

MEKANİK AKTİVE EDİLMİŞ KARBONATLI MANGAN CEVHERİNİN SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ

Kenan YILDIZ

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği,
Esentepe Kampüsü, 54187, Sakarya
E-posta: kenyl@sakarya.edu.tr

ÖZET

Mekanik aktive edilmiş Denizli – Tavas bölgesi mangan cevherinin asidik liçi incelenmiştir. Cevher bir gezegensel değirmende aktive edilmiş ve mangan yapısındaki amorflaşma X-ışınları difraksiyonu ile analiz edilmiştir. Cevherin asidik liçindeki parametreler öğütme süresi, asit konsantrasyonu ve zamandır. Bütün deneyler 25°C de ve katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi mangan cevherinin yapısında amorflaşmaya ve yapısal düzensizliğe neden olmuş ve manganın asidik ortamdaki çözünürlüğünü hızlandırmıştır.

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

SULFURIC ACID LEACHING OF MECHANICALLY ACTIVATED MANGANESE CARBONATE ORE

ABSTRACT

Acidic leaching of mechanically activated manganese ore from Denizli – Tavas was investigated. The ore was activated mechanically in a planetary mill and the amorphisation in manganese structure was analyzed with X-ray diffraction. The parameters in acidic leaching of the ore were milling time, acid concentration and time. All experiments were performed at 25°C with solid to liquid ratio: 1/10. The activation procedure led to amorphization and structural disordering in manganese ore and accelerated the dissolution of manganese in acidic media.

Keywords: acidic leaching, manganese carbonate ore, mechanical activation

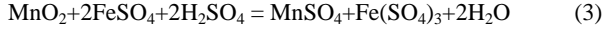
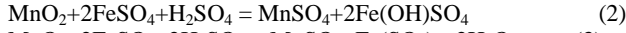
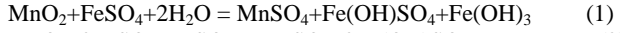
I. GİRİŞ

Karbonatlı mangan cevheri doğal formunda çok az ticari ilgiye sahiptir. Genellikle işleme tabi tutulup metalik hale ya da elektrolitik mangan dioksit veya kimyasal olarak üretilen mangan dioksit gibi diğer mangan bileşiklerine haline dönüştürülür. Elektrolitik mangan dioksit üretimi için en çok önerilen yöntem cevherin sülfürik asitle liç işlemidir. Bazı durumlarda karbonatlı mangan cevherinin ön kalsinasyonu yapılarak oksitli hale dönüştürülmesi, bununla beraber Fe²⁺ nin daha az çözünürlüğe sahip olan Fe³⁺ haline okside edilmesi önerilmektedir [1].

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Esentepe Kampüsü, 54187, Sakarya
E-posta: kenyl@sakarya.edu.tr

Mangan cevherinin asidik ferrosülfat veya asidik tuz çözeltileriyle işlenmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Düşük mertebeli mangan cevherinin zayıf FeSO₄-H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ çözeltilisiyle liç edilerek mangan kazanılması üzerine USBM (U.S. Bureau of Mines) yeni bir proses geliştirmiştir [2]. Das ve arkadaşlarının [3] yaptığı çalışmada düşük mertebeli mangan cevherindeki mangan oksidin ferrosülfatla reaksiyonunun üç yolla olduğu

belirtilmiştir. Bunlardan ilki (reaksiyon 1) nötral ferro sülfat çözeltisi ile reaksiyonu, ikincisi (reaksiyon 2) ferrosülfat çözeltisi ve az miktarda asitle olan reaksiyonu ve üçüncüsü (reaksiyon 3) ferrosülfat ve bol miktarda asitle olanıdır. Bu yolla manganın %90 dan daha fazlası çözülmüştür.



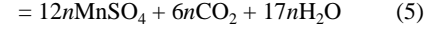
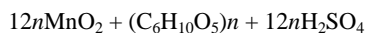
Bununla birlikte mangan cevherinin SO₂ ve sülfür tuzlarıyla redükleyici liçi, organik redükthanlarla (glükoz, sukroz, laktöz, gliserin, oksalik asit, sitrik asit vd.) liç işlemi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Karbohidrat redükthanlar maliyet açısından verimli ve toksik özelliği olmayanlardır. Genel reaksiyon, reaksiyon 4 ile verilmiştir [2].



Mangan cevherlerinden mangan kazanımında hidroklorik asit liçi, sülfürik asitle liç işleminde hidrojen peroksit (H₂O₂) ilavesi çalışılmıştır. Verilen liç işlemlerine ilave olarak, bio-redüktif liç yöntemi ve elektro-redüktif liç işlemi gibi yöntemler de bulunmaktadır [2].

Haifeng Su ve arkadaşları [4], düşük mertebeli mangan cevherini sülfürik asitle liç etmişler ve redükleyici olarak ta şeker kamışından elde edilen melası kullanmışlardır. Melas, şeker üretiminde ortaya çıkan bir ara üründür. Mangan cevherinin sülfürik asitle liç işleminde redükleyici olarak kullanılan melas konsantrasyonunun arttıkça mangan liç verimi de artmıştır. Sülfürik asitte çözünmesi zor olan mangan cevherinin, melas gibi bir redükleyici ilavesiyle çözüldüğü, liç sıcaklığının ve asit konsantrasyonunun manganın çözünmesinde en önemli faktörler olduğu ileri sürülmüştür.

Bir başka sülfürik asitle liç çalışmasında Bafghi ve arkadaşları [5], demir ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Belirli bir asit konsantrasyonunda demir ilavesinin artması ile manganın çözünme veriminin arttığı, ilk 5 – 10 dakika içinde yüksek oranda çözünürlüğün gerçekleştiği, daha uzun liç işlemlerinde verimin çok daha fazla artmadığı ifade edilmiştir. Hariprasad ve arkadaşları [6] mangan cevherinin sülfürik asitle liç işleminde redükleyici katkı olarak testere talaşı [(C₆H₁₀O₅)_n] kullanmışlardır. Cevherdeki mangan oksidin testere talaşıyla reaksiyonu, reaksiyon 5’de verilmiştir. (C₆H₁₀O₅)_n, testere talaşının selülozik kısmıdır. Pülp yoğunluğunun artması ile mangan çözünürlüğü azalmış, artan asit konsantrasyonu ile mangan çözünürlüğü önemli derecede arttırmıştır.



Minerallerin mekanik aktivasyonu, yapısal düzensizlikler sağlayarak reaksiyon kinetiği üzerinde pozitif etkiler yapmaktadır. Yüksek enerjili öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyon, normalde daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonların oda sıcaklığında bile gerçekleşmesini sağlayabilmektedir [7-9].

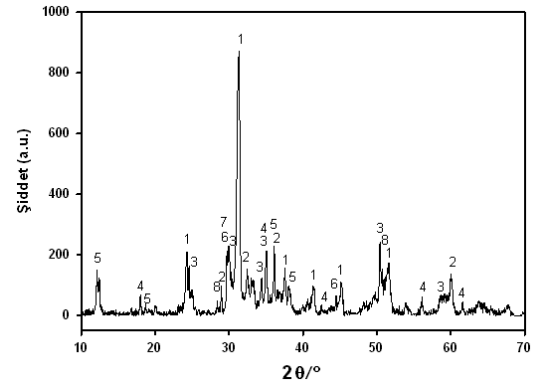
Bu çalışmada, Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin oda sıcaklığında sülfürik asitle liç işleminde, mekanik aktivasyon süresi, liç süresi ve asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Asidik liç deneylerinde kullanılan karbonatlı mangan cevheri Denizli – Tavas bölgesi mangan cevheri olup Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş.’den temin edilmiştir. Cevher öğütme işlemleri sonrasında 100 µm elek altına indirilmiştir. Cevherin elemental analizi XRF cihazı (Spekro X-Lab) ile Kütahya Güral Porselen fabrikasında gerçekleştirilmiş ve % 42,45 Mn içerdiği, bunun yanı sıra % 5,87 Si, % 4,35 Ca, % 2,56 Fe, % 0,96 Mg ve % 0,83 Al içerdiği tespit edilmiştir.

Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin X-ışınları difraksiyon analizi Şekil 1’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere cevherin ana yapısını mangan karbonat (rhodocrosite, MnCO₃) oluşturmaktadır. Bunun yanısıra mangan farklı oksitli ve kompleks oksitli formlarda da bulunmaktadır.



Şekil 1. Karbonatlı mangan cevherinin X-ışınları difraksiyon analizi
(1-MnCO₃, 2-Mn₃O₄, 3-Mn₂SiO₄, 4-MnFe₂O₄, 5-Mg₃Si₂O₅(OH)₄,
6-SiO₂, 7-CaAl₂O₄, 8-Mn₄SiO₇)

2.2. Deneysel Metot

Karbonatlı mangan cevherinin mekanik aktivasyonu bir gezegensel değirmende (Planetary Mono Mill Pulverisette 6) gerçekleştirilmiş, aktivasyon süreleri 0, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika alınmıştır. Aktivasyon işleminde bilya/cevher oranı 20 olarak alınmıştır. Öğütme tungsten karbür kaptı (250 ml), 10 mm çaplı tungsten karbür bilyalar kullanılarak kuru ortamda ve 600 devir/dakika hızda gerçekleştirilmiştir. X-ışınları difraksiyon analizi ise Rigaku Ultima X-ray diffractometer marka cihazla ve Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Mekanik aktive edilmiş mangan karbonattaki amorflaşma derecesi (A), Denklem (6) kullanılarak hesaplanmıştır [7,10].

$$A = \left(1 - \frac{B_0 \cdot I_x}{B_x \cdot I_0} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Burada I_0 aktive edilmemiş mangan karbonat için difraksiyon pikinin alanı, B_0 aktive edilmemiş mangan karbonat için difraksiyon pikinin background değeridir. I_x ve B_x ise mekanik aktive edilmiş mangan karbonat için aynı değerlerdir.

Liç işlemleri ise manyetik karıştırıcı üzerinde, 600 ml'lik cam kaplarda, katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde ortam sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda asit konsantrasyonu (0.5M, 1M ve 2M H₂SO₄ çözeltisi) ve liç süresi (10, 20, 30, 60, 90 ve 120 dakika) liç parametreleri olarak seçilmiştir.

Liç işlemi sonrasında katı/sıvı ayrımı yapılmış ve cevherdeki tüm mangan bileşiklerinden çözeltiliye geçen mangan miktarı yaş analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Yaş analiz işleminde analiz edilecek çözeltiliye hidroksilamin hidroklorür ilave edilerek Mn(II) nin yükseltgenmesi önlenir. 10 ml tampon çözeltisi (1 molar NH₃ ile 1 molar NH₄Cl çözeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla hazırlanır) katılarak istenilen pH temin edilir. 3-5 damla indikatör (Pyrocatechol Violett indikatörü) çözeltisi ilavesinden sonra derhal 0.1 M titripleks-III çözeltisi ile titre edilir. Renk değişimi yeşilimsi-maviden kırmızımsı-mora doğrudur. 1 ml 0.1 M Titripleks-III çözeltisi, 5,493 mg Mn miktarına tekabül etmektedir[11].

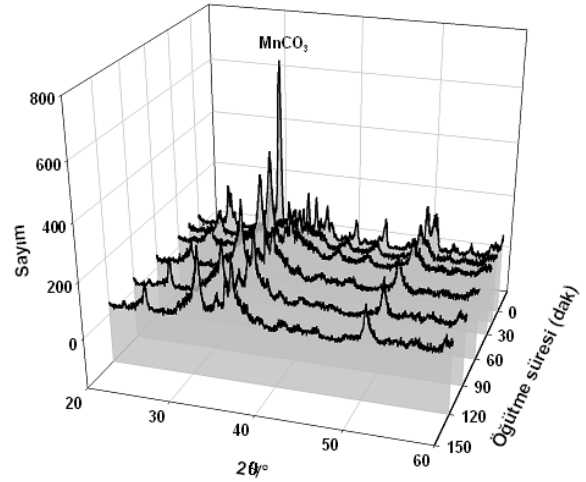
III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Mekanik aktivasyonun mangan yapısına etkisi

Şekil 2'de farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş mangan cevherinin X-ışını difraksiyon analizleri verilmiştir. Şekil 2'deki en büyük pik MnCO₃ piki olup mekanik aktivasyon süresi arttıkça difraksiyon pikinin kısaldığı görülmektedir. Bu durum, mangan karbonat yapısında kısmi amorflaşmayı ve yapısal düzensizlik oluşmasını göstermektedir. Mekanik

aktivasyonun mineral yapılarında amorflaşmaya neden olduğu literatürde [7,10,12] ifade edilmiştir. Tromans ve Meech [12,13], mekanik aktivasyonun yapıda dislokasyonların artmasına, bunun da gerilim alanlarının oluşmasına ve latiste bozulmalara neden olduğunu ifade etmişlerdir. X-ışınları difraksiyon piklerinde küçülme gösteren bu yapıların yarı kararlı amorf fazlar olarak kabul edilebileceğini belirtmişlerdir.

Denklem (6) kullanılarak X-ışını difraksiyon analizi verilerinden hesaplanmış olan mangan karbonatta mekanik aktivasyon süresine bağlı amorflaşma eğilimi Şekil 3'de verilmiştir. 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda mangan karbonat yapısında yaklaşık %49.3'lük amorflaşma eğilimi, 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise yaklaşık %64.4'lük bir amorflaşma eğilimi tespit edilmiştir. 120 dakika sonunda ise bu değer yaklaşık olarak %65.3 olarak gerçekleşmiştir. Bu yapısal bozulmalar, mangan karbonatın reaksiyona girme eğilimini arttıracakı söylenebilir.

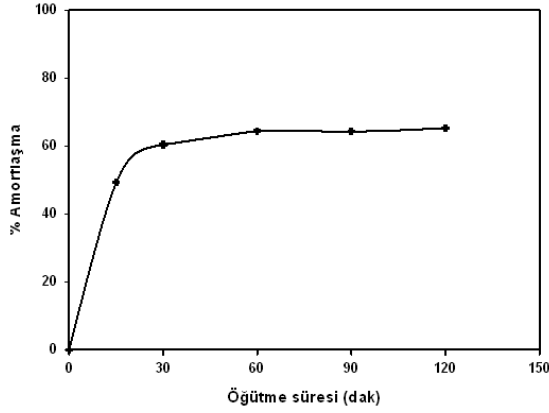


Şekil 2. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş mangan cevherinin X-ışını difraksiyon analizi

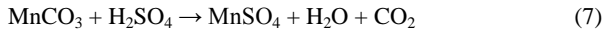
3.2. Asidik liç işlemi

Aktive edilmemiş ve 30 dakika mekanik aktive edilmiş karbonatlı mangan cevherinin farklı asit konsantrasyonlarında ve farklı sürelerde asidik liçle mangan çözünürlüğü Şekil 4'de verilmiştir.

Karbonatlı mangan cevherinin sülfürik asitle doğrudan liç işleminde gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyonla elde edilen mangan sülfattan elektroliz yoluyla metalik mangan elde edilebilir [1].



Şekil 3. Mangan karbonatının amorflaşma eğilimi üzerine öğütme süresinin etkisi

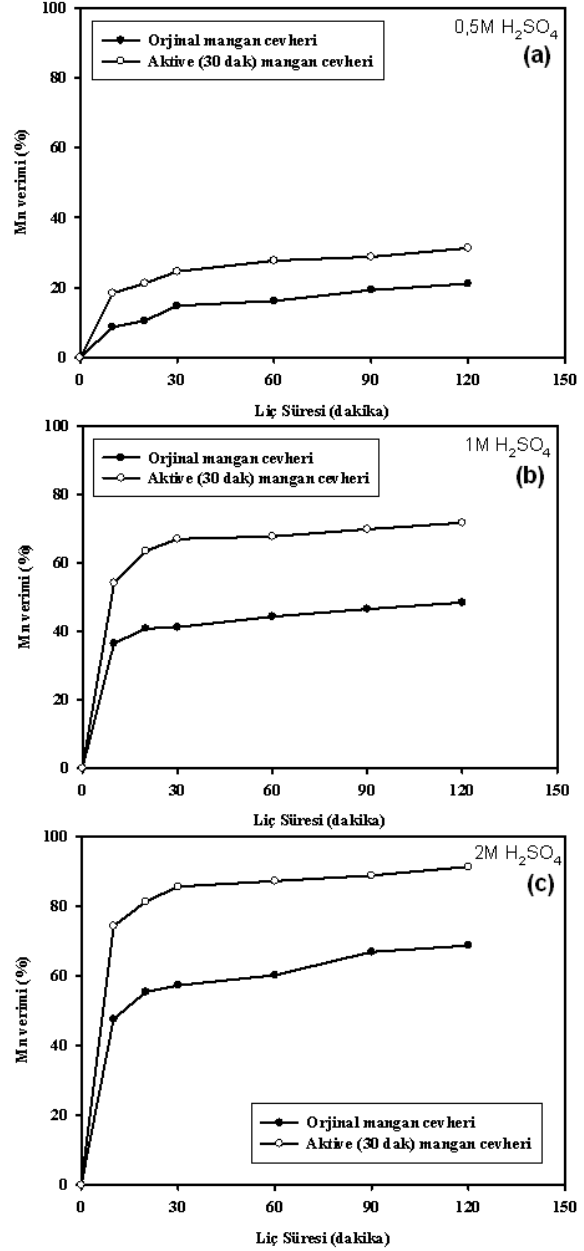


Şekil 4(a)'da 0.5M H₂SO₄ çözeltisiyle liç işleminde liç süresi ve aktivasyon süresinin mangan verimine etkisi verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, 0.5M H₂SO₄ çözeltisiyle mangan cevherinin liç işlemi sonucu maksimum mangan kazanımı, aktive edilmemiş cevherde yaklaşık %21, aktive edilmiş cevherde ise yaklaşık %32 olarak gerçekleşmiştir. Manganın çözünmesi genel olarak ilk 30 dakika içinde gerçekleşmiş, daha uzun süreli liç işleminde verimler çok fazla artmamıştır. Asit konsantrasyonu 0.5 molardan 1 molara artırıldığında (Şekil 4(b)), mangan verimlerinde dikkate değer artışlar gözlenmiştir. Burada da ilk 30 dakika içerisinde hızlı çözünme gerçekleşmiş, daha uzun liç sürelerinde ise çözünme verimleri çok az artmıştır. Aktive edilmemiş mangan cevherinden maksimum %48'lik mangan verimi sağlanırken, bu değer aktive edilmiş cevherde yaklaşık %72'lere çıkmıştır.

Şekil 4(c)'de ise asit konsantrasyonu 2M alınarak yapılan deneysel sonuçlar verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi asit konsantrasyonu 2M değeri alındığında, orijinal mangan cevherinden manganın kazanımı ilk 30 dakikada %60'a yakın olmaktadır. Mekanik aktive edilmiş cevherden mangan verimi ise ilk 10 dakikada yaklaşık %74'lerde olup liç süresi arttıkça %90'lara kadar çıkmaktadır.

Demir [14] tarafından yapılan yüksek lisans tezinde, aynı bölgenin (Denizli-Tavas) mangan cevheri sülfürik asitle liç edilmiş, 20°C liç sıcaklığında ve 1M sülfürik asit konsantrasyonu kullanıldığında liç süresine bağlı olarak %

60 – 73 aralığında verimler elde edilmiştir. Asit



Şekil 4. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş (30 dak) mangan cevherinden asidik liçe mangan çözünürlüğüne liç süresinin ve aktivasyon süresinin etkisi (a- 0.5M H₂SO₄, b- 1M H₂SO₄ ve c- 2M H₂SO₄ çözeltisi)

konsantrasyonu arttıkça liç verimleri çok az artmış, liç süresi yüksek molar konsantrasyonlu çözeltilerde daha etkin olmuştur. Örnek olarak 2M H₂SO₄ çözeltisinde 180 dak liç işlemi sonrası %99'a varan verim elde edilmiştir. Buna karşılık Yılmaz [15] tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında 3M H₂SO₄ çözeltisiyle 60°C liç sıcaklığında

yapılan liç çalışmalarında, 120 dakikalık liç süresi sonunda bile %76'lık mangan verimi elde edilmiştir. 0,5M H₂SO₄ çözeltisiyle 30°C deki liç işlemleri sonrası %23, 60°C deki liç işlemleri sonrası %36'lık mangan verimi elde edilmiştir. Bu çalışmada asit konsantrasyonu 3M olduğunda bile ulaşılabilen en yüksek mangan verimi yaklaşık %77 olmuştur.

Bu çalışmada ise asit konsantrasyonunun mangan verimi üzerinde oldukça etkili olduğu, manganın liç işleminde ilk dakikalarda yüksek oranda çözünürlüğün gerçekleştiği ve liç süresinin artmasıyla az miktarda arttığı gözlenmiştir. Mekanik aktivasyon işleminin de etkisi incelenmiş ve cevherde sağlanan yapısal bozunmaların, manganın çözünme olayını önemli miktarlarda arttırdığı tespit edilmiştir.

IV.SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Karbonatlı mangan cevheri farklı sürelerde (15, 30, 60, 90, 120 dak) mekanik aktive edildiğinde yapıdaki amorflaşma derecesi %50-65 aralığında olmuştur.
- Mangan cevherinin asidik ortamda çözünürlüğüne asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve asit konsantrasyonu arttıkça mangan veriminin arttığı tespit edilmiştir.
- Liç süresinin incelenmesinde, ilk 30 dakikalık sürelerde yoğun mangan çözümleri olduğu, daha uzun liç sürelerinde ise mangan veriminin artmadığı ya da çok az arttığı bulunmuştur.
- Cevherin mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmasıyla mangan çözünürlüğünün önemli miktarlarda arttığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- C.Arslan, F.Arslan, A.Demir, Sulfuric acid leaching of manganese carbonate ores and its kinetics, 10.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, Kongre Kitabı Cilt 1, 13-20, 24-28 Mayıs 2000.
- W.Zhang, C.Y.Cheng, Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of

electrolytic/chemical manganese dioxide, Hydrometallurgy, 89, 137 – 159, 2007.

[3] S.C.Das, P.K.Sahoo, P.K.Rao, Extraction of manganese from low grade manganese ores by ferrous sulfate leaching, Hydrometallurgy, 8(1), 35 – 47, 1982.

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

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

[6] D.Hariprasad, B.Dash, M.K.Ghosh, S.Anand, Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant, Minerals Engineering, 20, 1293 – 1295, 2007.

[7] P.Balaz, Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000.

[8] P.Balaz, Mechanical activation in hydrometallurgy, Int. J. Of Mineral Processing, 72, 341-354, 2003.

[9] K.Yıldız, A.Alp, Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, Metal Dünyası, 146, 119-121, 2005.

[10] P.Balaz, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Springer – Verlag, Berlin, 2008.

[11] H.Gülensoy, Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 2352, Kimya Fakültesi No 32, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul 1977.

[12] D.Tromans, J.A.Meech, Enhanced dissolution of minerals: Stored energy, amorphism and mechanical activation, Minerals Engineering, 14(11), 1359-1377, 2001.

[13] D.Tromans, J.A.Meech, Enhanced dissolution of minerals: Microtopography and mechanical activation, Minerals Engineering, 12(6), 609-625, 1999.

[14] A.Demir, Denizli–Tavas mangan cevherinin asidik liçi ve proses optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Ens., 1996.

[15] M.Yılmaz, Direct leaching of Denizli-Tavas manganese ore with sulphuric acid, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Ens., 1998.