 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	1.62
Al	1.63
Si	0.11
Ca	0.33
Cr	0.31
Mn	68.64
Fe	3.46
O	23.89



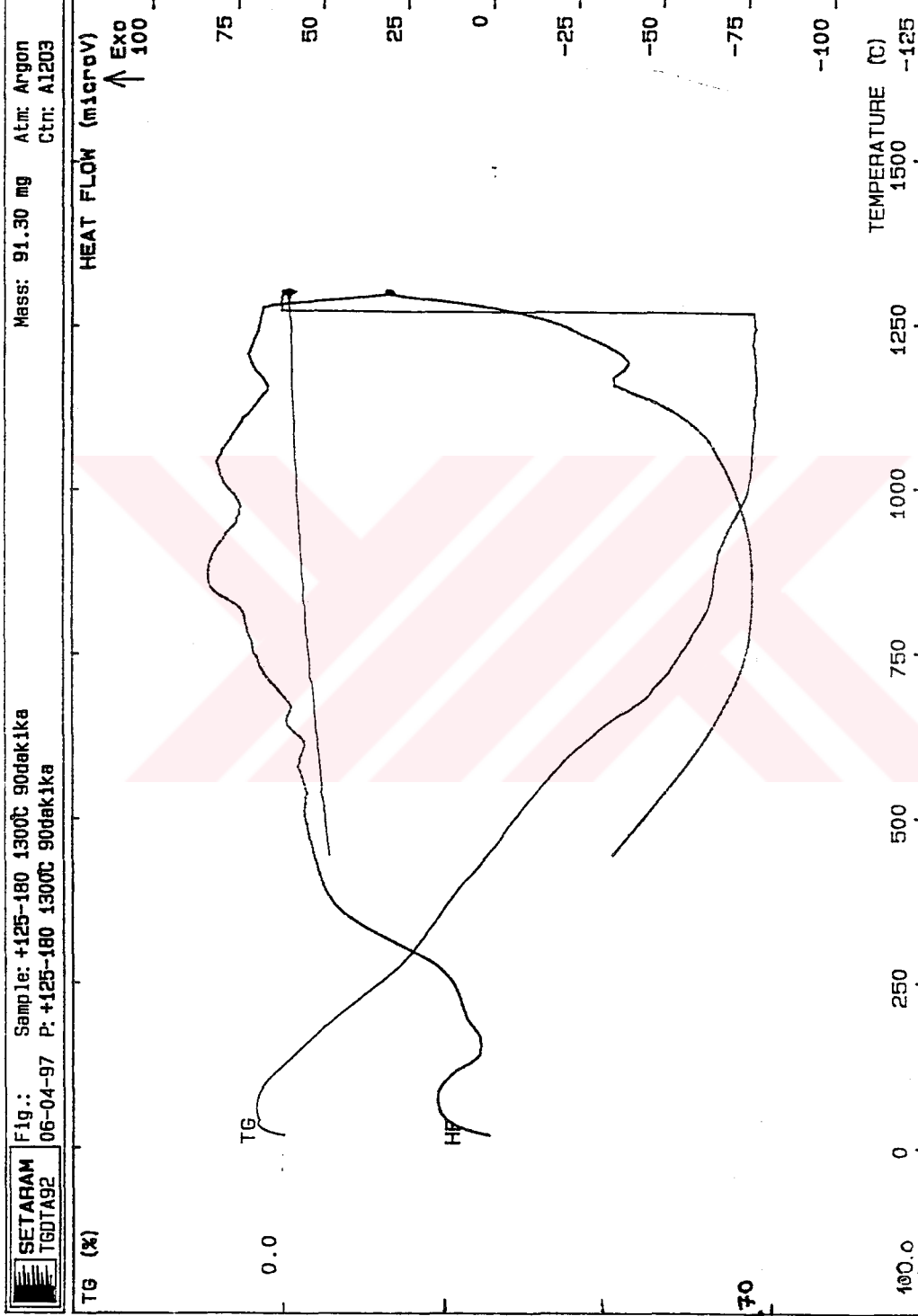
Şekil 10.50. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 120 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%81)



Şekil 10.51. %81 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x320)

Tablo 10.14. %81 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	2.81
Al	1.56
Si	0.52
Ca	0.54
Cr	2.80
Mn	62.02
Fe	4.91
O	24.82



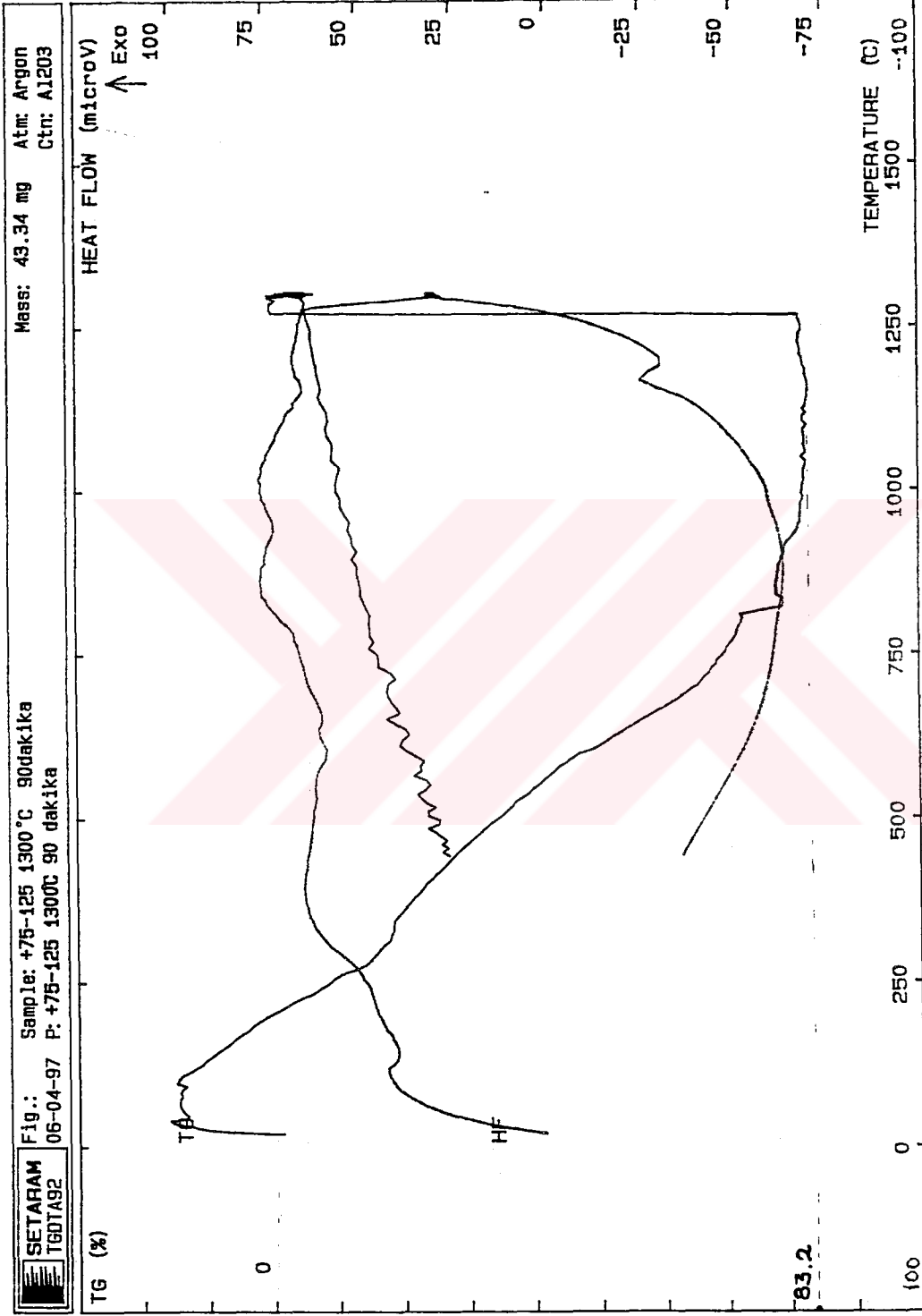
Şekil 10.52. -180+125 μm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1300°C'de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%70)



Şekil 10.53. %70 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x360)

Tablo 10.15. %70 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Al	0.27
Ca	0.69
Cr	0.54
Mn	74.87
Fe	1.22
O	22.80



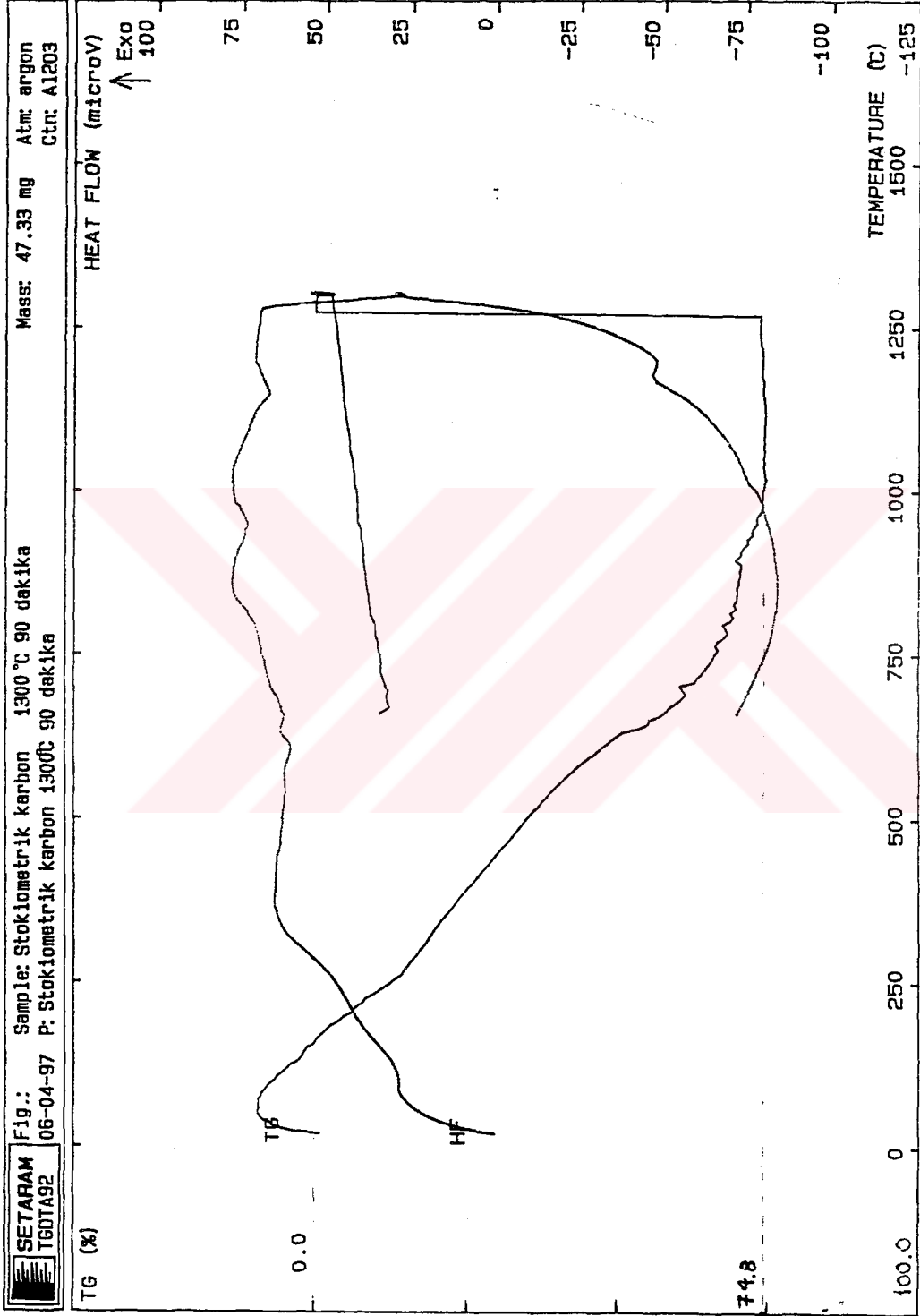
Şekil 10.54. -125+75 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1300°C'de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%83.2)



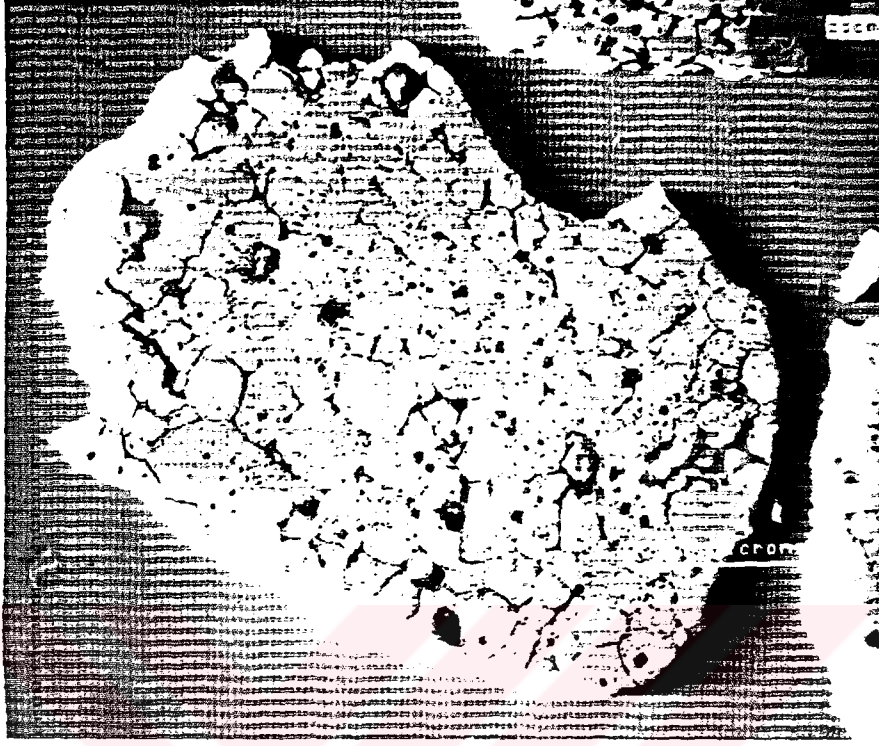
Şekil 10.55. %83.2 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x480)

Tablo 10.16. %83.2 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	1.12
Al	1.83
Si	0.44
Ca	0.51
Cr	1.02
Mn	62.85
Fe	8.08
O	24.16



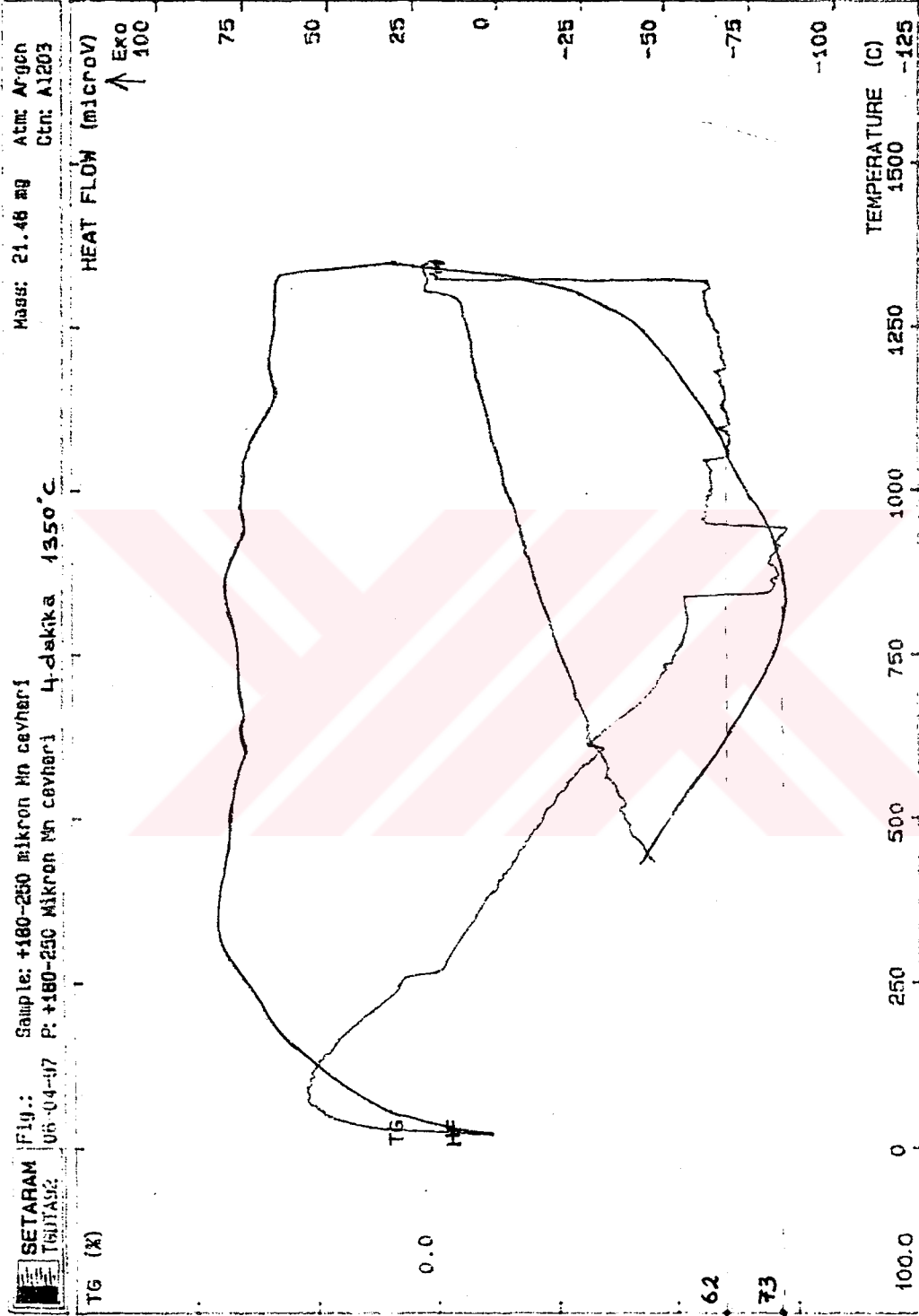
Şekil 10.56. -250+180 µm tane boyutuna sahip Mn cevherinin stoikiyometrik miktarda C ile 1300°C'de 90 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%74.8)



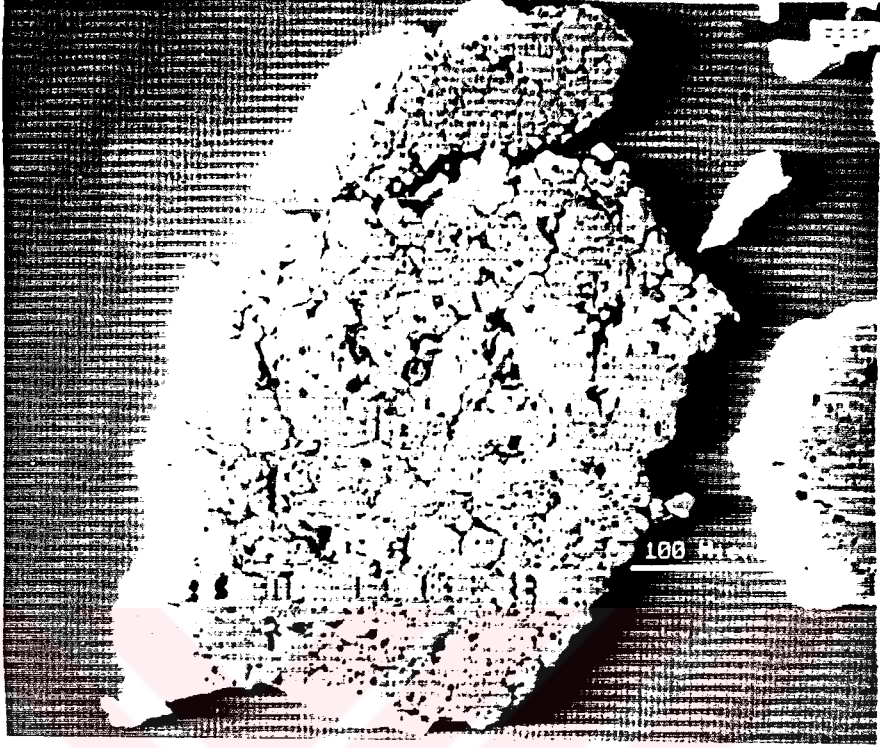
Şekil 10.57. %74.8 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x220)

Tablo 10.17. %74.8 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	0.29
Al	0.42
Si	0.29
Ca	0.45
Cr	0.14
Mn	73.41
Fe	1.94
O	23.07



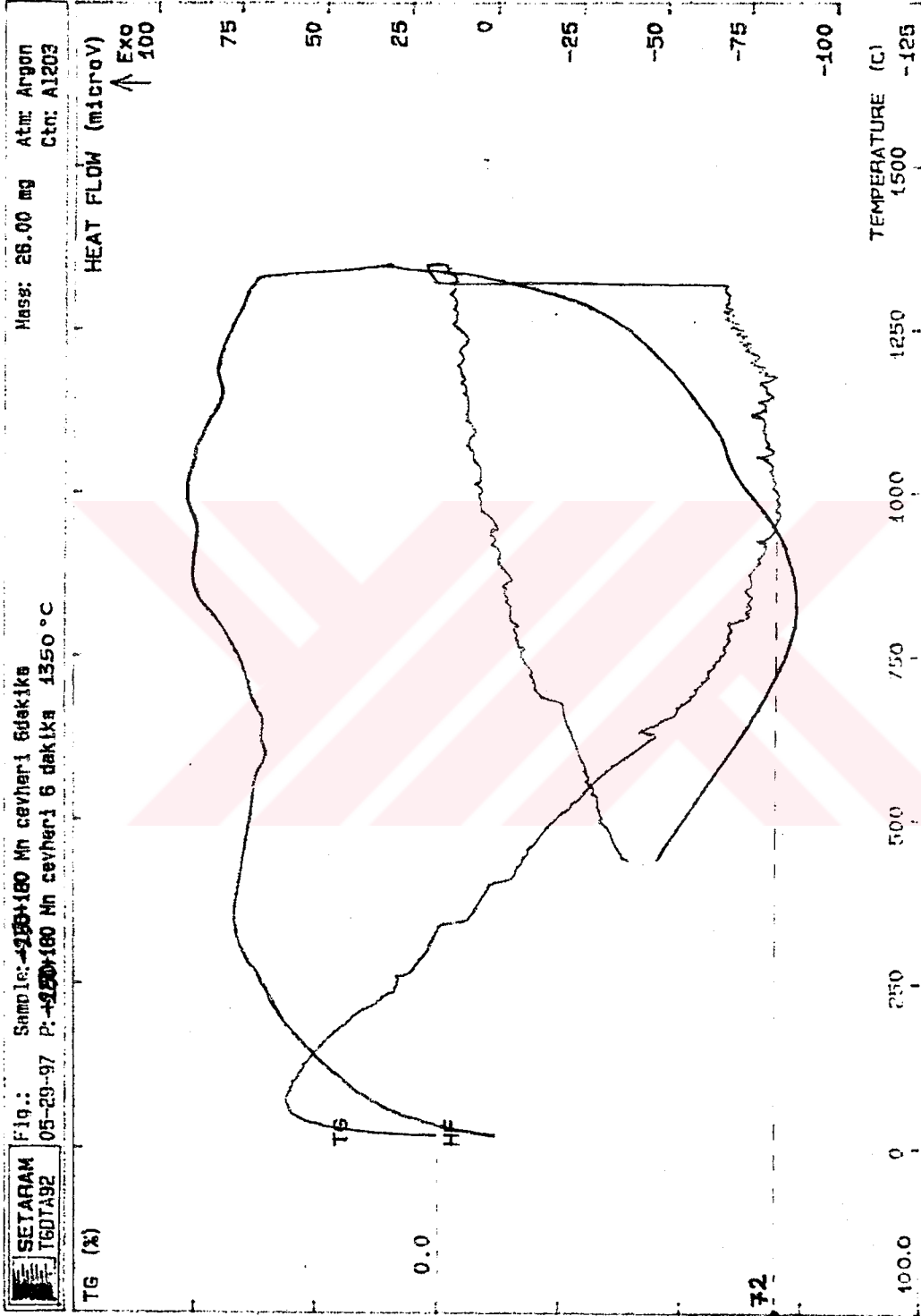
Şekil 10.58. -250+180 μm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 4 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%73)



Şekil 10.59. %73 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x180)

Tablo 10.18. %73 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	0.13
Al	0.37
Si	0.20
Ca	0.41
Cr	0.00
Mn	74.75
Fe	1.23
O	22.92



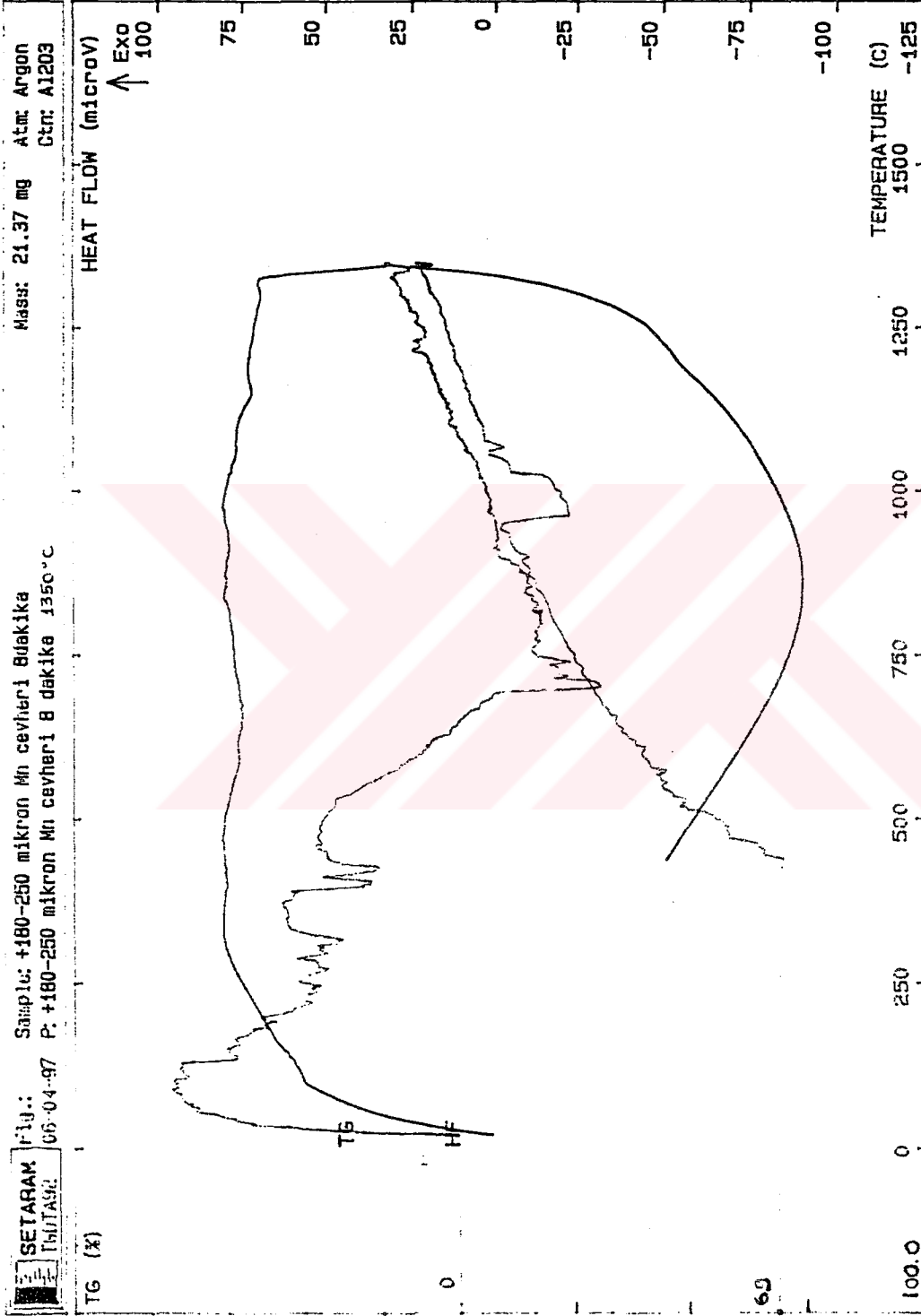
Şekil 10.60. -250+180 μm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 6 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%72)



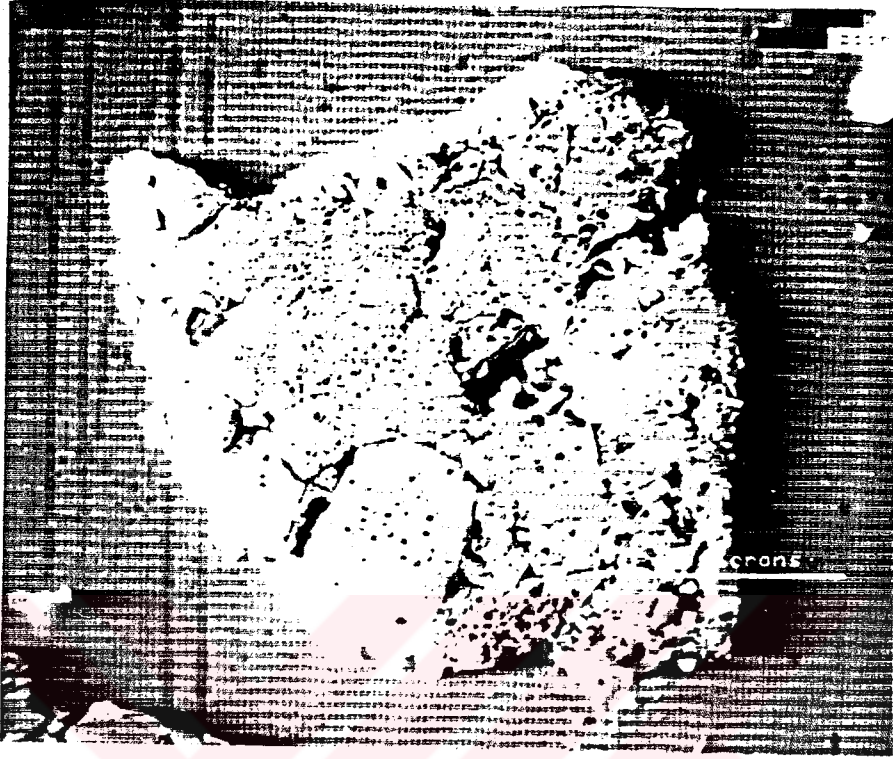
Şekil 10.61. %72 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x180)

Tablo 10.19. %72 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	0.13
Al	0.69
Si	0.16
Ca	0.69
Cr	0.00
Mn	73.94
Fe	1.33
O	23.07



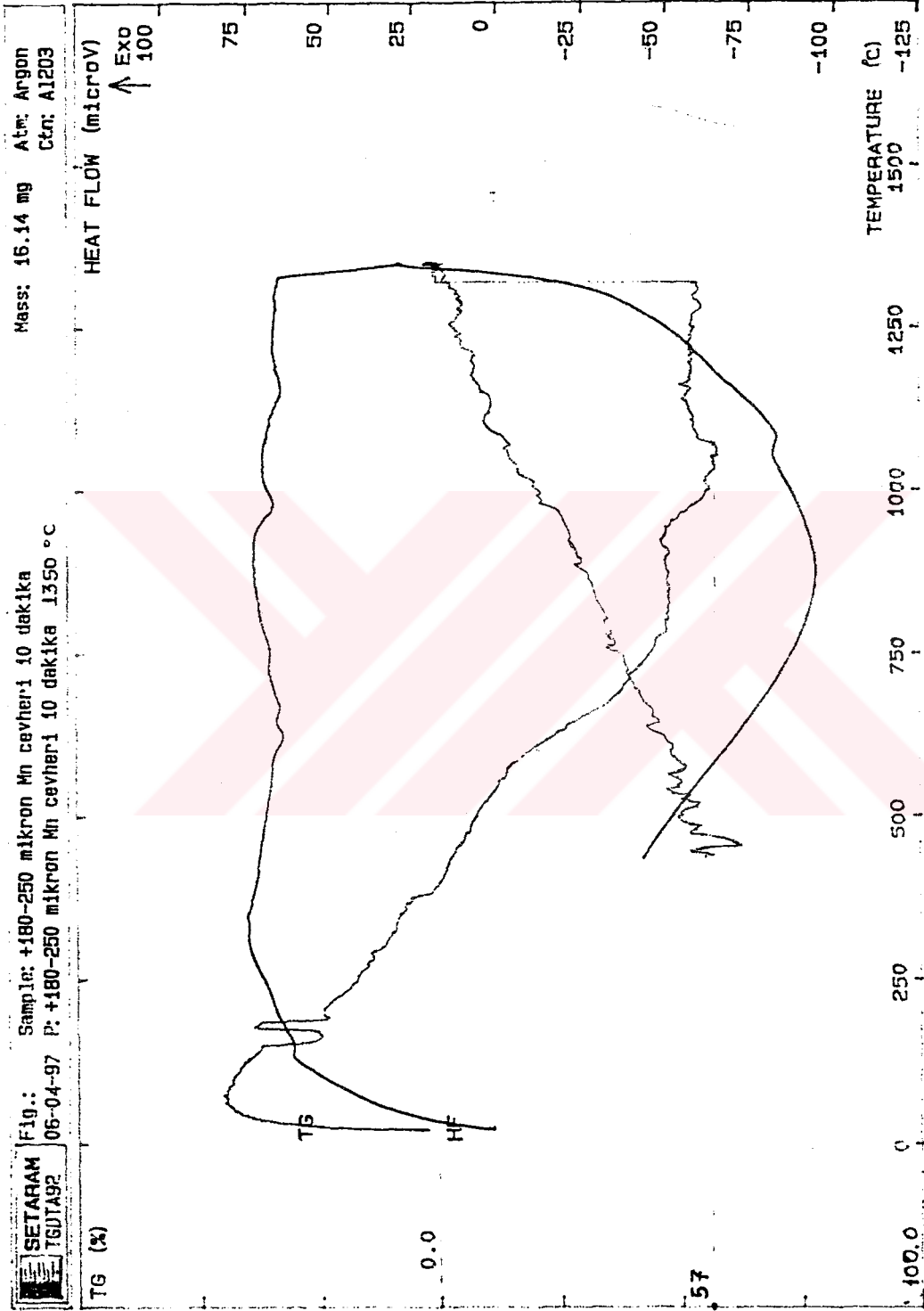
Şekil 10.62. -250+180 μm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 8 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%69)



Şekil 10.63. %69 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x320)

Tablo 10.20. %69 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	0.38
Al	0.50
Si	0.21
Ca	0.72
Cr	0.00
Mn	69.12
Fe	6.01
O	23.07



Şekil 10.64. -250+180 μm tane boyutuna sahip Mn cevherinin 1350°C'de 10 dakika redüksiyonu sonucunda elde edilen %TG-sıcaklık değişimi (%57)



Şekil 10.65. %57 redüklenmiş mangan cevherine ait SEM görüntüsü (x320)

Tablo 10.21. %57 redüklenmiş mangan cevherinin element konsantrasyonu (% ağırlık)

Element	% Ağırlık
Mg	0.35
Al	0.84
Si	0.23
Ca	0.17
Cr	0.30
Mn	73.56
Fe	1.30
O	23.24

11. GENEL SONUÇLAR

1. Mangan cevherinin ısı ayrışması sonucu şekillenen fazları belirlemek amacı ile yapılan birinci bölüm deneylerinde, MnO_2 'nin 550°C 'de Mn_2O_3 'e ve 1200°C 'de MnO 'ya ayrışmasının tamamlanmamış olduğu gözlenmiştir. Toz tane boyutundaki değişimlerin redüksiyon derecesine önemli bir etkisi olmamıştır.
2. Ayrışma işlemi sonucu mangan konsantrasyonunun yüksek olduğu redüklenmiş taneler elde edilirken, bu taneler arasında içerisinde önemli miktarda mangan kalmış olan, Si ve Al'un zengin olduğu bölgeler oluşmuştur.
3. 1100°C 'de argon atmosferi altında bir redükleyici kullanılarak yapılan deneylerde, redükleme süresi ve cevher tane boyutundaki değişimlerin ayrışma derecesine etkisi olmamıştır.
4. TG-DTA cihazında yapılan çalışmalarda kullanılan numune miktarının miligram ölçüsünde olması nedeniyle cevher-redükleyici homojenliğinin istenilen ölçülerde sağlanmasındaki zorluk ve cihazın dış etkenlere karşı aşırı hassasiyeti sonuçlar üzerinde etkili olmuştur. Bazı numunelerde arzu edildiği gibi %80'in üzerinde bir redüksiyon derecesi elde edilmiştir. Deneysel parametrelerindeki değişikliklerin redüksiyon yüzdesine olan etkilerinde kesin bir fikir yürütülememekle birlikte sıcaklığın artması ve tane boyutunun küçülmesi ile redüksiyon derecesinde nispeten artma gözlenmiştir.
5. 1100°C ile 1350°C sıcaklıkları arasında yapılan çalışmalar sonucu laboratuvar şartlarında standart tipte (yüksek karbonlu) ferromangan elde edilmiştir.
6. Redüksiyonun iki basamakta gerçekleştiği bulunmuştur. Birinci basamakta mangan ve demire ait yüksek dereceli oksitler MnO ve FeO 'ya hızlı bir şekilde ayrılmıştır. İkinci basamakta MnO ve FeO , demir ve mangana ait karışık karbürlere daha yavaş bir biçimde redüklenmiştir.
7. Metalleşme demirin rasgele çekirdeklenmesi ile başlamıştır. Demir çekirdekleri hemen sonra partikül içerisinde MnO taneleri etrafında karbürlendi. Bunlar boyutca büyüyerek mangan içerisinde zenginleşti ve oksit tanelerini kapladı.

KAYNAKLAR

1. Akdoğan, G., and Eric, R.H., 1993, Solid State Carbothermic Reduction of Manganese Ores, Int. J. of Materials and Product Technology, Vol:8, No.1, pp. 29-42
2. Akdoğan, G. and Eric, R.H., 1994, "Carbothermic Reduction Behaviour of Wessel Manganese Ores", Minerals Engineering, Vol : 7, Nos : 5/6, pp. 633-645
3. Akdoğan, G., and Eric, R.H., 1995, "Kinetics of the Solid-State Carbothermic Reduction of Wessel Manganese Ores", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol: 26, pp. 13-24
4. Alekseev, E.M., Elyutin, V.P., Levin, B.E. and Pavlov, Yu. A., 1968, Ferroalaşımların İstihsalı Elektrometalurji, Çev: Tulgar, E., sf. 104-105, İ.T.Ü. yayınları
5. Ana Britannica Genel Kültür Ansiklopedisi, 1989, Cilt 15: 279
6. Annual Book of ASTM Standarts, 1993, Standart Specification for Ferromanganese, Vol: 01.02, Sec. 1, p.p.59-61
7. ASM Handbook, 1970, Alloy Phase Diagrams, Vol:3
8. Atçakan, C., 1978, Yüksek Manganezli Östenitik Cevherlerin Özellikleri ve Geliştirilmesi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak.
9. Ateşok, G., 1979, Trakya-Binkılıç Yöresi Düşük Tenörlü Manganez Cevherlerinin Zenginleştirilmesi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi
10. Bilgen, N., 1990, "Denizli-Tavas Mangan Cevherinin Laboratuvar Çapta Teknolojik Değerlendirilmesi", 6. Metalurji Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, Ankara, sf. 127-143
11. Büyük Larousse Sözlük ve Ansiklopedisi, 1986, Cilt 15: 7754-7755
12. Cengizler, H., 1993, Thermodynamic Activity of MnO in Manganese Slags and Slag-Metal Equilibria, Johannesburg
13. Channon, W.P. and See, J.B., 1977, "The Reduction of Fluxed and Non-Fluxed Manganese Ores by Ferromanganese Silicide", Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 151-162

- 14.Dennis, W.H., 1974, Demirden Gayri Metaller Metalurjisi, Çev: Tulgar, E., sf. 104-175, İ.T.Ü. Yayınları
- 15.Devlet Planlama Teşkilatı, Mayıs 1977, Demir Dışı Metaller, 4.Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, sf. 440-442
- 16.Ding, W., and Olsen, S.E., 1996, "Reaction Equilibria in the Production of Manganese Ferroalloys", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol : 27 B, pp.5-17
- 17.Doerr, H., Hoster, T., Neuschuetz, D., Radke, D., Janssen, W., and Ulrich, K., 1986, "Process for the Production of Ferromanganese", U.S. Patent Nr : 4,576,638, Germany
- 18.Emeksiz, F. ve Sevinç, N., 1993, "Denizli-Tavas Manganez Cevherlerinden Yüksek Karbonlu Ferromanganez Eldesi", 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, Ankara, sf. 311-322
- 19.Eric, R.H., Hejja, A.A. and Stange, W., 1991, "Liquidus Temperature and Electrical Conductivities of Synthetic Ferromanganese Slags", Minerals Engineering, Vol : 4, No 12, pp.1315-1332
- 20.Eric, R.H.,and Burucu, E., 1992, "The Mechanism and Kinetics of the Carbothermic Reduction of Mamatwan Ore Fines", Minerals Engineering, Vol: 5, No : 7, pp. 795-815
- 21.Grimsley, W.D., 1977, "The Mechanism and Rate of Reduction of Mamatwan Manganese Ore Fines by Carbon", National Institute for Metallurgy, Report No : 1913, South Africa
- 22.Hubret, G., 1975, Deep-Sea Manganese Nodules: A Review of the Literature, Minerals Sci. Eng., Vol:7 p.p. 71-80
- 23.İmer, T., Kalfaoğlu, F., Sevinç, N. ve Geveci, A., 1997, "Denizli-Tavas Manganez Cevherinden Ergitme Yöntemiyle Yüksek Karbonlu Ferromanganez Elde Edilmesi", 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Cilt 1, sf. 23-28
- 24.İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Anabilim Dalı, 1996, "Denizli-Tavas Ulukent Yöresi Manganez Cevherinin Zenginleştirilmesi Olanaklarının Araştırılması ve Ferromanganez Üretimi", Nihai Rapor

- 25.Kamei, Y., Miyazak, T. and Yamaoka, H., 1993, "Production Test of High Carbon Ferromanganese Using a Shaft Furnace with Coke Packed-Bed Injected with Highly Oxygen Enriched Air and a Large Quantity of Pulverized Coal", *Isij International*, Vol:33, pp.259-266
- 26.Koursaris, A. and See, J.B., 1980, "The Resistivity of Mixtures of Mamatwan Manganese Ore and Reducing Agents", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 229-238
- 27.Küçükkaragöz, C. S., 1995, *Ferroalaşımlar Üretimi II, Ders Notları*, Y.T.Ü.
- 28.Küçükkaragöz, C.S., Marşoğlu, M., Kuşkonmaz, N. and Yoruç, B., 1996, "Identification of the Phases Formed During Thermal Decomposition of Manganese Ore, Yıldız Technical University, Department of Metallurgy, Turkey
- 29.M.T.A. Genel Müdürlüğü, 1965, "Türkiye Manganez Yatakları", No: 120, Ankara
- 30.M.T.A. Genel Müdürlüğü, 1987, "Dünya'da ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler", Bölüm 12: Manganez, No: 197, Ankara
- 31.M.T.A. Genel Müdürlüğü, 1989, *Türkiye'nin Bilinen Maden ve Mineral Kaynakları*, No: 185
- 32.M.T.A. Genel Müdürlüğü, Ocak-Nisan 1995, *Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*, Sayı 1-2
- 33.McRae, L.B., 1981, "The Prereduction of Mamatwan Type Ores", *National Institute for Metallurgy, Report No : 2020, South Africa*
- 34.Nagoya, Y., Murai, K., Amano, H. and Soga, Y., 1981, "Direct Method for Production of High-Grade High Purity Ferromanganese", U.S. Patent Nr:4,282,032, Tokyo
- 35.Newton, J., 1959, *Extractive Metallurgy*, pg. 22
- 36.Özcan, E., 1996, *Manganez, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak.*
- 37.Rankin, W.J., and See, J.B., 1978, "The Slag-Metal Equilibrium and the Activities of Slag and Metal Components in the Production of High-Carbon Ferromanganese", *National Institute for Metallurgy, Report No : 1959, South Africa*

- 38.SA Manganese Amcor (Samancor) Limited, 1988, Manganese and Samancor, Johannesburg
- 39.Schumacher, F.I., 1963, Çev: Göksu, E., Maden Yatakları Bilgisinin Esasları, İ.T.Ü. Yayınları
- 40.Suzuki, S., 1994, "Preferential Sputtering and Surface Segregation of Mn in Fe-Mn Alloys", Materials Transactions JIM, Vol : 35, pp. 192-195
- 41.Yılman, C., 1994, Manganez Cevherinin Redüksiyon Basamakları ve Ferromanganez Üretimi, Y.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 1 Ekim 1969

Doğum Yeri : Çorum

Eğitim : 1985-1988 Çorum Atatürk Lisesi

1988-1993 Yıldız Teknik Üniversitesi

1993 yılından itibaren Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji Müh. Anabilim Dalında kayıtlı