

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANGAN CEVHERİNİN
ZENGİNLEŞTİRİLEBİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Tuğrul GÜL

**Temmuz, 2019
İZMİR**

**MANGAN CEVHERİNİN
ZENGİNLEŞTİRİLEBİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Programı**

Tuğrul GÜL

**Temmuz, 2019
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

TUĞRUL GÜL, tarafından **PROF. DR. EMİNE İLKNUR CÖCEN** yönetiminde hazırlanan **“MANGAN CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Emine İlknur CÖCEN

Yönetici

Prof. Dr. Salsuk STAMANOĞLU

Jüri Üyesi



Doc. Dr. Erkan GÜLER

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tezim boyunca öğrencileriyle bilgi birikimini paylaşan ve bana her konuda yardımcı olan danışman hocam Prof.Dr. Emine İlknur CÖCEN'E, bölüm laboratuvarları, cihaz ve ekipmanların kullanımını sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Bölüm Başkanlığı'na ve kimya laboratuvarına, çalışmam boyunca emek, deneyim ve bilgilerini benimle paylaşan değerli hocalarım Doç.Dr.Erkan GÜLER, Doç.Dr.Baran TUFAN, Arş.Gör.Dr.Vedat Taylan ENGİN ve Arş.Gör.Dr.Ebru TUFAN'a, değerli katkılarından dolayı Fatih TURAN'a, çalışmamda gereken malzemelerin sağlanması konusunda yardımcı olan Çaykur ve DEÜ Marangozhane ve çalışanlarına, beni bu günlere kadar getiren aileme ve son olarak sadece tez sürecim değil her zaman yanımda olan arkadaşım Cemre ERKMEN'e teşekkür ederim.

Tuğrul GÜL

MANGAN CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Sanayileşen ve gelişen tüm ülkelerin ekonomisini etkileyen en önemli faktörlerin başında madencilik faaliyetleri gelmektedir. Bu faaliyetlerin en temel amacı; sanayi ile ilgili alanların ihtiyaç duyduğu mineralleri bularak yüzeye çıkartmak ve insanların ihtiyaçlarını karşılamaktır. Bilindiği gibi yerüstünde veya yeraltında bulunan cevherlerden bazıları yüksek tenörlü olabilirken, düşük tenörlü cevherler de mevcuttur. Yüksek tenörlü cevherlerin, karmaşık olmayan yöntemler kullanarak çeşitli endüstri dallarına satılması mümkündür. Bununla birlikte, bazı rezervler bilinen endüstriyel tesis şartlarına uygun olmadığı için ekonomik olarak henüz işletilememektedir. Yakın veya uzak gelecekte eğer yüksek tenörlü olan cevherler azalır veya tükenir ve düşük tenörlü minerallere çeşitli sebepler ile ihtiyaç duyulur ise bu cevherlerin işletilmesi gerekecek ve bu minerallerin zenginleştirilmesi için de zenginleştirme tesislerine ihtiyaç duyulacaktır.

Ülkemizde mevcut mangan yataklarında yer alan mangan cevherlerinin Mn içeriği kabul edilebilir sınırlarda olmayıp, doğrudan kullanma olasılığı bulunmamaktadır. Türkiye’de bulunan mangan cevheri, genelde metalurjik mangan cevheri grubunda değerlendirilebilecek, Demirli-mangan (%10-35 Mn) cevherleri olup rezervlerin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Genel olarak mangan cevherinin en çok kullanıldığı sektör, % 90 - 95'e yaklaşan bir oranla demir - çelik endüstrisidir. Az bir kısmı kimya ve batarya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, mangan cevherlerinden, endüstride kullanılabilecek nitelikte mangan üretimi için konsantre elde etme koşullarının saptanması hedeflenerek mangan cevheri için fiziksel ve kimyasal ayırma yöntemleri araştırılmış ve uygun koşullar tespit edilerek raporlanmıştır.

Anahtar sözcükler: HGMS, liç, mangan, manyetik ayırma, multi gravite ayırıcı, sallantılı masa

INVESTIGATION ON BENEFICIATION OF MANGANESE ORE

ABSTRACT

The most important factors affecting the economy of all industrialized and developing countries are mining activities. The main purpose of these activities is to find the minerals needed by various industries and to meet the needs of the people. As it is known, some of the ores located above the ground or underground may be of high tenor, while low-grade ores are also available. High-grade ores can be sold to various industries using very simple methods. However, some reserves are not economically feasible since they are not suitable for the known industrial plant conditions. In the near or distant future, if the ores with high grade are reduced or depleted and low-grade minerals are needed for various reasons, these ores will need to be operated and enrichment plants will be needed to enrich these minerals.

The manganese ores present in the manganese deposits in our country are not within the acceptable limits of Mn content and there is no possibility to use them directly. The manganese ore found in Turkey is a ferro-manganese (10-35% Mn) ores which can be evaluated in the metallurgical manganese ore group in general and constitutes a large part of the reserves. In general, the most widely used sector of manganese ore is the iron and steel industry with a ratio approaching 90-95%. A few are used in the chemical and battery industries. In this study, it was aimed to determine the concentration conditions for manganese production. A number of physical and chemical separation techniques for manganese ore have been investigated in this study. The optimum conditions for the beneficiation of the manganese ore with respect to the carried-out laboratory studies was revealed and reported.

Keywords: HGMS, leach, manganese, magnetic separation, multi gravity separator, shaking table

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii

BÖLÜM BİR – GİRİŞ 1

BÖLÜM İKİ – MANGAN CEVHERİ HAKKINDA GENEL BİLGİ 9

2.1 Genel Bilgiler	9
2.2 Önemli Mangan Yatakları ve Oluşumları	11
2.2.1 Dünya’da Bulunan Mangan Yatakları	13
2.2.2 Türkiye’de Bulunan Mangan Yatakları	13
2.3 Mangan Rezervleri Hakkında Dünya ve Ülkemiz	14
2.3.1 Dünya’da Yer Alan Mangan Rezervleri	14
2.3.2 Türkiye’de Yer Alan Mangan Rezervleri	15
2.4 Mangan Konsantrelerinde Aranan Özellikler.....	16
2.5 Manganın Ekonomik Önemi	17
2.6 Manganın Kullanım Alanları	18

BÖLÜM ÜÇ – MANGAN CEVHERİNİ ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ..... 21

3.1 Zenginleştirme Yöntemlerinin Uygulanmasındaki Amaç.....	21
3.2 Uygulanan Yöntemler ile İlgili Teorik Bilgi.....	21
3.2.1 Zenginleştirme Öncesi Çalışmalar.....	21
3.2.1.1 XRD Analizi	21
3.2.2 Zenginleştirme Yöntemleri.....	22

3.2.2.1 Sallantılı Masa ile Zenginleştirme	22
3.2.2.2 Multi Gravite Ayırıcı (MGS) ile Zenginleştirme	25
3.2.2.3 Manyetik Zenginleştirme	27
3.2.2.4 Kimyasal Liç Yöntemi	29
3.2.2.4.1 Yığın Liç	33
3.2.2.4.2 Yığma Liç	35
3.2.2.4.3 Yerinde Liç	36
3.2.2.4.4 Tank Liç	38
3.2.2.5 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme	39
3.2.2.6 Jig Yöntemi ile Zenginleştirme	41
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1 Malzeme	43
4.1.1 Cevher Tanımlama	43
4.1.2 Numunenin Kimyasal Bileşimi	44
4.1.3 Tane Boyutu ve Fraksiyonel Metal Dağılımı	44
4.1.4 Redüktant Tanımlama	47
4.1.4.1 Talaşın Tanımlanması	47
4.1.4.2 Atık Çayın Tanımlanması	48
4.1.4.3 Melasın Tanımlanması	48
4.1.4.4 Mısır Koçanının Tanımlanması	49
4.2 Yöntem	50
4.2.1 Kimyasal Analiz Yöntemi	50
4.2.4.1 Çözündürme Yöntemi	50
4.2.4.2 Eritiş Yöntemi	51
4.2.2 X-Işını Difraksiyonu Analiz Yöntemi	52
4.3 Bulgular ve İrdeleme	53
4.3.1 Sallantılı Masa Zenginleştirme Çalışmaları	53
4.3.2 Multi Gravite Ayırıcı (MGS) Zenginleştirme Çalışmaları	55
4.3.3 Manyetik Zenginleştirme Çalışmaları	57
4.3.4 Kimyasal Liç Deneyleri	59

4.3.4.1 Redüktant Türünün Çözünme Verimlerine Etkisi	60
4.3.4.2 Redüktant Miktarının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi	62
4.3.4.2.1 Talaş Miktarının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi	62
4.3.4.2.2 Atık Çay Miktarının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi	63
4.3.4.3 H ₂ SO ₄ Derişiminin Miktarının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi.....	65
4.3.4.3.1 Talaş ile Yapılan Deneylerde Asit Derişiminin Mn - Fe Çözünmesine Etkisi	65
4.3.4.3.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Asit Derişiminin Mn-Fe Çözünmesine Etkisi.....	67
4.3.4.4 Sıcaklığın Mn-Fe Çözünmesine Etkisi	68
4.3.4.4.1 Talaş ile Yapılan Deneylerde Sıcaklığın Mn - Fe Çözünmesine Etkisi	68
4.3.4.4.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Sıcaklığın Mn-Fe Çözünmesine Etkisi.....	70
4.3.4.5 Karıştırma Hızının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi	71
4.3.4.5.1 Talaş ile Yapılan Deneylerde Karıştırma Hızının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi	71
4.3.4.5.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Karıştırma Hızının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi.....	73
4.3.4.6 Katı Oranının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi	74
4.3.4.6.1 Talaş ile Yapılan Deneylerde Katı Oranının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi	74
4.3.4.6.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Katı Oranının Mn-Fe Çözünmesine Etkisi.....	76
4.3.4.7 Talaş ve Atık Çayın Optimum Koşullardaki Mn – Fe Çözünmesinin Karşılaştırılması	77
4.3.5 Flotasyon Deneyleri	79

BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR..... 80

KAYNAKLAR 82

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Türkiye’de bulunan manganez yatakları.....	8
Şekil 3.1 Akan su tabakasında katı hareketi üzerindeki eşik etkisi.....	23
Şekil 3.2 Multi Gravite Ayırıcı	26
Şekil 3.3 Yığın liçi uygulaması.....	34
Şekil 3.4 Yığın liçinde cevherin sızdırmaz taban üzerine aktarımı ve elde edilen doymun çözeltinin toplandığı havuz	35
Şekil 3.5 Yığma liçinin şematik görüntüsü	36
Şekil 3.6 Yerinde liçin şematik görüntüsü- Enjeksiyon yöntemi.....	37
Şekil 3.7 Tesis çapında kullanılan liç tankları	39
Şekil 4.1 Tüvenan cevher	43
Şekil 4.2 Çalışma akım şeması.....	44
Şekil 4.3 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı’ na ait çeneli kırıcılar	45
Şekil 4.4 Besleme malı toplamalı elek altı ve toplamalı elek üstü grafiği	46
Şekil 4.5 Besleme malı ve kırılmış ürün tane boyut dağılımı grafiği	46
Şekil 4.6 Redüktant olarak kullanılan talaşın görüntüsü.....	47
Şekil 4.7 Redüktant olarak kullanılan atık çayın görüntüsü	48
Şekil 4.8 Redüktant olarak kullanılan melasın görüntüsü.....	49
Şekil 4.9 Redüktant olarak kullanılan mısır koçanının görüntüsü	49
Şekil 4.10 Perkin Elmer marka PinAAcle 500 model atomik absorpsiyon spektrometresi	52
Şekil 4.11 Besleme malı XRD diyagramı	52
Şekil 4.12 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı’ na ait Denver Wilfley Laboratuvar tipi sallantılı masa	54
Şekil 4.13 Sallantılı masa ile zenginleştirme deney sonuçları	54
Şekil 4.14 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı’ na ait Mozley Multi Gravite Ayırıcı.....	55
Şekil 4.15 MGS tambur dönüş hızı deney sonuçları.....	56
Şekil 4.16 MGS yıkama suyu deney sonuçları	56
Şekil 4.17 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme	

Laboratuvarı' na ait bantlı kuru manyetik ayırıcı	57
Şekil 4.18 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı' na ait Boxmag Rapid marka HGMS cihazı.....	58
Şekil 4.19 Kuru bantlı manyetik ayırma deney sonuçları	58
Şekil 4.20 HGMS zenginleştirme deney sonuçları	59
Şekil 4.21 Farklı redüktant türlerinin Mn liç verimine etkileri	61
Şekil 4.22 Farklı redüktant türlerinin Fe liç verimine etkileri	61
Şekil 4.23 Süreye ve talaş kullanım miktarına bağlı Mn verim grafiği	62
Şekil 4.24 Süreye ve talaş kullanım miktarına bağlı Fe verim grafiği.....	63
Şekil 4.25 Süreye ve atık çay kullanım miktarına bağlı Mn verim grafiği	64
Şekil 4.26 Süreye ve atık çay kullanım miktarına bağlı Fe verim grafiği	64
Şekil 4.27 Talaş için süreye ve asit derişimine bağlı Mn verim grafiği.....	66
Şekil 4.28 Talaş için süreye ve asit derişimine bağlı Fe verim grafiği	66
Şekil 4.29 Atık çay için süreye ve asit derişimine bağlı Mn verim grafiği.....	67
Şekil 4.30 Atık çay için süreye ve asit derişimine bağlı Fe verim grafiği	68
Şekil 4.31 Talaş için süreye ve sıcaklığa bağlı Mn verim grafiği.....	69
Şekil 4.32 Talaş için süreye ve sıcaklığa bağlı Fe verim grafiği	69
Şekil 4.33 Atık çay için süreye ve sıcaklığa bağlı Mn verim grafiği.....	70
Şekil 4.34 Atık çay için süreye ve sıcaklığa bağlı Fe verim grafiği	71
Şekil 4.35 Talaş için süreye ve karıştırma hızına bağlı Mn verim grafiği	72
Şekil 4.36 Talaş için süreye ve karıştırma hızına bağlı Fe verim grafiği.....	72
Şekil 4.37 Atık çay için süreye ve karıştırma hızına bağlı Mn verim grafiği	73
Şekil 4.38 Atık çay için süreye ve karıştırma hızına bağlı Fe verim grafiği.....	74
Şekil 4.39 Talaş için süreye ve katı oranına bağlı Mn verim grafiği	75
Şekil 4.40 Talaş için süreye ve katı oranına bağlı Fe verim grafiği.....	75
Şekil 4.41 Atık çay için süreye ve katı oranına bağlı Mn verim grafiği	76
Şekil 4.42 Atık çay için süreye ve katı oranına bağlı Fe verim grafiği.....	77
Şekil 4.43 Talaş ve atık çay için optimum koşullardaki Mn verim grafiği.....	78
Şekil 4.44 Talaş ve atık çay için optimum koşullardaki Fe verim grafiği	78
Şekil 4.45 Na- Oleat kullanım miktarına bağlı Mn verim - tenör grafiği	79
Şekil 4.46 Aero 801 kullanım miktarına bağlı Mn verim - tenör grafiği.....	79

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Önemli manganez mineralleri.....	10
Tablo 2.2 Dünya mangan rezervleri.....	14
Tablo 2.3 Türkiye mangan rezervleri.....	15
Tablo 3.1 Liç yöntemleri.....	33
Tablo 4.1 Besleme malı kimyasal analiz sonuçları.....	44
Tablo 4.2– 4,76 mm besleme malı tane boyutu ve fraksiyonel Mn dağılımı.....	45
Tablo 4.3 Redüktantların kimyasal bileşimi	47
Tablo 4.4 Melasın kimyasal bileşimi	48
Tablo 4.5 Redüktant seçim ve miktarı için sabit parametreler.....	60
Tablo 4.6 Asit derişim deneyi için sabit parametreler	65
Tablo 4.7 Sıcaklık deneyi için sabit parametreler.....	68
Tablo 4.8 Karıştırma hızı deneyi için sabit parametreler.....	71
Tablo 4.9 Katı oranı deneyi için sabit parametreler.....	74
Tablo 4.10 Talaş ve atık çayın yüksek Mn kazanımı için elde edilen optimum koşullar.....	77

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Ekonomik nitelikteki manganez cevherleri, manganez oksitlerden oluşmaktadır. Bu manganez oksitlerden en önemlileri piroluzit ve psilomelandır. Bununla birlikte; endüstri için braunit $[(\text{MnSi})_2\text{O}_3]$ ve manganit $[\text{MnO}(\text{OH})]$ önemli bir hammaddedir.

Mangan (Mn) içeriği konusunda dünyada üzerinde yer alan manganez cevherlerindeki benzer durum, ülkemizde yer alan manganez oksit cevherleri içinde geçerlidir ve ortalama Mangan (Mn) içeriği % 35 civarında bulunmaktadır (% 50 - 55 MnO_2). Demir - Çelik endüstrisi kapsamında yüksek fırına gerekli durumlarda eklenen manganez cevheri ihtiyacı doğrudan bu tür cevherlerden karşılanabiliyor olmasına rağmen, diğer endüstri kolları için bu içerikte yer alan manganez cevherlerinin kullanılması imkansızdır. Günümüzde batarya ve kimya endüstrimizde beklenen içerikte bulunan Mn cevherlerinin % 80'lik paya sahip kısmı, ferromangan tüketiminin ise tümü yurt dışından getirilmesi ile karşılanmaktadır (Ateşok, 1977). Bununla beraber bütüne baktığımızda genel anlamda manganez cevherinin en çok kullanıldığı sektör demir ve çelik endüstrisidir. Diğer kalan kısım ise batarya ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır (Tschoepke, 1969). Metalürjik manganez cevheri için % 48-50 Mn, batarya sanayisinde % 78-85 MnO_2 , kimya sanayisinde ise % 74-84 MnO_2 içeriği istenmektedir (DPT,2001).

Günümüzde, demir mangan oranı endüstriye uygun olan cevherler iri boyutta direkt satış imkânı bulurken düşük tenörlü mangan cevherlerin değerlendirilmesi için çeşitli cevher hazırlama yöntemleri ile zenginleştirilmesi gerekmektedir. Düşük tenörlü cevherlerden piyasa şartlarına uygun mangan konsantreleri üretiminde, en çok tercih edilen yöntemler flotasyon ve liç olmakla beraber cevherin mineralojik yapısına bağlı olarak fiziksel ayırma yöntemleri ile de satılabilir tenörde konsantr elde etme çalışmaları mevcuttur (Gül ve diğer., 2019).

Literatürde mangan cevherinin zenginleştirilmesi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Ateşok (1977), Trakya-Binkılıç, Erzincan ve Uşak yörelerine ait oksitli

manganez cevherleri için flotasyon yöntemi uygulamış, %78 MnO_2 tenörlü konsantrenin elde edilebileceği ama bu bölge cevherinin flotasyon yöntemine uygun olmadığı sonucuna varmıştır. Furlani ve diğer. (2009), karbonhidrat kullanılarak bitmiş çinko alkali pillerden asit liçi uygulaması ile manganezin geri kazanılması konusu incelenmiş ve de Monosakkarin ve disakkarin kullanımı araştırılmıştır.

Özellikle son 25-30 yıl göz önüne alındığında düşük tenörlü manganez cevherlerini zenginleştirmek amacıyla flotasyon yöntemi, diğer zenginleştirme yöntemlere kıyasla verimliliğinin fazla olması nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir. Ceylan ve Bulut, 2016 yılında Siirt-Madenköy'den temin edilen temsili bakır örneği üzerinde flotasyon deneylerini yaparak araştırma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmadaki temel amaç, flotasyon deneyleri kapsamında % 20 bakır içeriğine sahip konsantrelerin elde edilmesine ek olarak, elde edilmiş olan bu konsantrelerin çinko içeriğini % 4 oranının altına düşürülmesidir. Bu amaç doğrultusunda flotasyon üzerinde, toplayıcının cinsi ve miktarı, öğütme boyutu, pH ve çeşitli bastırıcıların etkisi irdelenmiştir.

Cheng ve diğer. (2008), düşük tenörlü mangandioksit cevherleri, kavurma ve sülfirik asit liçi ile manganın geri kazanımını araştırmışlar ve indirgeyici olarak mısır sapını kullanılmışlardır. Çalışma kapsamında; kavurma sıcaklığı, liç sıcaklığı, kavurma süresi, mısır sapı oranı, cevher tane boyutu, sülfirik asit konsantrasyonu ve karışım hızı etkileri araştırılmıştır. 40 dk liç süresi içerisinde, 50 °C sıcaklıkta ve 400 dev/dk karıştırma hızı ve 80 dakika kavurma süresinde, 500 °C sıcaklıkta 3 mol/L sülfirik asit ile deneyler yapılmış ve deneyler sonucunda Mn kazanımı %90,2 ile gerçekleştirilmiştir.

El Hazek ve diğer. (2006), kriptomelan, kalkopanit, pirolisit ve krednerit minerallerinden oluşan, düşük tenörlü manganez cevherine (%8,52 Mn), H_2O_2 indirgeyicisi ile hidroklorik asit liçi uygulanarak manganın geri kazanımını araştırmışlardır. Optimum koşullarda; 0,4 M H_2O_2 ve 2 M HCl kullanılmış ve de 60-95 °C sıcaklık içerisinde 1/12 katı sıvı oranında deneyler yapılarak ve >%97 verim ile kazanım yapılmıştır. Hariprasad ve diğer. (2007), talaş tozunu (indirgeyici) kullanarak sülfirik asit liçi ile manganezin geri kazanımı incelemişlerdir. Optimum koşullar

olarak %10 pulp yoğunluğu ve %5 talaş tozu kullanılmış ve %98 verim ile manganez kazanımı elde edilmiştir. Michelis ve diğer. (2007), çinko karbon ve bitmiş alkalın pillerden çinko ve manganezin, sülfirik asit ve oksalik asit liçi uygulamasıyla geri kazanımını araştırmışlardır. Optimum koşullar 80 °C sıcaklık, %20 pulp yoğunluğu (katı oranı), 5 saat liç süresi, 1,8 M sülfirik asit konsantrasyonu, 59,4 g/L oksalik asit şeklinde belirlenmiş ve 2 seri olarak uygulanmıştır. Sonucunda %96 verimle Mn ve Zn kazanılmıştır.

Karakaya ve diğer. (2007) hidrometalurjik işlemler için, atık alkali ve çinko-karbon piller içerisinde çinko ve mangan kazanılmasını araştırmışlardır. Bu araştırmanın neticesinde; mangan oksitin çözünbilmesinde gerekli yüksek oksalik asit konsantrasyonunun çinko okzalit presipitasyonuna neden olduğu sonucuna varılmıştır. 80 °C’de, %20 pil tozu/sıvı oranında, 60 g/L oksalik asit ve 1,8 M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 3 saat süre uygulanan liç işlemi sonrasında, Mn %70, Zn ise %100 oranında solüsyona geçtiği gözlemlenmiştir. Liç yönteminin, çinko ve manganın geri kazanımında etkili ve kolay bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Kholmogorov ve diğer. (2000), sülfirik asit çözeltilerindeki oksitlenmiş manganez minerallerinden bir indirgeyici ile manganezin geri kazanımını araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda; Piritin, bu işlemde Mn (IV) vermek üzere indirgeyici olarak kullanılabildiği gözlenmiş ve 90 °C’ de en verimli manganez geri kazanım (% 98,5-98,6’ya kadar), konsantrasyonların ince öğütülmesinden (mekanik aktivasyon) sonra sağlandığının sonucuna varılmıştır.

Lasheen ve diğer. (2009), Mısır Sanayi Bölgesi içerisinde yer alan Um-Bogma’daki %37,5 Mn (Mangan) tenörüne sahip cevher içerisinde manganezin geri kazanılması için liç yöntemini kullanmışlar ve Liç deneyleri HNO₃ ve melas ile incelemişlerdir. Çalışma kapsamında; 2,7 M HNO₃, %20 melas, 95 °C ve 2 saat liç süresi optimum koşul olarak belirlenmiş ve çöktürme işlemi ile gang minerallerinin alınması sonrasında liç çözeltisi içerisinde mangandioksit (Mn₂O₃, Mn₃O₄) elde edilmiştir.

Zhang ve diğerlerinin 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada, nikel lateritlerinin atık suları içerisinde çeşitli yöntemler aracılığı ile manganez kazanımını araştırarak; solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, sülfat ile çöktürme hidroksit ile çöktürme ve oksidatif çöktürme yöntemlerini karşılaştırmışlardır. Çözeltilerden manganez kazanımı çalışmalarında, solvent ekstraksiyonu yönteminde maliyeti düşük ayırıcıların kullanılması nedeni ile, manganezin geri kazanılması ancak diğer değerli metallerin de kazanımı ile mümkün olmaktadır. Karbonat kullanılarak yapılan çöktürme yöntemindeki manganez kazanımı, hidrojen kullanılarak yapılan çöktürme yöntemine kıyasla daha seçicidir. Bu bilgilere ek olarak sülfat kullanılarak yapılan çöktürme ve iyon değişimi yöntemleri, saflığı bozan metallerden manganın kazanılması konusunda daha yararlı bir yöntemdir. Nikel lateritlerinin atık suları içerisinde manganez 1-5 g/L Mn olarak maliyeti ucuz bir biçimde kazanılması mümkündür. Zhang ve diğer. (2009), manganın geri kazanımı hidrometalurjik işlemler ile tipik nikel lateritleri için araştırmışlar ve hidroksit ile yapılan çöktürme işlemlerinde olumlu sonuç elde edememişlerdir. Karbonat kullanım ile az da olsa mangan kazanımı söz konusu olmuş olsa da, kalsiyum ve magnezyum da mangan ile kazanıldığı için bu yöntemden de uzaklaşmıştır. Hava ile oksidatif çöktürme yapılarak (Ph 6-7) olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Pereia ve diğer. (2014), sistematik karakterizasyonu yapılan kalsine hale gelmiş silika-karbonat mangan cevherine, aglomerasyon işlemi uygulandığında; Fe-Si-Mn alaşım sektöründeki yerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, 800°C' de, hava atmosferinde gerçekleştirilen kireç haline getirilmiş silikat-karbonat manganez cevherinin aglomerasyon sonrası Fe-Si-Mn alaşım endüstrisinde kullanım için uygun olduğu gözlemlenmiştir. Yoğunluğun artması, özgül yüzey alanının ve gözenekliliğin azalması ve bu cevherin zenginleştirilmesi (% 27,6-31,2 Mn), karbonat minerallerinin (rodokrosit ve dolomit) ve Hidratlı mineraller (kaolinit, muskovit ve antigorit) termal parçalanmasında CO₂ ve OH kaybıyla sağlandığı sonucuna varılmıştır.

Sayılgan ve diğer. (2009), Askorbik asit (AA), sitrik asit (CA) ve oksalik asit (OA) ile liç işlemleri denemişlerdir. Yapılan çalışmada çöktürücü olarak potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) denenmiştir. Manganın geri kazanımında etkili

olarak 90 °C sıcaklıkta pH 9-10'da sitrik asit (CA) ve askorbik asitin (AA) kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Su ve diğer. (2008), sülfirik asit ve melası indirgeyici amaçlı kullanarak düşük tenörlü mangan cevherlerinin içinden manganın geri kazanımını araştırmışlardır. Bu deneylerde sıcaklık ve liç süreleri baz alınmıştır. Optimum koşullar, 120 dakika liç süresinde 90 °C'de 60 g melas, 1,9 mol/L H₂SO₄ deneyler 0,147 mm'nin altında malzeme kullanılarak yapılmış ve Mn %97 verimle geri kazanılmıştır. Tian ve diğer. (2009), indirgeyici olarak mısır koçanını seçmişler ve sülfirik asit liçi uygulayarak düşük tenörlü mangandioksit cevherinden manganın geri kazanımını incelemişlerdir. Mısır koçanı miktarı, liç süresi, sülfirik asit konsantrasyonu ve malzeme miktarı değiştirilerek sonuçlar ayrı ayrı incelenmiştir. 75 µm boyutunda 10 g mangandioksit cevheri 3 g mısır koçanı kullanılmış, 1,9 mol/L sülfirik asit konsantrasyonunda 85 °C sıcaklıkta, 60 dakika liç süresi optimum koşullar olarak belirlenmiş ve mangan %92,8 verimle kazanılmıştır.

Malayoğlu (2010), tarafından Balıkesir bölgesine ait düşük tenörlü mangan cevherinin zenginleştirilmesinde farklı boyut aralıklarında jig ve sallantılı masanın başarısı araştırılmıştır. Nihai mangan konsantresi %47 Mn tenörü ve %64 konsantre verimiyle kazanılmıştır. İri boyutta gang minerallerinin elle ayıklama ile ayrılmasının selektiviteyi arttırabileceği önerilmiştir. Benzer bir çalışmada ise; düşük tenörlü bir mangan cevherinin iri boyutta jig ile, ince tane boyutunda ise sallantılı masa ile zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, %15 Mn tenörlü Jig konsantresi %25 Mn verimiyle kazanılmıştır. Sallantılı masada ise %27'lik Mn konsantresi %15 gibi düşük bir kazanım oranıyla elde edilmiş ve gravite ile zenginleştirilmenin düşük yoğunluktaki gang minerallerini uzaklaştırdığı, fakat Mn/Fe oranının yükseltilmesi için manyetik ayırmanın gerekli olduğu görülmüştür (Singh ve diğer., 2011; Gül ve diğer., 2019).

Manganez cevherlerinin manyetik özelliklerine göre zenginleştirilmesine ait çalışmalarda, Mn /Fe oranını arttırmak için ön redükleme işlemi uygulanmış ve ısıtma işlem sonucu elde edilen manyetit formundaki ürün manyetik ayırıcı ile

uzaklaştırılmaktadır. Kırma, ön redükleme, manyetik ayırma, peletleme ve sinterleme aşamalarından sonra ferromanganez üretimi için yüksek tenörlü manganez elde edilebilmektedir (Kivinen diğer., 2010). Manyetik ayırma öncesi ön hazırlık işlemlerinin Mn kazanımını arttırdığı görülmüştür. Singh diğer. (2017) ise oksalik asit ile liç işlemi sonrasında elde edilen ürüne kavurma işlemi uyguladıktan sonra, manyetik ayırmaya tabi tutmuş ve %19,3 Mn tenörlü besleme malından % 42,9 Mn tenörlü ürün elde edilmiştir. Wu ve diğer. (2015) tarafından yapılan çalışmada, düşük tenörlü (%10,39Mn) manganez cevherinden, satılabilir konsantre elde etmek için, kavurma sonrası yaş manyetik ayırmanın başarısını araştırmışlardır. % 10,39 tenörlü manganez cevherinden, yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma ile %22,75 tenörlü konsantre %89,88'lik bir verimle elde edilmiştir İnce tane boyutlarında düşük tenörlü ve silisli bir mangan cevherinin kazanımı gravite ve manyetik ayırma teknikleri ile araştırılmış, %26 Mn tenörlü cevher ile kuru bantlı bir manyetik ayırıcıda 1 Tesla manyetik alan şiddetinde yapılan çalışma sonucunda, %45Mn tenörlü konsantre %69 verimle elde edilmiştir (Mishra ve diğer., 2009; Gül ve diğer., 2019).

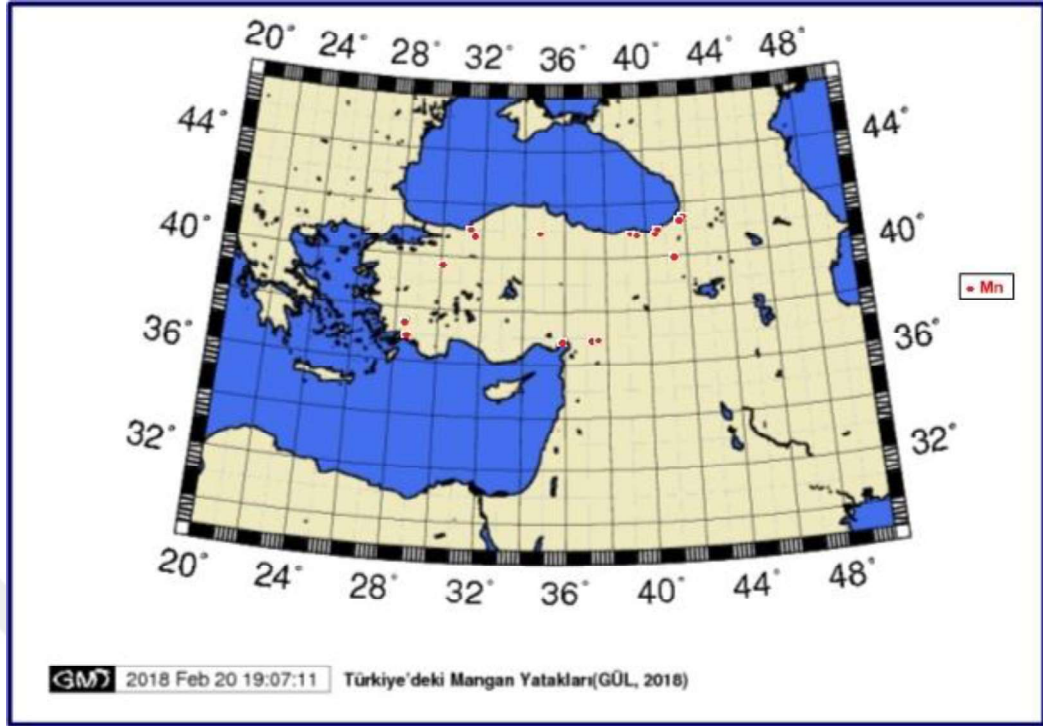
Sahoo, Naik ve Das yürüttükleri çalışma kapsamında sülfürik asit ortamında indirgeyici olarak oksalik asit kullanılarak düşük tenörlü Joda mangan cevherinin liçi üzerine araştırma yapmışlardır. Çalışma kapsamında % 24,7 Mn ve %28,4 Fe içeren cevher kullanılmıştır. Aynı zamanda çalışmalar, atmosfer basıncı ve yüksek sıcaklıkta yürütülmüştür. Deneyler 2⁴ tam faktöriyel tasarımına göre tasarlanmıştır ve verilerden mangan, demir ve alüminyum için regresyon eşitlikleri belirlenmiştir. Çalışmada, mangan ekstraksiyonu için en güçlü etkiyi oksalik asit konsantrasyonu sağlarken demir ekstraksiyonu için sıcaklık, alüminyum içinse zamanın en önemli etken olduğu bulunmuştur. 30,6 g/L oksalik asit ile 0,543 M sülfürik asit konsantrasyonunda 85 °C 105 dk'da -150+105 μ m cevherden % 98,4 Mn ve % 8,7 Fe ekstrakte edilmiştir (Dabbağ, 2014).

Momade ve Momade, 1999 yılında yapmış oldukları araştırma kapsamında MnO₂ cevherinin sıvı methanol-sülfürik asit ortamında indirgen özütlenmesi üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, düşük (30 ve 70 °C) ve yüksek (120

ve 170 °C) sıcaklıklarda değişik konsantrasyonlarda asitler kullanılmış (0,005- 0,30 M sülfürik asit) ve (0-50 hacimce metanol oranı) ve çalışmalar tamamlanmıştır.

Liç konusunda yapılan bir diğer alışma Dabbağ' ın 2014 yılında yapmış olduğu orum-Osmancık mangan cevheri üzerinde yapmış olduğu araştırmadır. Mangan cevherinin şeker pancarı kúspesiyle özütlenmesinde ekonomik koşullar göz önünde bulundurularak sıcaklığı minimize ederek en yüksek mangan verimini elde etmek için sıcaklığın 50 °C'de tutulduğu koşulda indirgeyici miktarının 0,025 g, özütleme süresinin 285 dk ve H₂SO₄ konsantrasyonunun 4 M'a çıkarıldığı durumda mangan veriminin % 74,6 olduğu bulunmuştur. Çevresel koşullar göz önünde bulundurularak H₂SO₄ konsantrasyonunun minimize edildiği durumda 2 M H₂SO₄ özeltisi kullanılarak sıcaklığın yaklaşık 65 °C olduğu, indirgeyici miktarının 0,075 g, özütleme süresinin 142 dk olduğu durumda yaklaşık % 68 verimle mangan elde edildiği gözlemlenmiştir.

Ülkemiz mangan cevheri yataklarının işletilmesi piyasa şartlarına bağlı olarak geri kalmış bir durumdadır. Günümüz mangan cevheri madenciliği daha çok özel şirketler tarafından yürütölmektedir. Ülkemizde bulunan maden yataklarının durumu şekil 1.1'de verilmiştir. Bu yatlardan endüstrinin gereksinimini karşılayabilecek nitelikte mangan cevheri ve konsantrelerinin üretimi ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır. Bu amaçla çalışmada, düşük tenörlü bir mangan cevherinden ön konsantre eldesi için fiziksel ve kimyasal ayırma yöntemlerinin başarısı araştırılmıştır (Göl ve diğer., 2019).



Şekil 1.1 Türkiye’de bulunan manganez yatakları (Gül ve diğer., 2019)

Bu tez kapsamında zenginleştirme amacıyla kullanılacak numune Erzurum’un Karayazı Çepi Bölgesi’nden getirilmiştir. Araştırmada, çalışmada kullanılacak ham maddenin yapısını belirleyebilmek için öncelikle karakterizasyon çalışması yapılmış ve zenginleştirilme yöntemi ve optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Manganez cevherinin serbestleşme derecesi ve içerdiği mineraller belirlendikten sonra, zenginleştirme işlemleri için numune hazırlanmıştır. Cevherin yapısına göre; fiziksel ayırma yöntemlerinden; boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme, manyetik ayırma ve yoğunluğa dayalı zenginleştirme yöntemleri (Jig, Sallantılı masa, Falcon, Knelson, Mgs) kullanılması hedeflenirken, kimyasal ayırma yöntemlerinden Liç yöntemi kullanılarak testlerin yapılması optimum koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM İKİ

MANGAN CEVHERİ HAKKINDA

GENEL BİLGİ

2.1 Genel Bilgiler

Periyodik cetvelin VII B grubunda yer alan bir geçiş elementi olan mangan elementinin (Mn) atom ağırlığı 54,94, atom numarası 25'dir. Bununla birlikte periyodik cetvelin VII B grubunda yer alan bir geçiş elementi olduğu da görülmektedir. Yeryüzünde ortalama olarak %0,1 oran ile bulunmakta olan mangan elementi, günümüz teknolojisi için vazgeçilmez hammaddeler arasında yer almaktadır. Özelliklerini aşağıdaki gibi sıralamakta mümkündür;

- Sert ve kırılğan olan mangan elementi toz haline getirilebilir,
- Gümüş parlaklığına sahiptir,
- Çözeltiler içinde, +2 ve +6 değerlikli tuzlar diğer tuzlara göre daha kararlı bir yapıdadır,
- Normal şartlara saf mangan dayanıklı bir yapıdadır,
- Başta demir elementi olmak üzere, bakır, silisyum, magnezyum, çinko, alüminyum, titan ile çeşitli özelliklerde alaşımlar yapmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar silikamangan (%65-70 Mn) ve ferromangan (%78 Mn) alaşımlarıdır,
- Bileşiklerinde +1, +2, +3, +4, +5, +6 ve +7 değerlikleri alabilmektedir. +2 değerliğin sahip oksidi oldukça baziktir ve zayıf asitlerde, mangan tuzlarını verecek bir biçimde çözünmektedir (Şimşek, 2011).

Mangan'ın Mn^{+2} , Mn^{+3} ve Mn^{+4} olmak üzere üç önemli iyonu bulunmaktadır. Bu önemli üç iyon arasında en yaygın Mn^{+2} iyonudur. Özellik ve dağılım bakımından yüzeysel ortam koşulları içerisinde Ca^{+2} iyonuna benzerlik gösterirken; derin ortam koşulları içerisinde ise Fe^{+2} iyonuna benzerlik göstermektedir (Krauskopf, 1979; Rose ve Burt, 1979).

Magma kristallenirken mangan, Fe^{+2} iyonu ile beraber mafik minerallerin yapısı içine girerek; biyolitlerin ve özellikle de amfibol grubu minerallerin yapısında zenginleşirler. İçinde bulunduğumuz doğanın içerisinde bileşiminde mangan bulunduran 300’den fazla mineralin var olduğu bilinmektedir. Bu minerallerden başlıcaları Tablo 2.1’ de verilmiştir.

“U. S. Bureau of Mines”nin ifadesine göre içerisinde en az % 35 mangan bulunduran cevherlere “mangan cevheri” adı verilmektedir. % 10-35 oranları arasında mangan bulunduran cevherlere “demirli mangan” ve % 5-10 oranları arasında mangan bulunduran cevherlere ise “manganezli demir cevheri” denilmektedir (Kuğuoğlu, 2015). Günümüz endüstrisinde % 2 alt sınır tenörüne sahip manganezli demir cevheri kullanılmaktadır (VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu). Kullanma alanlarına göre mangan cevherini 4 farklı grup içerisinde incelemek mümkündür. Bu grupları aşağıdaki başlıklar şeklinde ifade etmekteyiz:

- 1- Metalürjik mangan cevheri (% 48-50 oranında Mn)
- 2- Batarya sanayisi için mangan cevheri(% 78-85 oranında MnO_2)
- 3- Kimya sanayisi için mangan cevheri(% 74-84 oranında MnO_2)
- 4- Diğer amaçlar için kullanılması hedeflenen mangan cevheri.

Tablo 2.1 Önemli mangan mineralleri (DPT, 2001)

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	Mn%	Sertlik	Yoğunluk (ton/m ³)
Pirolusit	MnO_2	Çelik grisi-siyah	63,2	6-7	5
Ramsdellit	MnO_2	Koyu gri-siyah	63	3	4,7
Polianit	MnO_2	Siyah-çelik grisi	-	6-6,5	5
Manganit	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	Siyah-çelik grisi	62	4	4,3
Kriptomelan	KMn_8O_{16}	Siyah-çelik grisi	45-60	5-6	4,3
Psilomelan	$BaMn_8O_{18} \cdot 2H_2O$	Siyah-koyu gri	35-60	5-6	4,4-4,7
Hausmanit	Mn_3O_4	Kahverengi-siyah	72	4,8	4,7-5
Braunit	$3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$	Kahverengi-siyah	50-60	6-6,5	4,7-4,9
Bixbit	$(Mn,Fe)_2O_3$	Siyah	30-40	6	5
Jakopsit	$MnFe_2O_4$	Siyah	24	6	4,8
Hollandit	$BaMn_8O_{16}$	Siyah-çelik grisi	24	6	4,5-5
Koronadit	$PbMn_8O_{16}$	Siyah-çelik grisi	24	5,2-5,6	4,5-5
Rodokrosit	$MnCO_3$	Kırmızı-pembe-kahve	48	3,5-4,5	3,3-3,6
Rodonit	$MnSiCO_3$	Pembe	42	5,5-6,5	3,4-3,6
Alabandit	MnS	Demir siyahı	Değişken (63*2)	3,5-4	3,95
Wad	Değişik	Siyah-esmer siyah	Değişken (63*2)	5-6	3-4,28

Rodonit ve Braunit metamorfizma geçirmiş Mn yatakları söz konusu olduğunda, derin ortam koşullarında Hausmanit ve ender olarak buna ek olarak Psilomen bulunurken, yüzeysel koşullarda ise Manganit, Pirolusit, Wad, Rodokrosit, Hollandit, Kriptomelan, Psilomelan ve Koronadit görülmektedir.

2.2 Önemli Mangan Yatakları ve Oluşumları

Önemli Mangan (Mn) yatakları ve oluşumlarını aşağıda verildiği gibi sıralamak mümkündür (Bayat, 2010);

- a) *Taneli Tortul Kayaçlarla İlişkili (Nikopol Tipi) Mn Yatakları:* Nikopil tipindeki yataklar özellikle Mn içeriğinin yüksek olduğu, granitoyitik ve andezitik kayaçlar ile kaplı bölgelerle kıyısı bulunan, denizel, sulu ve de sık ortamlarda meydana gelmektedirler. Bununla birlikte Mn cevherleşmenin meydana gelmesi, bu yataklar üzerinde yan kayaçların tabakalanma düzlemleriyle uyumlu bant ve tabakalar şeklinde olmaktadır. Genellik olarak kalınlıkları çok ince (1 m'den az) olmasına ek olarak devamlılık durumları ise oldukça fazladır (100'lerce km). Bazı durumlarda da birden fazla bant ya da merccek üst üste gelebilmektedir.
- b) *Kimyasal Kalıntı Tipi Mn Yatakları:* Magmada kristallenmenin meydana geldiği esnada Mn mineralinin oluşması çok nadirdir. Bununla birlikte Mn mafik minerallerin yapısı içine girmekte ve burada tutuklanmaktadır. Bu mineralleri içeren mafik ve ultramafik kayaçların tutuklanması esnasında demir ve alüminyum üst seviyelerde tutuklanırken, hareketliliği daha yüksek olan manganın genellikle ortamdan uzaklaşmaktadır. Kimyasal kalıntı tipi bu Mn yatakları ile ilgili en iyi örnekler Brezilya, Güney ve Batı Afrika ve Hindistan gibi ülkelerde yer almaktadır.
- c) *Okyanus Tabanlarındaki Güncel Mn Yatakları:* 1872–1876 yıllarında yapılmış olan osenografik incelemeler esnasında ilk kez saptanan bu yumrular, bugün büyük bir potansiyel taşımakta ve henüz işletilememesine rağmen oldukça

önemli durumdadır. Deniz tabanının yer alan sedimanlar içinde derinlikle bağlı olarak yumruların zenginleşmesi konusunda önemli bir farklılaşma bulunmamaktadır. Yumrular, ender olarak küresel şekilde olması ile birlikte genellikle değişken ya da disk şekilli olmaktadır. İçleri kolloform yapılı, yüzeyleri ise oldukça pürüzlüdür. Bu bilgilere ek olarak büyüklükleri ise 1-10'larca cm arasında değişiklik göstermektedir.

d) *Volkanik ve Volkano Sedimanter Birimler İçinde Yer Alan Mn Yatakları:* bazaltik ve andezitik volkanik kayaçların bulunduğu volkanik birimlerin içerisinde, küçük boyuta sahip Mn yatakları yaygın bir şekilde görülmektedir. Bu tipte bulunan yatakların dış şekilleri genellikle düzensizken, içyapıları ise masif kütleler şeklinde olmaktadır. Buna rağmen, tabakalı, stratabound, stokvork ve damar tipi gibi farklı yataklanma şekillerinde de bulunabilmektedirler. Mangan minerallerinin çökelişi volkanik kütlelerinin üst seviyelerinde gelişebilmektedir. Buna ek olarak volkanik kütlenin biraz uzağında sedimanter kayaçların içerisinde de gelişebilmektedir. Bunun temel nedeni ise Mn iyonlarının hareketliliklerinin yüksek olmasıdır.

e) *Ofiyolitik ve Epiofiyolitik Kayaçlar ile İlgili Mn Yatakları:* Küçük boyutlu zenginleşmeler şeklinde mangan yatakları gözlenmektedir. Bu tip yataklar dış şekilleri çok daha fazla düzensizdir. Bununla birlikte devamlılıkları ise fazla değildir. Demir içerikleri yüksektir ve örtüler şeklindedirler. Hidrotermal süreçler ile meydana gelmiş olanlar, volkanosedimanter görünümlü değildir, genellikle dış şekilleri düzensizdir ve de devamlılıkları fazla olmayan zenginleşmeler şeklindedirler.

f) *Karbonatlı Kayaçlarla İlişkili (Morocco Tipi) Mn Yatakları:* Morocco tipi Mn yatakları karbonatlı ve karasal detritik kayaçlardan meydana gelen kırmızı renge sahip birimlerin içerisinde bulunmaktadır. Fas'ta örneklerin çokça görülmesi sebebi ile "Morocco Tipi" mangan yatakları şeklinde de anılmaktadırlar. Tip kesitlerinde alt kısımda kırmızı renge sahip karasal taban

seviye, orta kısımda manganlı karbonat (Dolomit - Kireçtaşı - Kil taşı - Jips) seviyesi ve üst kısımda ise kırmızı renkli karasal ört seviyesi olmak üzere üç farklı seviye şeklinde ayırmak mümkündür.

g) *Bataklık ve Göl Ortamlarda Oluşmuş Mn Yatakları:* Tersiyer ve daha yaşlı örnekleri bulunmasına rağmen, genellikle bu yatakların oldukça büyük bir bölümü güncel oluşumlardır. Kuzey yarım küre üzerinde buzullar ile ilişkili tundra bölgelerinde meydana gelmişlerdir. Genel olarak küçük boyuta sahiptirler ve ekonomik bakımdan az önemi olan yerel zenginleşme olarak bulunur.

2.2.1 Dünya’da Bulunan Mangan Yatakları

Günümüzdeki duruma bakıldığında dünya çapındaki en büyük manganez üretimini yapan ülkeler Rusya, Kafkasya ve Ukranya olup önemli yatakları bünyelerinde bulundurmaktadır. Bununla birlikte dünya üretiminin yarısı yaklaşık 18 milyon ton/yıl civarında manganez üretmektedirler. Anlatılan bu cevherler ortalama olarak % 28-33 oranında Mn içermektedirler. Önemli manganez yataklarından diğerleri ise; Hindistan'ın merkez bölgesi, Altın Sahili, Güney Afrika, Fas ve Brezilya gibi bölgelerde bulunmaktadır (Ateşok, 1982).

Dünyada yer alan manganez cevherlerinin fark edilebilir bir çoğunluktaki kısmı ortalama %30 mangan (Mn) içermektedir. Bu nedenle kimya, metalürji ve pil sektörleri için gerekli olan mangan içerikli cevherler, cevher hazırlama ve metalürji gibi yöntemlerin kullanılması ile elde edilmektedir. Dünya üzerinde yer alan mangan oksit cevherlerinin ortalama % 10 - 12'si pil ve kimya, % 10'u ise metalürji sektöründe kullanıldığı bilinmektedir (Ateşok, 1982). Bu yatakların rezervleri ile bilgi Bölüm 2.3.1’de detaylı olarak verilmektedir.

2.2.2 Türkiye’de Bulunan Mangan Yatakları

Manganez potansiyeli bakımından ülkemiz, %0,11’lik bir paylık kısımda yer almaktadır. Ülkemizde yer alan mangan yataklarındaki Mn tenörü fazla yüksek

olmamaktadır. Ülkemizdeki rezervlerin dikkate değer bir çoğunluğunu Demirli-mangan (%10–35 Mn) cevherleri meydana getirmektedir. Manganlı demir cevheri ise Demir-Çelik fabrikaları bünyesi altında sinterde kullanılmakta ve manganez cevherinin kullanımı bakımından da tasarruf sağlamaktadır.

Ülkemizde manganlı demir (%5–10 Mn) cevheri de bulunmaktadır. Bununla birlikte ülkemiz içerisinde yer alan manganez cevheri, genellikle metalürjik manganez cevheri grubu içerisinde incelenebilir. Bu yatakların rezervleri ile bilgi Bölüm 2.3.2’de detaylı olarak verilmektedir.

2.3 Mangan Rezervleri Hakkında Dünya ve Ülkemiz

2.3.1 Dünya’da Yer Alan Mangan Rezervleri

Dünya mangan rezervleri Tablo 2.2’de verilmiştir. Yerleşik manganez kaynakları büyüktür ancak düzensiz olarak dağılmıştır. Güney Afrika, dünyanın tanımlanan manganez kaynaklarının % 74’ini, Ukrayna % 10’u oluşturmaktadır (USGS, 2019).

Tablo 2.2 Dünya mangan rezervleri (USGS, 2019)

<i>Ülkeler - Yıllar</i>	Cevher Üretimi (ton)		Toplam Rezerv (ton)
	<i>2017</i>	<i>2018</i>	
ABD	-	-	-
Avustralya	2820	3100	99000
Brezilya	1160	1200	110000
Çin	1700	1800	54000
Gabon	2190	2300	65000
Gana	810	850	13000
Hindistan	734	770	33000
Kazakistan	168	170	5000
Malezya	478	510	Uygun Değil
Meksika	212	220	5000
Güney Afrika	5400	5500	230000
Ukrayna	735	740	140000
Diğer Ülkeler	898	940	Az
Dünya Toplamı (Yuvarlanmış)	17300	18000	760000

2.3.2 Türkiye’ de Yer Alan Mangan Rezervleri

Tablo 2.3’ de ülkemize ait mangan rezervleri hakkında bilgiler bulunmaktadır. Ülkemizdeki mangan rezervleri görünür + muhtemel 4.561.750 tondur. Buna ek olarak mangan rezervi bakımından 4 milyon ton rezerve sahip Denizli Tavas, en önemli mangan yataklarımız arasında yer almaktadır. Ayrıca, Türkiye’nin belirli bölgelerinde yaygın bir şekilde mangan cevheri yatakları yer almaktadır. Fakat, ülkemiz rezerv ve tenör bakımından dünyaki mangan yataklarına kıyasla oldukça küçük bir paya sahiptir (DPT, 2001).

Tablo 2.3 Türkiye mangan rezervleri (DPT, 2001)

Yatak Adı	İli ve İlçesi	Rezerv Görünür+Muhtemel (Bin ton)	Tenör (%)	Metal İçeriği	Açıklama
Dokuz tekne	Adana-Selimiye	76.5	20.0	15.30	25 Fe+18.14 SiO ₂
Kontromtaşı	Artvin-Ardanuç	10.0	38.5	3.85	6.30 Fe+1.38 SiO ₂
Paşalık	" - "	8.0	21.0	1.68	13.0 Fe+19.0 SiO ₂
Balçı	" -Borçka	20.0	42.17	8.43	5.6 Fe+10 SiO ₂
Seçkiyat	" - "	28.8	34.09	9.82	1.67 Fe+21.51SiO ₂
Korucular	" - "	18.75	42.8	8.02	
"	" - "	20.25	22.9	4.64	
Çavdarlı	" - Şavşat	30.0	31.78	9.53	8.99 Fe+10.28 SiO ₂
Ulukent	Denizli-Tavas	4 000.0	33.86	1 354.4	5.53 Fe+18.27 SiO ₂
Çağırangözü	" - "	5.0	57.85	2.89	
Erdoğanış	" - "	9.2	40-45	3.86	
Dilli	Erzincan-Kemaliye	24.0	43.93	10.54	0.73 Fe+2.58 SiO ₂
Dostallı	Gaziantep-Burç	2.5	45.3	1.13	22.30 SiO ₂
Karlıca	" - "	8.4	34.73	2.91	
Zülfikar	" - "	30.0	32.62	9.78	36.29 SiO ₂
Y.Kalecik	" - Musabeyli	9.0	30-48	3.6	15.40 SiO ₂
K.Mustafapaşa	" - "	145.0	53.65	7.78	21.50 SiO ₂
Suçikan	Muğla-Fethiye	5.0	32.9	1.65	
Mendos	" - "	23.0	49.35	11.35	
Çancıkörün	Rize-Fındıklı	5.0	46.90	2.35	4.70 SiO ₂
Çayırüzü	Rize-Çamlıhemşin	4.5	40.0	1.8	
Çubuklu	Trabzon-Araklı	18.0	45.0	8.1	
Kızırmaz	" - "	3.6	49.23	1.77	
Çağlayan	" - Maçka	1.5	45.3	0.68	4 Fe
Küçükyaz	" - "	3.75	51.0	1.92	3 Fe
Ocaklı	" - "	28.0	35.0	9.80	3 Fe
Kızılamba	Zonguldak-Ereğli	19.0	35.0	6.65	
Düzpelit	" - "	5.0	25.0	1.25	
TOPLAM		4 561.75	34.54	1 576	

4 milyon tonluk rezerv ile Denizli-Tavas-Ulukent yatağı ülkemizin en önemli ve de büyük yatağı olarak bilinmektedir (DPT, 1996). Türkiye'deki metalik madencilikine kıyasla mangan madenciliği oldukça düşüktür. Genellikle ülkemizde bilinen mangan yataklarının boyutu küçük, kalitesi ise düşüktür.

Erzincan çevresinde yer alan cevherleşmeler daha çok hidrotermal kökenli yataklardır. Ülkemize ait en kaliteli Mn cevheri, bu yataklarda yer almaktadır.

Zonguldak Ereğli çevresinde yer alan manganezler, Üst Kretase dönemi andezit volkanizmasına bağlı olarak oluşan volkano-sedimanter oluşumlardır. Cevherleşme, Üst Kretase dönemi aglomeralarının üzerinde bulunan kumtaşı ve tüfitlerin içerisinde olmaktadır. Ereğli- Ramazanlı-Kızılamba sahası, söz konusu bu bölgede yer alan çok sayıdaki zuhurlardan en önemlisidir (DPT, 2001).

2.4 Mangan Konsantrlerinde Aranan Özellikler

Dünya üzerinde yıllık yaklaşık olarak 25 milyon ton mangan cevherine ait %90'lık pay metalurji sanayisinde tüketilmektedir. Söz konusu cevherin geri kalan kısmı ise kimya sanayisi ve batarya üretimin için kullanılmaktadır. Mangan çeşitleri bakımından en çok kullanılanlar; ferromangan (%78 Mn), silikomangan (%65–70) alaşımlarıdır. Diğer bir yandan, genel mangan çelikleri %1,5 ve özel mangan çelikleri ise %14'ün üzerinde mangan içermektedir (DPT, 2001).

a) Metalürjik Sanayisindeki Mangan Konsantreleri:

Mn : %44 oranından fazla olmalı (%44–60 Mn)

Mn/Fe: 6'dan fazla

Fosfor : %0,15–0,2 arasındaki oranlardan az (her % Mn için %0,003 oranından az fosfor)

Cu + Pb + Zn : %0,1–0,3 arasındaki oranlardan az

Al₂O₃ + SiO₂ : %15' oranından az

Tane iriliği: 100 mm'den ince olması gerekmektedir (Çilingir,1996).

b) *pH ve Kimyasal Konsantreler*: Kuru pil, renksiz cam ve kimyasal madde yapımı için kullanılmakta olan Mn konsantrelerinin; aktif oksijeninin fazla, peroksitli bilhassa pirolusit, manganit ve vernadit içermesi gerekmektedir. Bu konsantrelerde;

MnO₂: En az %70-85

Mn: En az %53

Fe: En fazla %3

SiO₂: En fazla %3-5

Al₂O₃: En fazla %3

P: En fazla %0,1-0,2

Ni, Co, As: En fazla %0,05 olmalıdır (Çilingir, 1996).

2.5 Manganezin Ekonomik Önemi

Genel anlamda manganez metalürji, kimya ve batarya endüstrisi kapsamında kullanılmakta olan önemli cevherlerden birisidir. Çelik yapımı sırasında kullanılan yardımcı metaller arasındaki en önemli cevherdir. Bunun temel nedeni ise oksijen ve kükürdü gidermek amacıyla çeliğe manganezin katılmasıdır. Böylelikle çelik dövülme ve haddeleme gibi özelliklerini kazanmaktadır. Bununla birlikte manganez; çeliğe yüksek bir çekme, uzama ve mukavemet gibi kabiliyetleri kazandırmaktadır. Bu nedenle, özellikle manganez içerikli çelikler; demiryolu rayları, bağlantıları, kesişme noktaları ve makaslar gibi önemli alanlarda kullanılmaktadır. Kimya endüstrisi için de manganez önemli bir yere sahiptir. Kimya laboratuvarlarında yaygın bir biçimde kullanılmakta olan KMnO₄ bunun en iyi örneğidir (Atak, 1974).

Günümüzde yapılan manganez madenciliği ve de dolayısıyla manganez endüstrisi bir takım nedenlerle oldukça geri kalmıştır. Manganez madenciliği konusunda devletin ilgisi azdır ve bu nedenle günümüzde yalnızca özel sektör ilgilenmektedir (Bayat, 2010).

Türkiye’de yer alan ve bilinen manganez yatakları, ülkemizin neredeyse her yöresine dağılmış durumdadır. Bu yataklar küçük rezervlidir. Çeşitli dezavantajlara sahip olması nedeni ile bu düşük manganez oksit yataklarının %90’ı çalıştırılmamaktadır. Fakat bu yatakların %10’u, özel sektör tarafından işletilmektedir. Özel sektörde sadece zengin Mn içeren kısımları alınırken, diğer kısımlar ise atılmaktadır. Birkaç küçük işletmede ise, tenörü yükseltmek amacıyla triyaj yöntemi uygulanmakta ve çıkarılan cevherin ortalama %90’ı kaybolmaktadır (Cyanamid, 1980; DPT, 2001). Ülkemizde yer alan manganez madenciliği, yurdun manganez ihtiyacını karşılayamamaktadır. Bunun genel nedenlerini şu şekilde sıralamak mümkündür;

- Ülkemizde manganez işletmeciliğini yürüten şirketler, genellikle mali yönden zayıftır ve bu nedenle yatırım yapmaktan çekinmektedirler.
- Ülkemizde yer alan tüketiciler ise uzun vadeye sahip anlaşma yapımından çekinmekte ve kurulacak bağlantılar genellikle yıllık olarak yapılmaktadır. Sonuçta bu durum, işletme sahibini olumsuz bir şekilde etkilemekte ve uzun vadeye sahip gelecek yatırımlarından kaçınmaktadır (DPT, 2001).

2.6 Manganezin Kullanım Alanları

Manganezin başlıca kullanım alanı demir çelik endüstrisidir. Kimyasal bileşenler ve kuru pil yapımı diğer önemli iki kullanım alanını oluşturmaktadır. Bunlar dışında manganez gübre yapımında, yem sanayiinde, kaynak sanayiinde ve elektronik parça imalinde, cam, boya ve cila yapımında, renkli tuğla ve çini yapımında, altın ve gümüşün eritilmesinde ve pek çok tıbbi ve kimyasal ürün imalinde kullanılmaktadır. Diğer yandan manganez pek çok organik veya anorganik bileşikler için iyi bir oksitleyici olarak karşımıza çıkmaktadır (Gültekin, 1997).

- Çeliğe bir katkı malzemesi olarak ilave edildiğinde, kükürde olan ilgisinin demire kıyasla daha fazla olması nedeni ile malzemenin sünekliğini artırmakta, sıcak haddelenmesini ve dövülmesini kolaylaştırmaktadır. Buna ek olarak; çeliğe dayanıklılık ve sertlik vermektedir. Bazı özel amaçlar için % 4-

10 oranında manganez içeren demirli alaşımlar üretilmekte ise de (son derecede sert ve aşınmaya karşı dirençli çelik), çelikteki manganez içeriği genellikle % 1'in altındadır (karbon çeliği). Bu tür metalurjik kullanımlar için kaynak çoğunlukla ferromanganez ve silikomanganez bileşikleri, daha az olmak üzere yüksek Mn içerikli konsantre cevherdir. Elektroliz yöntemi ile üretilmiş % 99.9 saflıktaki manganez, demir içermeyen alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Bu tür demirsiz manganez alaşımlarının en önemlilerini alüminyum, bakır ve magnezyum ile yapılanlar oluşturmaktadır (Gültekin, 1997).

- Geleneksel kuru pil yapımı, manganezin en önemli metalürji dışı kullanım alanı olarak kabul edilmektedir. Bu amaç temel alınarak aktive edilmiş olan mangan dioksit tercih edilmektedir.
- Gübre yapımı, manganezin bir diğer kullanım alanını oluşturmaktadır. Yüksek eriyebilme özelliği nedeni ile manganez pek çok tarım toprağında tüketilmektedir. Bu nedenle manganezce fakir topraklara mangan oksit ya da mangan sülfat formu içeren gübreler halinde uygulanmaktadır. Bu tür gübrelerin özellikle turuncgillerin büyümesi üzerine oldukça olumlu etkileri bulunmaktadır (Gültekin,1997).
- Seramik endüstrisinde nihai ürüne parlak kırmızımsı mordan morumsu kahverengi veya siyaha kadar değişen renkler vererek, bağlayıcı özelliklerini arttırmaktadır. Seramik sanayiinde manganez ya doğrudan seramik hamuruna ilave edilmekte ya da doğrudan yüzey şeklinde uygulanmaktadır.
- Fotoğraf endüstrisinde, film banyosunda kullanılan oksitleyici kimyasal bileşiklerin elde edilmesinde kullanılırken, MnO_3 halinde kaynak elektrotları ve elektronik parça imalatında kullanılmaktadır. Gaz ve hava kokusunun temizlenmesi, tekstil ve boya sanayileri kapsamında, organik kimyada oksitleyici, tıp gibi önemli bir bilim dalında dezenfektan olarak ve şehir sularının temizlenmesi amacıyla kuvvetli bir oksidant olan potasyum permanganat ve diğer manganatlar kullanılmaktadır. Yangına dayanıklı boya

yapımı, boya ve verniklerde kurutucuların üretiminde de Manganez bileşiklerinden yaygın bir şekilde faydalandığı bilinmektedir (Gültekin, 1997).

- Hidrometalurjide; uranyum oksit üretimi, eczacılık ve tıpta çeşitli organik bileşikler, elektrolitik çinko üretimi, renkli televizyon tüpleri yapımı, floresans lamba imali, fuel-oil'den kükürdün temizlenmesi diğer kullanım alanlarını oluşturmaktadır (Gültekin, 1997).



BÖLÜM ÜÇ

MANGAN CEVHERİNİ ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Bu bölüm kapsamında mangan cevherine zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasındaki amaç ve tez kapsamında kullanılan yöntemler hakkında teorik bilgilere yer verilmiştir.

3.1 Zenginleştirme Yöntemlerinin Uygulanmasındaki Amaç

Mangan konsantrelerine zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasındaki temel amaçları aşağıdaki maddeler ile ifade edebiliriz;

- Mn tenörünü ve Mn-Fe oranını yükseltmek,
- Zararlı ve istenilmeyen elementleri (Cu, Zn, P, Pb, Si, Al₂O₃, As) konsantreden uzaklaştırmaktır.

3.2 Uygulanan Yöntemler ile İlgili Teorik Bilgi

Mangan cevherini zenginleştirme yöntemlerini iki aşamada incelemekte fayda vardır. Yapılan tüm işlemler bir bütündür. Bu nedenler tez çalışmasının bu bölümünde zenginleştirme öncesi yapılan çalışmalara da yer verilmiştir.

3.2.1 Zenginleştirme Öncesi Çalışmalar

Zenginleştirme testlerinden önce numune kırma, öğütme ve sınıflandırma işlemlerine tabi tutulmak ile birlikte; numuneye ait fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerin belirlenebilmesi amacı ile kimyasal analiz ve XRD çalışmaları yapılmıştır.

3.2.1.1 XRD Analizi

XRD, optik mikroskopik yöntemler ile belirlenmesi mümkün olamayacak kadar küçük tane boyutunda bulunan minerallerin kristal yapı özelliklerine göre

tanımlanması amacıyla kullanılan bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bahsedilen bu teknikte, incelenmesi hedeflenen numune ideal tane boyutuna gelene kadar öğütülür ve toz haline getirilir. Tüm bunların sonucunda da XRD analiz cihazları kullanılarak numune analiz edilmektedir.

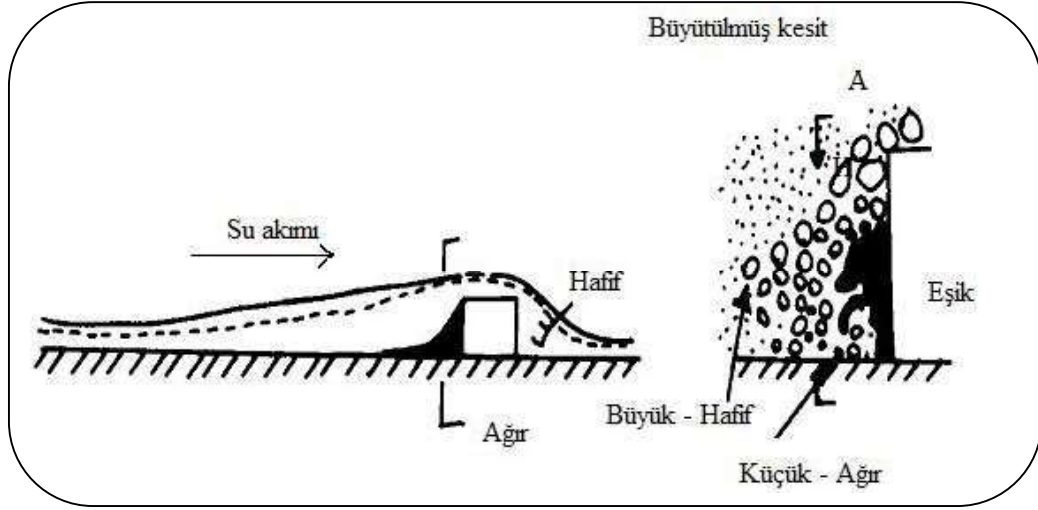
3.2.2 Zenginleştirme Yöntemleri

Numuneye yapılan zenginleştirme öncesi çalışmalardan sonra; fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri saptanan numuneye, tez kapsamında aşağıdaki zenginleştirme yöntemleri uygulanmıştır:

- a) Sallantılı Masa ile Zenginleştirme,
- b) Multi Gravite Ayırıcı (MGS) ile Zenginleştirme,
- c) Manyetik Zenginleştirme,
- d) Liç Yöntemi ile Zenginleştirme,
- e) Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme,
- f) Jig Yöntemi ile Zenginleştirme

3.2.2.1 Sallantılı Masa ile Zenginleştirme

Sallantılı masa, genel tanımı ile tabaka halinde akışkan bir ortam içerisinde ayırma yapan ve ayırıcı yüzeyi hareketli olan bir cihazdır (Şekil 3.1). Sallantılı masalar, günümüzde krom cevherlerinin gravite yöntemi ile zenginleştirilmesi konusunda en yaygın olarak kullanılan cihazlardır. Sallantılı masa esas olarak üzerinde tabaka halinde akışkan akışı olan dikdörtgen, paralel kenar, dikdörtgene yakın yamuk veya V şeklinde bir yüzeydir. Uygun bir mekanizma ile masanın uzun eksenini doğrultusunda ve geriye doğru olan hareketi daha hızlı olmak üzere ileri – geri hareket ettirilmektedir (Gence, 1985; Şimşek, 2011).



Şekil 3.1 Akan su tabakasında katı hareketi üzerindeki eşik etkisi (Bayat, 2009)

Sallantılı masalarda masa yüzeyinin eşik ile kaplanmasının nedeni, masanın yüzeyindeki ayırmanın etkinliğini arttırmaktır. Eşiklerin yükseklikleri mekanizma kenarından konsantre kenarına doğru azalmakta ve konsantre kenarına gelindiğinde sıfır olmaktadır (Aydın, 2001; Şimşek, 2011).

Endüstride iki grup kullanılan sallantılı masa bulunmaktadır. Bunlar; ince cevher (şlam) ve iri cevher masaları olarak gruplandırılmaktadır. İnce cevher masaları seyrek eşikli ya da eşiksiz olabilmekle birlikte alçaktır. Buna karşın iri cevher masaları ise, sık eşiklidir ve de yüksektir. Eşikler, akış koşullarını değiştirmekte ve eşikler arasında engelli çöküş klasifikasyonu olmaktadır. Bunun sonucu olarak da hem etkili bir şekilde ayırma yapılabilmekte hem de masanın kapasitesi artmaktadır (Önal, 1985).

Sallantılı masalarda en yüksek performansa ulaşmak istiyorsak dikkat edilmesi gereken bazı faktörler bulunmaktadır. Bunları aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

- a) **Özgül ağırlık:** Sallantılı masalar, pulp halinde ve aralarında yeterli özgül ağırlık farkı bulunan mineralleri birbirinden ayırmak amacı ile kullanılan bir zenginleştirme yöntemidir. Zenginleştirme kriteri 1,25'in üzerinde yer alan herhangi iki minerali bu yöntem kullanılarak birbirinden başarılı bir şekilde ayırabilmek mümkündür. Fakat eğer mineraller arasında bir şekil farkı

bulunuyor ise, zenginleştirme kriteri 1,0 civarında olması durumunda dahi ayırma düzgün bir şekilde uygulanabilmektedir (Şimşek, 2011).

b) Besleme Malı: Sallantılı masada hem yoğunluk hem de boyuta göre bir ayırım söz konusudur. Bu durumda dolayı besleme malına önceden bir tane sınıflandırma yapılması, sallantılı masaya ait kapasite ve verimi artıracaktır. Sallantılı masalarda işlemin yapılabileceğin en büyük tane iriliği cevher için 1,7 mm iken, kömür için yaklaşık 18 mm'dir. Bununla birlikte kabul edilen alt boyut ise yüksek bir özgür ağırlığa sahip cevherlerin bazı uygulamaları için 0,025 mm'ye kadar indiği bilinmektedir (Şimşek, 2011).

c) Kapasite: Sallantılı masalarda kapasite, beslenecek malzemenin tane boyutuna, özgül ağırlığına ve de işlemin (kaba zenginleştirme ya da temizleme) cinsine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. 1,7-1,2 mm boyutlarında yer alan cevherin zenginleştirilmesi için normal boyutlardaki bir masanın kapasitesi 2 t/s'dir. İnce cevher masalarında ise 0,1 t/s'te kadar kapasite inmektedir (Şimşek, 2011).

d) Eşik Konumu: Masalar genelde iki tiptir. Bunlar; (a) çok ince taneli ve az yoğunluklu malzemenin eşikler üzerinde kayarak uzaklaştırılmasının amaçlandığı çok az derinliğe sahip şlam masaları, (b) derinlik ve yoğun eşik yapı sistemi ile tanımlanan ve iri tanelerin zenginleştirildiği kum masalarıdır. Eşikler arasındaki mesafenin, en büyük tane boyutundan en az 3 kat fazla olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir.

e) Masa Eğimi: Sallantılı masalardaki eğim kavramı, cevherin boyutu, ayrılacak minerallerin özgül ağırlığı, ayırma cinsi ve de yıkama su miktarına göre değişiklik göstermektedir. İnce cevherlerde kullanılan eğim 1/48 - 1/24, iri cevherlerde kullanılan eğim 3/48 - 1/12 ve kaba zenginleştirme için kullanılan eğim ise 1/6'ya kadar olmaktadır (Şimşek, 2011).

f) Hız ve Genlik: İri malzemeler için ortalama hareket hızı dakikada 230-285 gidip-gelme arasında iken, ince malzemelerde bu durum 285-325 gidip-gelme

arasındadır. Ortalama hareket genliği ise 19 mm olup 25 mm'ye kadar çıkabilmektedir. İnce malzemeler için yüksek hız ve kısa genlik kullanılırken, iri taneli malzemeler için düşük hız ve uzun genlik kullanılmaktadır. Buna ek olarak temizleme için yüksek hız ve kısa genlik kullanılırken, kaba ayırma için tam tersi düşük hız ve uzun genlik kullanılmaktadır (Şimşek, 2011).

g) Güç Sarfıyatı ve Bakım: Güç tüketimi tek katlı masalarda 0,7-2,2 kws/ton arasında değişiklik göstermektedir. Bu bilgiye ek olarak iki veya üç katlı masalarda güç tüketimini 2,3 kwh/t olarak belirlenmek mümkündür. Sallantılı masalarda işlemin durmasına neden olan en büyük etmen masa eşiklerinin ve de kaplamanın değiştirilmesidir. Günümüzde kullanılan modern masaların yüzeyi kauçuk ya da maun ile kaplıdır. Bu nedenler bu tip masaların ortalama ömürleri en az 10 yıldır (Bayat, 2009).

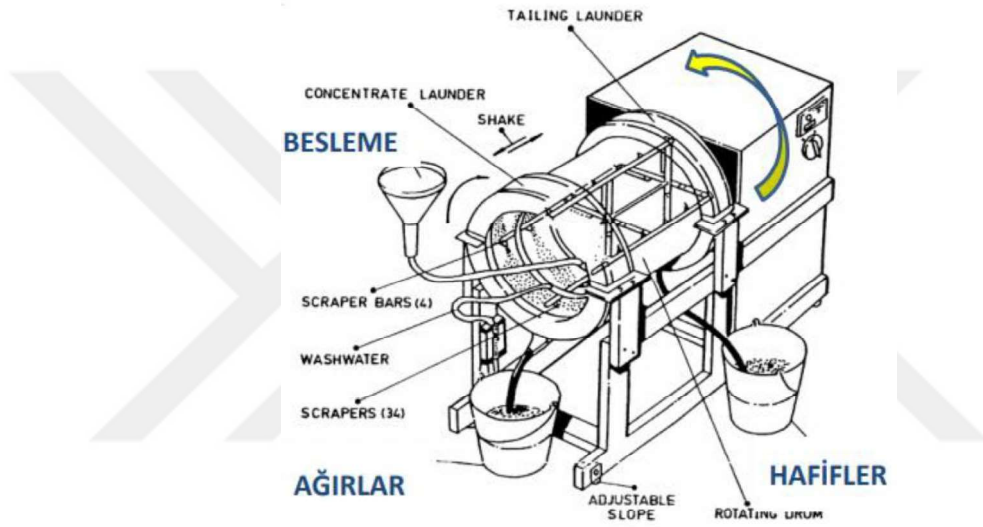
h) Su Sarfıyatı: Sallantılı masalarda bir diğer önemli konu su tüketimidir. Su tüketimi masalarda, beslenen malzemenin tane iriliği ve işlemin cinsine (kaba veya temizleme) göre değişiklik göstermektedir. Temizlemede 1,2 ton su/ton cevher kullanılırken, kaba zenginleştirme işleminde ise 1,4 ton su/ton cevher kullanılması uygundur. İnce malzemeli (Şlam) masalarda ise bu durum 10 ton su/ton cevhere kadar su tüketimini bulmaktadır. Sallantılı masalarda ilave verilen su miktarı yaklaşık tüm su sarfıyatının %25'i kadardır (Şimşek, 2011).

3.2.2.2 Multi Gravite Ayırıcı (MGS) ile Zenginleştirme

MGS sallantılı masadan esinlenerek geliştirilmiş bir zenginleştirme yöntemidir. Bildiğimiz yatay bir sallantılı masanın yüzeyinin, bir tambura doğru dönüşü biçimde tanımlanabilir. MGS sisteminde, 150-300 dev/dak. hızla dönen eğimli bir tamburun iç yüzeyinde mineralleri birbirinden ayrılması durumu meydana gelebilmektedir (Hacıfazlıoğlu, 2016).

Tambur eksenini boyunca meydana gelen titreşimle desteklenen tambur hareketinin etkisi ile tanecikler gravite kuvveti ile birlikte merkezkaç kuvvetinin de etkisi altında

kalmaktadırlar. Tamburun ortasına %20-50 pülpte katı oranında cevher beslenmektedir. Tamburun dönmesi sonucunda beslenen bu cevherdeki nispeten daha ağır taneler, tamburun tabanına yerleşmektedir. Bununla birlikte daha hafif mineraller tabakanın üst kısmına yerleşmekte ve daha sulu bir durumda bulunmaktadırlar. Ağır taneler, küreyici kollar sayesinde yukarıya doğru taşınmakta ve tamburun arka ucundan dışarıya alınmakta iken; hafif taneler ise, suyun da etkisi ile tamburun eğimi boyunca aşağıya doğru hareket etmektedirler (Hacıfazlıoğlu, 2016). Multi Gravite Ayırıcı' ya (MGS) ait görsel Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 Multi Gravite Ayırıcı (Chan ve diğer., 1994)

Ayırma esnasında merkezkaç kuvvetinden de yararlanan MGS ünitesinin, bilinen klasik ayırıcılara kıyasla önemli bazı farklılıkları bulunmaktadır (Chan ve diğer., 1994). Bunları şu şekilde sıralamak mümkündür;

- Ayırma yüzeyinde ince bir akışkan tabakanın oluşması,
- Tane hareketini artırıcı ek titreşim,
- Özel küreyici dizaynı ile tekrar tekrar ayırma yüzeyine taşıma ve yıkama,
- Nispeten düşük hızlı tambur hareketi,
- Ayarlanabilen tambur eğim açısı.

Multi Gravite Ayırıcı ünitesinin dizayn özellikleri aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

- a) **Tambur:** Paslanmaz çelikten oluşan silindirik gövde bir ucu kapatılmış ve iç yüzeyi poliüretan ile astarlanmıştır. Astar açık dış uca doğru daralarak konik bir yapı oluşturur. Aşınmaya karşı daha dayanımlı olan poliüretan kaplama, aynı zamanda tamamen pürüzsüz bir yüzey sağlamaktadır (Chan ve diğer.,1994).
- b) **Küreyiciler (Skrayperler):** MGS'yi diğer klasik gravite ayırıcı ünitelerden ayıran önemli etmenlerden birisi küreyicilerdir. Tambur eksenine paralel ve birbirleriyle 90° bir açı olacak biçimde yerleştirilen 4 adet küreyici kolu tambur içerisinde yer almaktadır. Bu küreyici kolların her birinin üzerinde eşit aralıklar ile yerleştirilen 65 cm uzunluğuna sahip 8-9 adet küreyici yer almaktadır. Küreyiciler, tambur eksenine 60 derecelik açı yapacak biçimde ve tambur yüzeyine "hemen hemen" temas edecek biçimde konumlandırılmıştır. Küreyicilerin yüzeyi de aynı tambur astarı gibi poliüretan ile kaplanmıştır. Son olarak küreyicilerin bağlı oldukları kol, tamburdan % 2.5 oran daha hızlı döndüğü bilinmektedir (Chan ve diğer., 1994).
- c) **Hareket Mekanizması:** Hareket mekanizması, MGS cihazlarında oldukça basit tutulmaktadır. Elektronik ve mikro-prosesörlerden kaçınılmaktadır. Pilot ölçekli bir MGS sisteminde 2 adet 0.5 kW'lık elektrik motoru yer almaktadır. Bunun temel nedeni; motorlardan ilki basit bir eksantrik ile titreşim hareketini sağlarken, ikincisi ise dişli-zincir sistemi ile tambur ve küreyicinin dönüşüne yardımcı olmaktadır (Chan ve diğer., 1994).

3.2.2.3 Manyetik Zenginleştirme

Manyetik ayırma, bir mıknatısın oluşturduğu manyetik alanda çeşitli kuvvetlerin etkisi ile “manyetik olan” ve “manyetik olmayan” tanelerin birbirinden ayrılması işlemine denilmektedir. Manyetik ayırma kavramının temelinde, oluşturulan manyetik

alanın rolü büyüktür ve manyetik alan şiddeti, ayrılacak olan mineralin manyetik duyarlılık değerine göre değişiklik göstermektedir (Hacıfazlıoğlu, 2011).

Manyetik ayırma ile zenginleştirme yöntemi, 1960 yılında yüksek alan şiddetli Jones manyetik ayırıcısının geliştirilmesi ile büyük bir aşama kaydetmiştir. Bunu takip eden 10 yıl süre içerisinde bu cihazın endüstriyel ölçekteki uygulamaları başlamıştır (Önal, 1985).

Özellikle son yıllardaki gelişmeler takip edildiğinde daha çok yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıların üzerinde durulduğu görülmektedir. Giderek artan incelikte ve düşük manyetik duyarlılıktaki cevherlerin zenginleştirilmesi ve farklı kaynaklardan hammadde temini zorunluluğu bu alanda yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Özellikle son 20 yıl içerisinde çok sayıda yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı geliştirilmiştir (Svabota ve Fujita, 2003; Acarkan, 2008; Hacıfazlıoğlu, 2011).

Manyetik ayırıcılar, 19. yüzyılın sonlarından beri hem cevher hazırlama hem de endüstrinin pek çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıçta birkaç bin Gauss gibi düşük alan şiddetlerinde kullanılan bu ayırıcılar, günümüzde 50 000 Gauss'a kadar çıkabilmektedir. Kullanım alanına ve mineralin manyetik duyarlılığına göre 500-50000 Gauss arasında manyetik alan şiddeti oluşturabilen manyetik ayırıcılar üretilmektedir (Hacıfazlıoğlu, 2011). Manyetik ayırıcıları aşağıda ifade edildiği gibi başlıca 3 amaç için kullanılabilir;

- a) Cevher Zenginleştirme Amaçlı,
- b) Koruyucu Amaçlı,
- c) Geri Kazanma Amaçlı.

Manyetik ayırıcılar yukarıdaki amaçların haricinde; çevre, ilaç, gıda, su, kimya, mantar, cam ve tekstil işleri gibi birçok farklı alanda da kullanılabilir.

Manyetik ayırıcılar, uygulanan alan şiddetine ve ayırmanın yapıldığı ortama bağlı olarak başlıca dört ana gruba ayrılırlar. Uygulanan alan şiddetine göre “Yüksek Alan

Şiddetli” ve “Düşük Alan Şiddetli” olarak adlandırılan manyetik ayırıcılar, ayırmanın yapıldığı ortamın hava veya su olmasına göre de “Kuru” veya “Yaş” yöntem olarak adlandırılmaktadır (Özeren, 1981; Hacıfazlıoğlu, 2011).

Hem yüksek alan şiddetli ayırıcılar, hem de düşük alan şiddetli ayırıcılar yaş veya kuru olarak çalıştırılabilmektedir. Yaş yöntemler genellikle çok ince boyutlu ($< 100 \mu\text{m}$) tanelerin zenginleştirilmesi amacıyla kullanılırken, kuru yöntemler nispeten daha iri boyutlu ($>100 \mu\text{m}$) tanelerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Buradaki kısıtlama, kuru ayırmada taneler arasındaki elektro-statik çekim kuvvetleri ve manyetik alanın etkisi ile tanelerin topaklaşması (flokülasyonu veya koagülasyonu) ile manyetik olmayan minerallerin tutulması (entrapment) ve konsantreye geçerek ayırma verimliliğini düşürmesi şeklinde tanımlanabilir. Her ne kadar yaş manyetik ayırıcılarda da manyetik topaklaşma meydana gelse bile, bu sorun yüksek gradyanlı manyetik ayırıcıların geliştirilmesi ile çözülmüştür. Özellikle koagüle olan tanelerin etkili zenginleştirilmesinde gradyanın büyüklüğü önemli etkiye sahiptir (Özeren, 1981).

Son yıllardaki en büyük gelişme yaş manyetik ayırıcılarda olmuştur. Yüksek alan şiddetinin yanı sıra yüksek gradyanlı çok sayıda manyetik ayırıcı geliştirilmiştir. Bu manyetik ayırıcılarla 24 000 Gauss manyetik alan şiddetlerine ulaşılmış ve birkaç mikron boyutlarına kadar ayırma mümkün olmuştur (Eriez ve Metso Minerals, 2009).

Tez kapsamında, dördüncü bölümde de bahsi geçecek olan kuru bantlı manyetik ayırıcı ve yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı kullanılarak zenginleştirme yapılmıştır.

3.2.2.4 Kimyasal Liç Yöntemi

Liç, bir çözücü yardımı ile bir katıdan çözünebilen bir bileşeni alma işlemidir. Liç yöntemi, kıymetli minerallerin yüksek verimle (kıymetli metal ya da elementin çözeltiye geçme %' si) çözeltiye alınabilmesi amacıyla, kıymetli mineral yüzeyinin çözücü ile temas ettirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu durumun sağlanabilmesi için

boyut küçültme (kıırma, öğütme ve sınıflandırma (eleme, klasifikasyon)) işlemlerinin yapılması gerekmektedir (Atasoy, 2013).

Endüstriyel liç yöntemleri düşük değerli cevherlerde uygulanmaktadır. Liç yönteminin en basit yolu cevheri yığmak, liç çözeltisini yığın üzerinden dağıtmak ve yığının altından süzülen yüklü liç çözeltisini toplamaktır. Sülfürlü cevherlerin oksidasyonu yavaştır. Bu nedenden dolayı bu işlem, liç çözeltisi metal içeriği bakımından yeterli bir miktara ulaşana kadar devam etmektedir (Bosecker, 1997).

Liç yönteminin uygulanmasındaki temel amaç, kıymetli metal veya elementlerin çözeltiye geçmesini, diğer elementlerin ise çözeltiye geçmemesini sağlamaktır. Bu nedenle liç yönteminin uygulanabilmesi için uygun çözücülerin seçilmesi önemli bir etmen olarak karşımıza çıkmaktadır. Reaktif seçiminde aşağıdaki gibi olması tercih sebebidir (Atasoy, 2013);

- a) Çözücü özelliklerinin amaç için uygun olmalı,
- b) Her zaman kolaylıkla temin edilebilir olmalı,
- c) Ucuz olmalıdır ve
- d) Kimyasal çözücülerin cinsine bağlı olarak liç işlemi, bazik veya asidik olabilmektedir.

Kıymetli metallerin çözeltiye alınması söz konusu olduğundan dolayı; çözelti üzerindeki basınç, pülp sıcaklığı, çözücünün konsantrasyonu, liç süresi, pülpdeki katı oranı ve liç çözeltisi ile malzemenin temas şekli gibi etkenler göz önünde bulundurulmalıdır.

- **Çözelti üzerindeki basınç ve pülp sıcaklığı:** Liç yönteminin uygulanmasında tercih edilen genellikle oda sıcaklığında ($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$) ve açık hava basıncı ile (760 mm. Hg basıncı) yapılmasıdır. Basınç altında liç yönteminin uygulanması ve pülp sıcaklığının arttırılması bir takım teknolojik sorunlara neden olmaktadır. Dolayısıyla bu sorunlar maliyet artışı beraberinde getirmektedir. Fakat normal koşullarda liçin uygulanması, zor olan kıymetli

metallerin liçi sıcaklık ve basıncı artırılması ile mümkün olabilmektedir (Atasoy, 2013).

Pülöp sıcaklığı ve basıncı arttırmak çözünmeyi hızlandırmaktadır. Bununla beraber reaktif tüketimini arttırmakta ve çözünmesi hedeflenmeyen bazı bileşiklerin de çözünmesine neden olabilmektedir. Bu nedenden dolayı, liç süresi boyunca sıcaklık ya da basıncın optimal düzeyde tutulması büyük bir önem taşımaktadır (Atasoy, 2013).

- **Liç süresi:** Liç süresi diğer önemli bir etmendir. Yöntemin süresi kıymetli metal ile çözücü reaktif arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonun hızına bağılı olarak değışiklik göstermektedir. Bununla beraber yöntemin süresi, yöntemin uygulama biçimi ve malzemenin boyut dağılımı gibi faktörlerde etkilemektedir (Atasoy, 2013).
- **Çözücünün Konsantrasyonu:** Herhangi bir kıymetli metale liç uygulaması sırasında çözücü reaktif konsantrasyonunun mümkün olduğunca düşük tutulmasına çalışılmaktadır. Çözücünün konsantrasyonu, gerektiğinden fazla artırılması durumunda, reaktif tüketimi artar ve çözünmesi hedeflenmeyen bileşiklerin de çözünmesi gerçekleşebilir. Buna ek olarak; bu durum liç veriminin az da olsa düşmesine neden olabilmektedir (Atasoy, 2013).
- **Pülpteki katı oranı:** Pülpteki katı oranı, karıştırma liç uygulamasında geçerlidir. Endüstride yapılan uygulamada pülpte katı oranı genellikle %25-40 arasında tutulmaktadır. Pülpteki katı oranını yükselmesi, karıştırma tank hacimlerinin küçülmesinde yarar sağlamaktadır. Bu duruma karşın, aynı yükselme liç veriminin düşmesine neden olabilmektedir. Bununla birlikte, pülpte katı oranının düşmesi ise liç verimini arttırmaktadır. Pülpteki katı oranının düşmesi ile ilgili dezavantaj ise karıştırma tankı hacimlerinin büyümesine yol açması ve buna bağılı olarak yatırım maliyetlerinin artmasıdır. Bu nedenledir ki karıştırma liç için, pülpte katı oranını optimal bir seviyede tutulması gerekmektedir (Atasoy, 2013).

Genel olarak liç işleminde liç edici madde olarak asitler, bazlar, sulu klorür, sulu tuz çözeltileri ve su kullanılmaktadır. Liç işleminde kullanılacak çözücünün (liç edicinin) seçimi aşağıda ifade edilen etmenlere bağlıdır;

- Çözücü maddenin maliyeti,
- Liç işlemi uygulanacak maddenin fiziksel ve kimyasal karakteri,
- Çözücünün korozif hareketi,
- Liç edilmesi amaçlanan bileşen için seçicilik,
- Rejenere edilebilmesi.

Liç yöntemi, pil ve saf mangan metali üretimi için kullanılacak konsantreyi üretmeye yönelik bir yöntemdir. Bu yöntemde pH derecesinin 4 olduğu bir ortamda sülfürik asit yardımı ile zengin cevher çözündürülmektedir. Burada çözünmeyenden süzülerek arındırılan $MnSO_4$ çözeltisi pH derecesinin 8 olduğu bir ortamda NaOH ile $Mn(OH)_2$ olarak çöktürülmektedir (Zhuo ve diğer., 2009).

Bir cevher ya da atık malzemenin liç uygulaması için seçilecek yöntem, temel olarak şu etmenlere bağlıdır; öğütme maliyeti, malzemenin metal içeriği, iç uygulaması öncesinde yapılması gereken işlemler (kavurma gibi), cevheri yüzeye çıkarma maliyeti ve çözünme olayının kolaylığı. Sonuçta tercih edilen yöntem, düşük operasyon maliyetine, çözünme olayı hızlı olması ve buna ek olarak yüksek yüzdeye sahip verimde olmalıdır. Bir mineralin çözünme kolaylığı, genellikle o mineralin mineralojisine ve kimyasal yapısına bağlı bir kavramdır (Atasoy, 2013). Liç Yöntemlerini şu şekilde sıralamak mümkündür;

- a) Yığın Liç
- b) Yığma Liç
- c) Yerinde Liç
- d) Tank Liçi

Liç yöntemleri ile ilgili detaylı bilgiler Tablo 3.1' de verilmektedir.

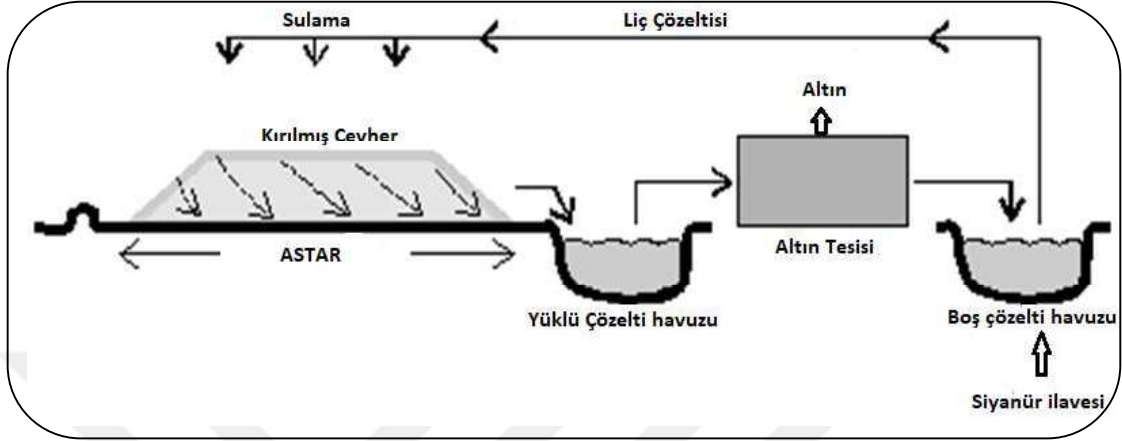
Tablo 3.1 Liç yöntemleri (Atasoy, 2013)

Liç Metodu	Cevher Boyutu	Karakteristik Ekstraksiyon Hızı	Maliyet
Ajitasyon liçi (basınç altında liç dahil)	-30 mesh <0.5 mm	%90-95/24 saat	Yüksek işletme ve operasyon maliyeti
Perkolasyon Liçi	<10 mm	~%80 / 1 hafta	Yüksek işletme maliyeti
Heap Liçi (yığın liçi)	Kırılmış	~%50 /birkaç ay	Düşük işletme ve operasyon maliyetleri
Dump liçi (yığın Liçi)	Madenden alındığı halde	~%50 /1-2 yıl	Düşük işletme ve operasyon maliyetleri
Yerinde liç		Değişken (yüksek değil)	Düşük işletme ve operasyon maliyetleri

3.2.2.4.1 Yığın Liç. Yığın liç işleminde ilk olarak liç uygulanmasının gerçekleştirileceği alan hazırlanmaktadır. Bahsedilen bu alan genellikle maden sahaları ya da bu sahaların yakınında hazırlanmaktadır. Ayrıca bu hazırlanan bu alan geçirimsiz asfalt-plastik levhalar ile kaplı olan bir zeminden meydana gelmektedir. Geçirimsiz olmasının önemi büyüktür. Çünkü eğer geçirimli bir zemin olursa, liç çözültisi cevhere temas etmemekte ve liç alanından uzaklaşmaktadır. Cevher, ocaktan liç yapılması hedeflenen bu geçirimsiz alana taşınmaktadır. Genellikle –15 cm boyutuna ufaltılmış cevher, bu geçirimsiz tabakanın üstüne yığılmakta ve üst kısmı düzlenmektedir. Yığınların üzerine lağım drenaj kanalları açılmaktadır. Bunun yapılmasındaki temel amaç kaçak çözültilerin engellenmesi ve liç çözültisinin değerli metal ile temasıdır. Çözücü, yığının üst kısmına pompalar yardımı ile sulama ya da yağmurlama şeklinde verilmektedir. Drenaj yolu ile toplanan çözülti, yine pompalar yardımı ile yığının üzerine tekrardan geri beslenmektedir (Atasoy, 2013).

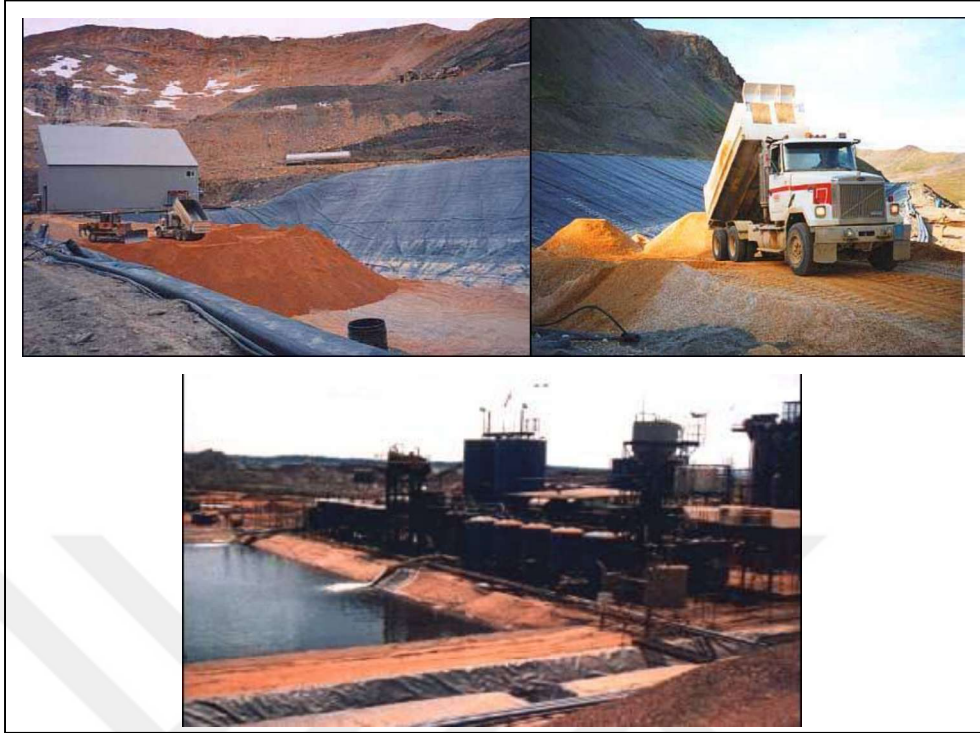
- a) Yığın liçi uygulamasında “Kısa Devre” kavramı:** Eğer liç alanı içerisinde yığılmış cevherin tane boyut aralığı geniş ve de yığıldığı alan içerisinde homojen değil ise (yani ince ve iri tanelerin yığında içerisindeki dağılımı düzgün değil ise); bu durumda yığına beslenen liç çözültisi iri tanelerin aralarındaki boşluklardan akarak yığını terk etmektedir. Kısacası kısa devre yapmaktadır. Bu durumda liç çözültisi yığının bütününe temas etmemektedir. Bu yüzden bu sorunu engellemek amacı ile aglomerasyon işlemi uygulanmaktadır (Atasoy, 2013).

Yığın liçi uygulaması Şekil 3.3' te verilmiştir. Şekil 3.4' te ise yığın liçi uygulamasında sızdırmaz bir taban üzerine cevher aktarımı ve elde edilen doymun çözeltinin toplandığı havuz verilmektedir.



Şekil 3.3 Yığın liçi uygulaması (Atasoy, 2013'ten düzenlenmiştir.)

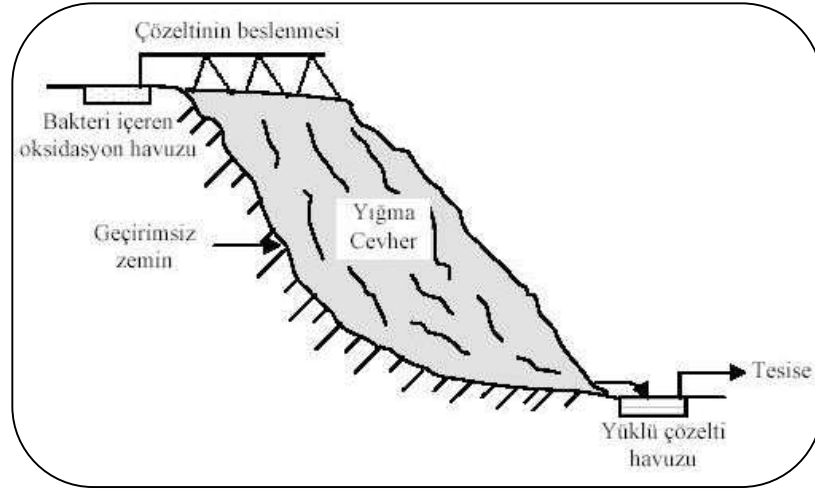
Sulama yöntemi ile kırılmış olan cevhere liç çözeltisi beslenmektedir. Yüklü çözelti asfalt üzerinden akıp, yüklü çözelti havuzu içerisinde toplanmakta ve altın tesisine beslenmektedir. Daha sonra tesiste yüklü çözelti içerisindeki altın kazanılmaktadır. Boş çözelti ise boş çözelti havuzuna (barren pool) verilmektedir. Bu havuzda boş çözeltiye siyanür ilavesi yapılmakta ve siyanür konsantrasyonu istenilen değere ayarlanmaktadır. Ayarlanmış çözelti, sulama (irrigation) yöntemi ile tekrardan kırılmış cevherin üzerine verilmektedir (Atasoy, 2013).



Şekil 3.4 Yığın liç uygulamasında sızdırmaz taban bir üzerine cevher aktarımı ve elde edilen doymun çözeltinin toplandığı havuz (Atasoy, 2013)

3.2.2.4.2 Yığma liç. Bilinen en eski liç uygulamasıdır. Bu liç türü, genel anlamda açık ocak madenciliği sonucunda çıkarılan düşük tenöre sahip cevherlere uygulanmaktadır. Yığma liç uygulamasında ilk olarak yığma yapılması planlanan alan asfalt, kil ya da çimento ile kaplanmaktadır. Bunun yapılmasındaki temel amaç; yığma yapılacak alanı geçirimsiz hale getirmek ve dolayısıyla da liç çözeltisinin sızıntı yapması önlemektir (Torma ve Bosecker, 1982).

Günümüzde yapılan liç yığmalarının yüksekliği 10–20 m arasında değişmekte iken eni 40 m ve boyu yaklaşık birkaç yüz metreyi bulurken, yaklaşık birkaç yüz bin ton cevher içermektedirler. Eskiden yapılan liç uygulamalarındaki yığmalar, günümüzden yapılanlardan oldukça farklıydı. Eski zamanda yapılan liç uygulamalarındaki yığmalar ise yükseklik olarak 200 metredir ve yaklaşık 50–100 bin ton cevher almaktadır. Günümüzde yapılan uygulamada havalandırmayı kolaylaştırmaktadır (Telefoncu, 1995; Şimşek, 2011). Yığma liçine ait şematik görüntü Şekil 3.5’ de verilmektedir.

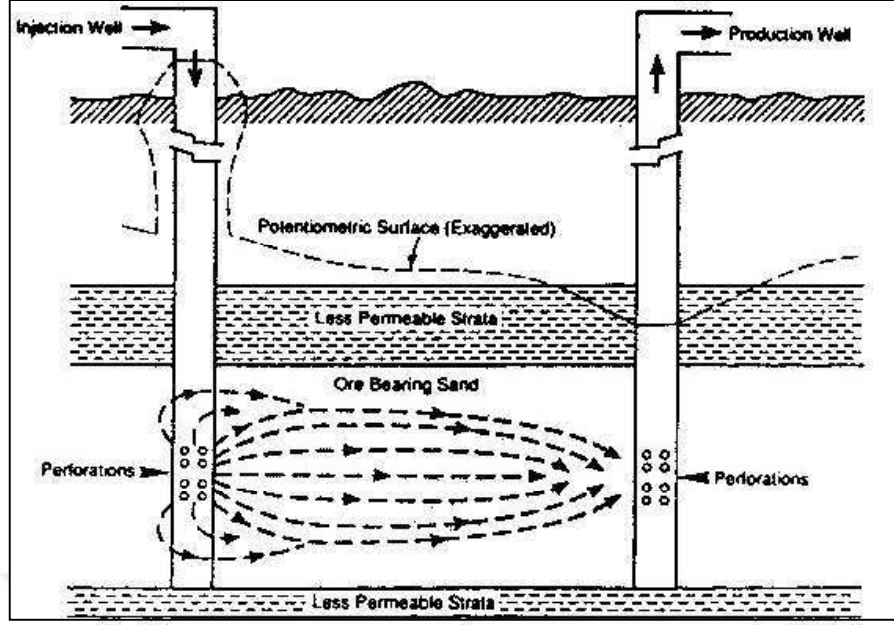


Şekil 3.5 Yığma liçinin şematik görüntüsü (Telefoncu, 1995)

Yığmanın üzeri sürekli bir şekilde liç çözeltisi ile spreylenebilir ya da geçici olarak liç çözeltisi ile doldurulmaktadır. Cevhere bağlı olarak liç çözeltisi su, asitli su ya da ferrik sülfat çözeltisi olabilir. Sirkülasyondan önce süzölmüş halde olan liç sıvısı, bakteri ve ferrik demirin tekrar üretilebilmesi açısından bir oksidasyon havuzundan geçirilmekte ve tekrar yığma pompalanmaktadır (Bosecker, 1997; Şimşek, 2011).

Yığma liçi uygulaması açısından çok yavaş işleyen bir süreçtir. Bu nedendir ki 10–20 yıl kadar bir süre sürebilmektedir. Diğer bir yandan da bakacak olursak yöntem ucuz ve oldukça basit bir uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır. Ek olarak burada yapılan çalışma oldukça azdır (Naveke, 1986).

3.2.2.4.3 Yerinde Liç. Liçin bu türü, genellikle terk edilen maden ocakları için uygulanmaktadır. Yöntemde; galeriler suyla doldurulmakta ve kendiliğinden suya geçmeyen cevher de basınçlı suyla yıkanmaktadır. Galerilerin dibinde yer alan su yüzeye pompalanmaktadır. Bilindiği gibi düşük tenöre sahip cevherleri, geleneksel madencilik yöntemlerini kullanarak zenginleştirmek mümkün değildir. Bu gruba giren cevherleri zenginleştirmek ancak yerinde yapılan liç uygulaması ile mümkündür (Şimşek, 2011). Yerinde liç uygulamasının şematik görünümü Şekil 3.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Yerinde liçin şematik görünümü-Enjeksiyon yöntemi (Akdağ, 1992)

Yerinde liç, genel anlamda taşıma ve madencilik maliyetleri açısından düşük tenörlü cevherler için uygulanan bir yöntemdir. Cevher, maden ocağı ya da cevher yatağında kısacası yerinde ve oldukça uzun bir zaman periyodu içerisinde liç edilmektedir. Çok düşük tenöre ve büyük rezerve sahip maden yatakları için yığın ya da yerinde liç türü daha uygundur. Düşük tenöre sahip bir cevherin yatağının işletme maliyetini kurtarması gerekmektedir. Bu nedenle de düşük maliyetli bir yöntem seçilmelidir. Yığın ve yerinde liç uygulamalarının maliyeti, süzülme ve karıştırma liçinin maliyetine kıyasla daha düşüktür. Bununla birlikte, yığın ve yerinde liç uygulamalarının geniş bir rezerv sahasında uygulanabilme durumu daha yüksektir. Eğer cevherin mineralojik bileşiminde asit tüketici bileşimler bulunuyor ise; bazik özellikli bir çözücü kullanılması daha uygun olacaktır. Çünkü asidik özelliğe sahip bir reaktif kullanılır ise reaktif tüketimi, cevherin asit tüketici özelliği yüzünden yüksek olacaktır (Atasoy, 2013). Yerinde liç türünü iki şekilde uygulamak mümkündür:

- a) **Yağmurlama yöntemi:** Yüzeye yakın cevherlere uygulanmaktadır. Cevherin yüzeye yakın kısmına liç çözeltisi verilir. Cevher yatağının içine doğru açılmış olan toplam (üretim) kuyularından yüklü liç çözeltisi alınır. Yeryüzündeki zenginleştirme tesisine beslenir.

b) Enjeksiyon yöntemi: Genellikle yüzeye yakın olmayan, derin cevherlerde kullanılmaktadır. Cevher yatağına doğru enjeksiyen kuyuları ve toplama (üretim) kuyuları açılır. Enjeksiyon kuyularından çözücü reaktif verilir. Toplama kuyularından ise yüklü liç çözeltisi alınır ve yeryüzündeki zenginleştirme tesisine beslenir.

Yöntemin avantajları ve dezavantajları da bulunmaktadır. Bunları aşağıdaki şekilde ifade etmek mümkündür;

- *Avantajları;* çevreyi daha az kirletir, düşük ilk yatırım ve işletme maliyetine sahiptir, düşük bir enerji gereksinimi vardır, geleneksel işletme yöntemlerine uygun olmayan cevher için uygulanabilmektedir, kalıcı olacak saha bozuklukları daha azdır, cevher kaynakları ve rezervlerde de artış olarak sayılabilmektedir.
- *Dezavantajları;* bu yöntem uygulandığında yeraltı sularının kirlenme olasılığı bulunmaktadır, Kurulan yonteme kıyasla bakacak olursak düşük bir metal kazanımı vardır, yöntemin metal ekstraksiyon verimi düşük ve ekstraksiyon süresi de uzundur, yöntem süreç açısından karmaşık olarak sıralanabilir.

3.2.2.4.4 Tank Liçi. Tank liçi; diğer liç tekniklerine kıyasla işletilmesi ve uygulanması bakımında çok daha pahalı bir tekniktir. Ancak tank liçi tekniğinde metal kazanım oranı daha yüksektir. Bununla birlikte bu teknik, altın cevherleri için yapılan biyoliç uygulaması oldukça başarılı bir biçimde tatbik edilmektedir (Bosecker, 1997; Şimşek, 2011). Şekil 3.7’de Tesislerde kullanılan liç tanklarına ait bir görüntü verilmektedir (Akdağ, 1992).



Şekil 3.7 Tesis çapında kullanılan liç tankları (Akdağ, 1992)

Tank liçinin uygulaması, yüksek basınçta yapılan liç ve normal basınçta yapılan liç olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir.

Genellikle tank liçi yüksek tenörlü cevherlere ya da konsantrelere uygulanmaktadır. Tercih sebebi olmasındaki en büyük etken, metalin bütününe yakınının yaklaşık 1 ile 10 saat zaman aralığı içerisinde çözeltiye alınabilmesidir.

Cevherin tank liç çalışması öncesinde ($-0,5$) mm boyutuna ufalanmış olması gerekmektedir. Liç çözeltisinin değerli metal ile olan temasını arttırmak, katı tanelerin çökmesini engellemek ve ortamdaki iyon ve de ortama gaz transferini kolaylaştırmak amacı ile karıştırma uygulanmaktadır (Şimşek, 2011).

3.2.2.5 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme

Flotasyon, cevher hazırlama süreçleri içinde minerallerin yüzey/ara yüzey özelliklerinden yararlanarak, değerli mineralleri değersiz (gang) minerallerden ayırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biridir (Gaudin, 1957; Atak, 1990; Ceylan ve Bulut, 2016).

Mineraller flotasyon işlemlerindeki davranışlarına göre, polar olmayan mineraller (grafit, elmas, kükürt vb) ağır metallerin sülfürleri (galen, sfalerit, pirit vb), oksitler, silikatlar ve tuzlar olarak sınıflandırılmaktadırlar (Ceylan ve Bulut, 2016).

Özellikle son 25-30 yıl göz önüne alındığında düşük tenörlü manganez cevherlerini zenginleştirmek amacıyla flotasyon yöntemi, diğer zenginleştirme yöntemlere kıyasla verimliliğinin fazla olması nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme, ülkemizdeki manganez cevherinin değerlendirilebilmesi açısından en etkili yöntem olarak araştırmacıların karşısına çıkmaktadır. Bunun temel nedenlerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

- Büyük bir çoğunluğun, toprak görünümüne sahip oksit cevheri tipinde olması,
- Kırma ve öğütme işlemleri aşamasında bol miktarda ince malzeme meydana getiriyor olması,
- Manganez mineralleriyle gang minerallerinin çok iyi bir şekilde karışmış olması ve tane serbestleşmesi açısından öğütme işleminin gerekli olmasıdır.

Flotasyon yönünden manganez cevherleri başlıca üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar;

a) **Karbonatlar:** Manganez karbonat mineralleri özellikle de bünyesinde rodokrosit bulunduran manganez cevherleri, oksitlere kıyasla çok daha fazla flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmeye uygundur. Genellikle bu cevherler, zararlı şlam içermemektedirler ve daha basit flotasyon koşulları içerisinde kolaylık ile kazanılmaktadırlar (Ateşok, 1982).

b) **Oksitler:** Cevherler içerisindeki dağılım oranı bakımından oksit cevherleri flotasyon yöntemi içinde ön planda yer almaktadır. Manganez oksitler genellikle sabun flotasyonu ile etkili sonuç vermektedir. Özellikle cevherin çok az miktarda gang şlamı ya da zararlı çözünebilir tuzlar içermesi durumunda bu genelleme doğru kabul edilebilmektedir. Fakat bu ideal durum, dünyada yer alan manganez cevherleri içerisinde seyrek bir biçimde görülmektedir. Belirli

gang mineralleri ve manganez minerallerinin şlamlaşmaya yönelmesi durumu, oksit flotasyonu konusunda karşılaşılabilecek en büyük sorundur (Ateşok, 1982).

c) Silikatlar

3.2.2.6 Jig Yöntemi ile Zenginleştirme

Cevher zenginleştirme yöntemleri arasından yoğunluk farkına dayanan en eski yöntemlerden birisidir ve yöntemin ilk kullanımı 1870'li yıllar içerisinde başlamaktadır. Basit olarak yöntem, "tabanı elekli bir kasada, periyodik olarak düşey hareket eden akışkan bir ortam içinde, malzemelerin yoğunluklarına göre tabakalaşmaları" olarak tanımlanabilmektedir (Toroğlu, 2009).

Bu yöntemin temeli, ayrılması istenen malzemeler arasındaki yoğunluk farkının yüksek olması ve kısmen iri boyutlarda serbestleşmiş olmalarına dayanmaktadır. Jig uygulamalarında kullanılmak için seçilen ortam nadiren ağır bir sıvı olması karşılık genellikle su ve bazen de havadır (Toroğlu, 2009).

Jigler, özgül ağırlıkları bakımından birbirinden farklı malzemelerin, akışkan bir ortam içerisinde, ortamın ya da jig eleğinin hareketiyle sağlanan pulsasyon hareketleri nedeniyle, ağır malzemenin alt kısımda, hafif malzemenin ise üst kısımda kalmasını ve dolayısıyla malzemelerin tabakalaşma yolu ile birbirlerinden ayrılmasını sağlamaktadırlar. Bu işlem sırasında jigin ayırma duyarlılığını etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi 2 ana grupta ifade etmek mümkündür (Toroğlu, 2009).

a) Jig yapısına bağlı olan faktörler: tabaka kalınlığı, boşaltma sistemleri, pulsasyon, elek yapısı ve şekli, kompartıman adedi gibi faktörler.

b) Jige beslenen malzemeye bağlı olan faktörler: Jigin ayırma hassasiyeti, jige beslenen malzeme içinde yer alan ve ayrılması istenen mineraller arasındaki özgül ağırlık farkı arttıkça artmaktadır. Ayrıca özgül ağırlık farkına göre ayırma yapan tüm cihazlarda olduğu gibi beslenen malzemenin, dar tane iriliği

fraksiyonlarında olması yine jigin ayırma hassasiyetini arttırmaktadır (Toroğlu, 2009).

Jig yardımı ile zenginleştirme yönteminde ayırmayı etkileyebilecek bir başka faktör de jigin çalışma koşullarına bağlı olan faktörlerdir. Bunlar; jige beslenen malzemenin besleme hızı, ayırma yoğunluğu ve su miktarı olarak sıralamak mümkündür.



BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

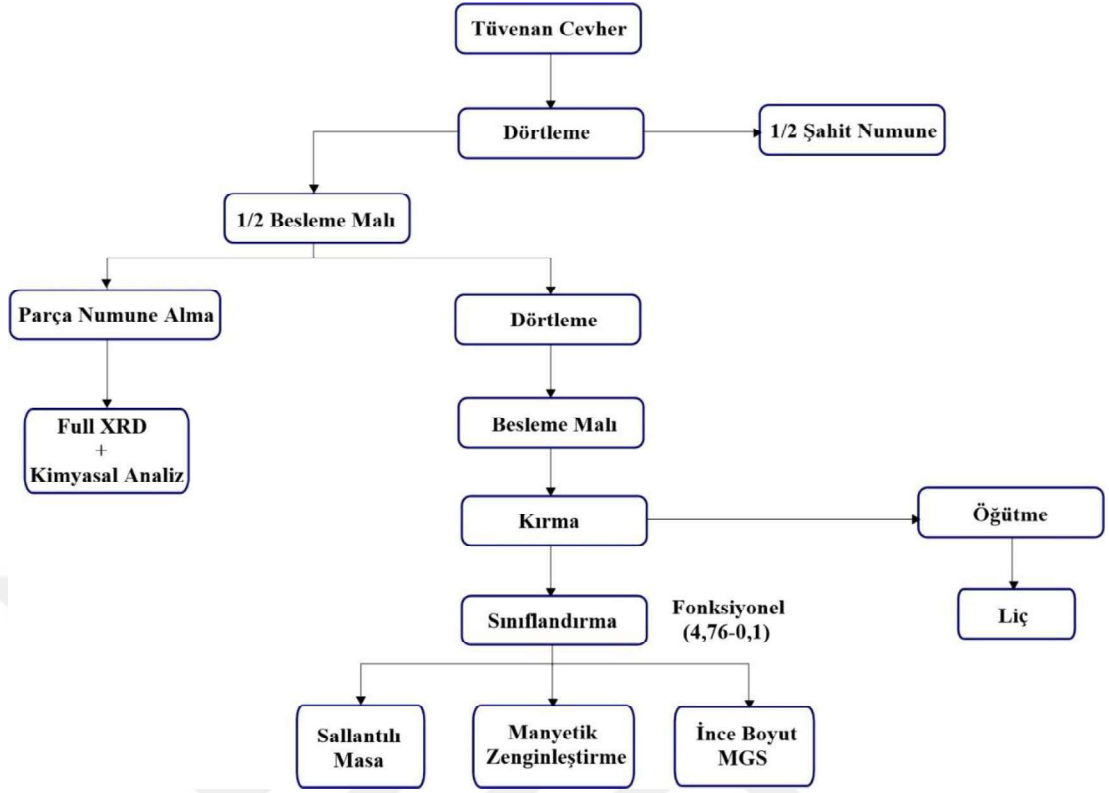
4.1 Malzeme

4.1.1 Cevher Tanımlama

Erzurum ili Karayazı Çepi bölgesinden temin edilen mangan cevheri zenginleştirme testleri öncesi numune harmanlama ve azaltma işlemlerine tabi tutulmuştur. Malzemeye ait tüvenan cevher görüntüsü Şekil 4.1’de ve kullanılması hedeflenen deneysel çalışmanın akım şeması 4.2’ de verilmektedir.



Şekil 4.1 Tüvenan cevher (Kişisel arşiv, 2017)



Şekil 4.2 Çalışma akım şeması

4.1.2 Numunenin Kimyasal Bileşimi

Numune fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Kimyasal analizler Perkin Elmer marka PinAAcle 500 model atomik absorpsiyon spektrometresinde yapılmıştır. Numuneye ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1’ de verilmiştir. Besleme malı numunesi %32,34 MnO içermektedir.

Tablo 4.1 Besleme malı kimyasal analiz sonuçları

Deney	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SO ₃	K.K
%	41,58	2,17	5,83	9,32	0,75	0,92	0,08	32,34	0,11	<0,01	6,9

4.1.3 Tane Boyutu ve Fraksiyonel Metal Dağılımı

Malzeme, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı’nda yer alan çeneli kırıcıda 4,76 mm’ye kırıldıktan sonra (4,76-2 mm), (2-1 mm), (1-0,5 mm), (0,5-0,3 mm), (0,3-0,1 mm) ve (-0,1 mm) boyutlarında sınıflandırılmıştır. Tablo 4.2’ de 4,76 mm altı besleme malı

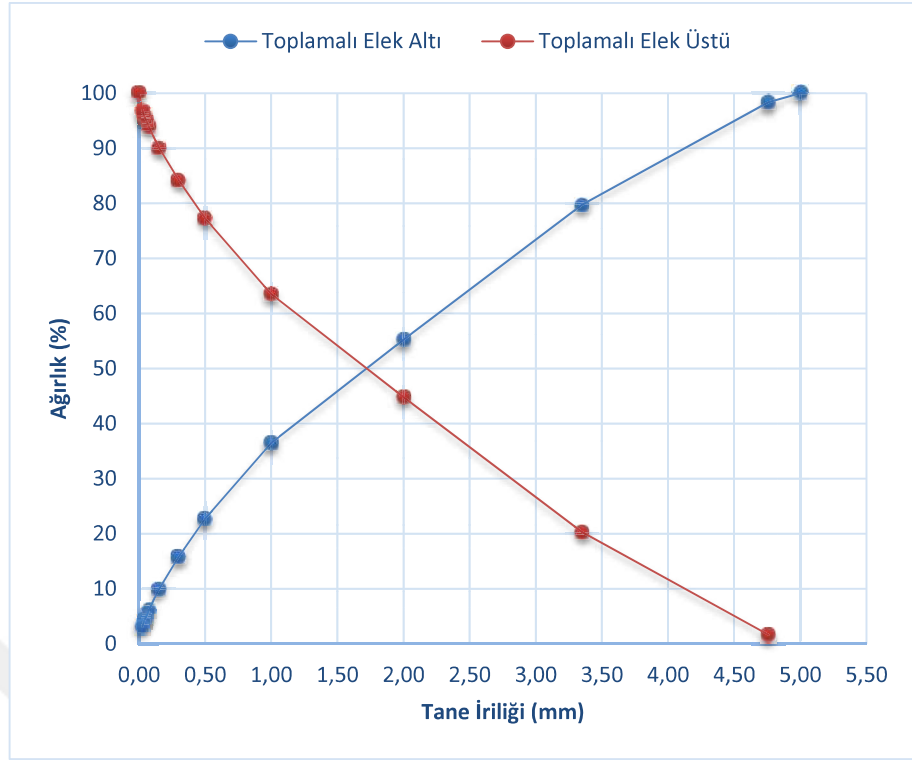
tane boyutu ve fraksiyonel Mn dağılımı verilmiştir. Şekil 4.3’de bölümümüz bünyesinde yer alan çeneli kırıcıya ait görüntü, Şekil 4.4’te besleme malı toplamalı elek altı ve toplamalı elek üstü grafiği ve Şekil 4.5’de ise besleme malı ve kırılmış ürüne ait elek analizi sonuçları verilmektedir.



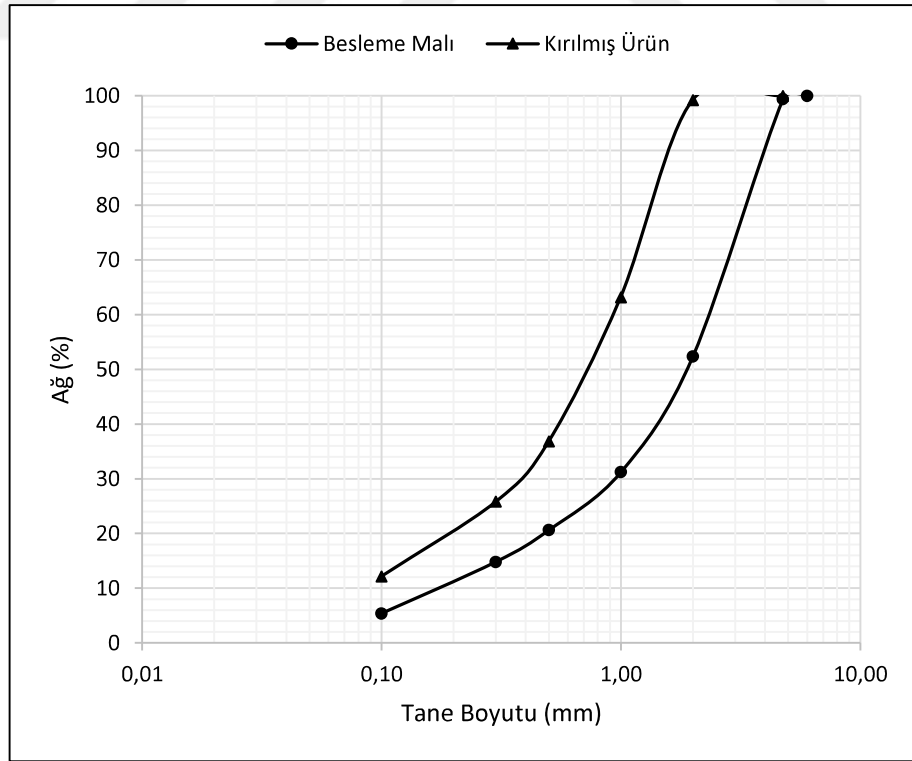
Şekil 4.3 DEÜ Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarına ait çeneli kırıcılar (Kişisel arşiv, 2018)

Tablo 4.2 – 4,76 mm besleme malı tane boyutu ve fraksiyonel Mn dağılımı

Tane İriliği (mm)	Ağırlık (%)	Mn (%)	Σ EA (%)	Σ EA Mn (%)	Σ EA Dağılım (%)	Σ EÜ (%)	Σ EÜ Mn (%)	Σ EÜ Dağılım (%)
4,76	1,63	24,60	100,00	24,47	100,00	1,63	24,60	1,64
4,76-3,35	18,64	26,19	98,37	24,47	98,36	20,27	26,06	21,59
3,35-2	24,51	24,04	79,73	24,06	78,41	44,79	24,95	45,67
2-1	18,76	24,48	55,21	24,08	54,33	63,55	24,81	64,44
1-0,5	13,74	21,70	36,45	23,87	35,56	77,29	24,26	76,62
0,5-0,3	6,91	25,73	22,72	25,18	23,38	84,19	24,38	83,88
0,3-0,15	5,94	25,85	15,81	24,95	16,12	90,13	24,47	90,15
0,15-0,075	3,79	25,77	9,87	24,40	9,85	93,92	24,53	94,15
0,075-0,053	1,28	25,60	6,08	23,55	5,85	95,20	24,54	95,48
0,053-0,038	0,68	25,37	4,81	23,01	4,52	95,87	24,55	96,18
0,038-0,025	1,04	24,58	4,13	22,63	3,82	96,91	24,55	97,22
0,025-0	3,09	21,97	3,09	21,97	2,78	100,00	24,47	100,00
BM Hesapla	100	24,47						



Şekil 4.4 Besleme malı toplamalı elek altı ve toplamalı elek üstü grafiği



Şekil 4.5 Besleme malı ve kırılmış ürün tane boyut dağılım grafiği

4.1.4 Redüktant Tanımlama

Mangan cevherinin liç işlemine tabii tutulmasında redüktant olarak talaş, atık çay, melas, mısır koçanı kullanılmıştır. Kullanılan redüktantlara ait genel bilgiler Tablo 4.3’ de verilmektedir.

Tablo 4.3 Redüktantların kimyasal bileşimi

Redüktant Türü	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Atık Çay	30,02	19,9	40
Mısır Koçanı	52	32	15
Talaş	33,7	22,6	33,8
Melas	-	0,1	-

4.1.4.1 Talaşın Tanımlanması

DEÜ Marangozhanesinden temin edilen talaş, öncelikle öğütme işleminden geçirilmiş, 212 µm altına elenerek elek altı deneylerde kullanılmak üzere harmanlanmıştır. Şekil 4.6’ da redüktant olarak kullanılan talaşın görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 4.6 Redüktant olarak kullanılan talaşın görüntüsü (Kişisel arşiv, 2019)

4.1.4.2 Atık Çay Tanımlanması

Çaykur Çay işletmesinden temin edilen atık çay, öğütülmüş ve 212µm altına elenerek elek altı deneylerde kullanılmak üzere harmanlanmıştır. Şekil 4.7’ da redüktant olarak kullanılan atık çayın görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 4.7 Redüktant olarak kullanılan atık çayın görüntüsü (Kişisel arşiv, 2019)

4.1.4.3 Melas Tanımlanması

Özel bir işletmeden satın alınan melas akışkan halde bulunduğu için herhangi ön bir hazırlama işlemlerine tabii tutulmadan direkt olarak deneylerde kullanılmıştır. Tablo 4.4’ te melasın kimyasal bileşimi yer almaktadır. Şekil 4.8’ de redüktant olarak kullanılan melas görüntüsü bulunmaktadır.

Tablo 4.4 Melasın kimyasal bileşimi

Redüktant Türü	Kuru Madde En Az (%)	Sakaroz En Az (%)	Ham Kül En Çok (%)	İnvert Şeker En Çok (%)
Melas	77	48	12	0,6



Şekil 4.8 Redüktant olarak kullanılan melasın görüntüsü (Kişisel arşiv, 2019)

4.1.4.4 Mısır Koçanı Tanımlanması

Özel bir işletmeden satın alınan mısır koçanı, diğer redüktantlarda uygulandığı gibi öğütülmüş ve $212\mu\text{m}$ altına elenerek elek altı deneylerde kullanılmak üzere harmanlanmıştır. Şekil 4.9’ da redüktant olarak kullanılan mısır koçanının görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 4.8 Redüktant olarak kullanılan melasın görüntüsü (Kişisel arşiv, 2019)

4.2 Yöntem

4.2.1 Kimyasal Analiz Yöntemi

Manganın kimyasal analizi temel amaç; Mangan (Mn) ve Demir (Fe) elementlerinin analiz edilmesidir. Manganın kimyasal analizi için en yaygın kullanılan yöntemler:

- a) Çözündürme yöntemi,
- b) Eritiş yöntemidir.

Bu yöntemler yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Yapılan tez çalışması kapsamında çözündürme ve eritiş yöntemlerinin uygulanması denenmiş, sonuçta eritiş yönteminin daha doğru sonuçlar verdiği görülerek, bu yöntem ile çalışmaya devam edilmiştir.

4.2.1.1 Çözündürme Yöntemi.

Çözündürme yönteminde, ilk adımda numune halkalı değirmen kullanılarak -100 µm altına öğütülmekte ve kimyasal analiz için malzeme uygun hale getirilmektedir. Spatül ile yaklaşık 20-25 g kadar numune vezine konularak, 105 °C' lik etüvde yaklaşık iki saat bekletilmektedir. Bu işlemde sonra etüvden çıkarılan vezinler, soğuması için desikatöre konulmaktadır. Beherler musluk suyu ile yıkanmakta ve az miktarda Nitrik asit (HNO₃) ile çeperlerinden temizlenmektedir. Sonraki adımda tekrar musluk suyundan geçirilmekte ve son olarak saf su ile yıkanmaktadır. Tartım almak için terazi üzerine boş bir kağıt (ortadan ikiye katlanır ve çukurlaşması sağlanır) konmakta, üzerine yaklaşık 1 g numune konmaktadır. Bu işlemin sonucunda numune tartımı alınmaktadır.

Tartımı alınan numune Nitrik asit (HNO₃) ile yıkanan beherlere konulmaktadır. Kağıt tekrar tartılmakta ve numune tartımından çıkarılmaktadır. Bu adımın yapılmasındaki temel amaç net numune miktarı bulmaktır. Beherlerin üzerine 30 ml

HCl eklenerek, saat camıyla kapatılmakta ve 200 °C' de manyetik ısıtıcıya konulmaktadır. Kaynatılıp 10 ml HNO₃ eklenmektedir. Çözelti içindeki siyahlıklar kaybolana kadar çözme işlemine devam edilmektedir. Eğer tepkime devam etmiyorsa, siyahlıklar bitene kadar HCl eklemeye devam edilmektedir. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra 50 ml su eklenmekte ve yaklaşık 25 dakika boyunca 245 °C' de manyetik ısıtıcıda ısıtılmaktadır. Balonjoje ve huniler saf su ile temizlenmektedir. Çözünen numune hunilerin içine yerleştirilen mavi filtre kağıdından geçirilerek balonjojeye (Filtre kağıdı temizlenene kadar saf sudan eklenerek)aktarılmaktadır. Sonunda okuma yapılmaktadır.

Büyük platin kroze 1000 °C' de bir saat boyunca fırında bekletilmekte, desikatörde bekletildikten sonra sabit tartımı alınmaktadır. Filtre kağıdı platin kroze içine konulmakta, tekrar fırına yerleştirilmektedir. Bu işlem için süre bir saattir. Isıtılan kroze soğuması için desikatöre konulmaktadır. Soğuduktan sonra tartımı alınmaktadır. Aradaki fark çözünmeyen numune miktarını vermektedir. Krozenin üzerine +5ml, +5ml, +5ml olacak şekilde HF eklenmekte, böylelikle silis uçurulmuş olmaktadır. Kroze tekrar bir saat süre boyunca fırında bekletilmekte ve sonra soğuması için desikatöre alınmaktadır. Sonunda ise soğuyan krozenin tartımı alınmaktadır. Sonuçta ise aradaki tartım farkı uçan silis miktarını vermektedir.

4.2.1.2 Eritiş Yöntemi.

Eritiş yönteminin de yine ilk adımında halkalı değirmende -100 µm altına getirilerek, malzeme kimyasal analiz için uygun hale getirilmektedir. Spatül ile yaklaşık 20-25 g numune vezine konmakta ve 105 °C'lik etüvde yaklaşık iki saat süre boyunca bekletilmektedir. Etüvden çıkarılan vezinler soğuması için desikatöre konulmaktadır. Platin krozeler 1000 °C'lik fırında yaklaşık bir saat süre boyunca bekletilmekte ve soğuması için desikatöre konulmaktadır. Soğuyan platin kroze hassas teraziye konularak, darası alınmakta ve üzerine 0,2500 g numune eklenmektedir. Numunenin üzerine toplam ağırlığı 3,00 g olacak şekilde Lityum Tetraborat eklenmekte ve homojen olana kadar karıştırılmaktadır. 1000 °C'lik fırında yaklaşık bir saat bekletilmekte, soğuması için desikatöre konulmaktadır. Soğuyan krozeler saf

suyla temizlenen beherlere konulur ve üzerine 10 ml HCl, 100 ml saf su eklenmektedir. Sonrasında 185 °C’de karıştırılarak (kroze içine konan balık yardımı ile) kaynatılmaktadır. Kaynatılan numune huniler yardımıyla balonjojelere aktarılmakta ve çizgiye gelecek şekilde saf su eklenmektedir. Tüm bu işlemlerin sonucunda ise okuma işlemleri yapılmaktadır.

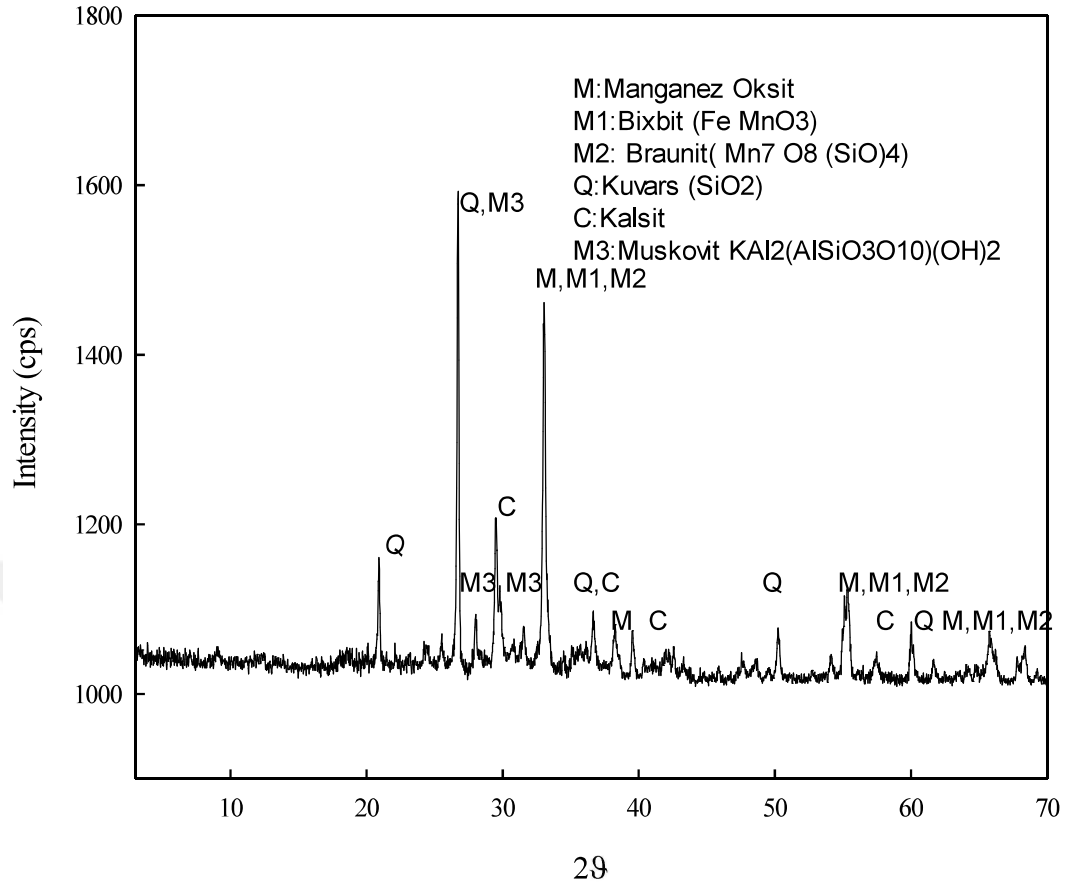
Eritiş yöntemi ile elde edilen numunelerin Mn ve Fe’in kimyasal analizi için, Şekil 4.10’ da verilen Perkin Elmer marka PinAAcle 500 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.



Şekil 4.10 Perkin Elmer marka PinAAcle 500 model atomik absorpsiyon spektrometresi (Kişisel arşiv, 2018)

4.2.2 X-Işını Difraksiyon Analiz Yöntemi

Mineral tayini Rigaku marka Miniflex-2 model X-Işını difraktometresinde, Cu katot tüpü ve nikel filtre kullanılarak 30 kv 15 mA’de yapılmıştır X-ışını saçınım (XRD) diyagramı Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Cevher içinde ana mineral olarak mangan oksit (Mn_2O_3), gang minerali olarak kuvars (SiO_2) ve kalsit ($CaCO_3$), muskovit $[(KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2)]$ mineralleri tayin edilmiştir.



Şekil 4.11 Besleme malı XRD diyagramı

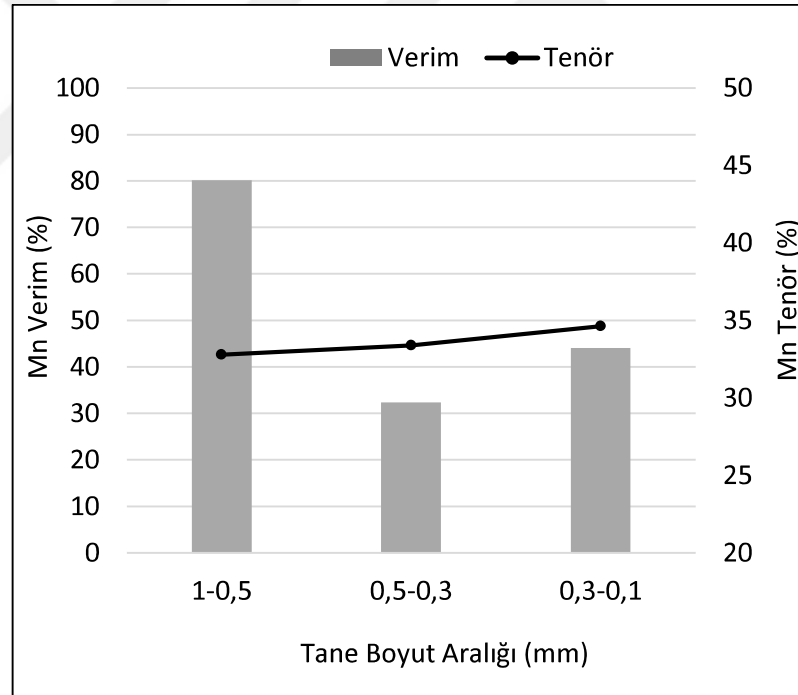
4.3 Bulgular ve İrdeleme

4.3.1 Sallantılı Masa Zenginleştirme Çalışmaları

Belirli fraksiyonlarda sınıflandırılmış (1-0,5 mm, 0,5-0,3 mm, 0,3-0,1 mm tane boyutlarında) numune, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı'na ait Denver Wilfley laboratuvar tipi sallantılı masa kullanılarak 300 Stroke genlikte ve 12 L/dk yıkama suyu miktarında zenginleştirilmeye çalışılmıştır (Şekil 4.12). Sallantılı masa ile zenginleştirme deney sonuçları Şekil 4.13'te verilmektedir.



Şekil 4.12 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarına ait Denver Wilfley laboratuvar tipi sallantılı masa (Kişisel arşiv, 2018)



Şekil 4.13 Sallantılı masa ile zenginleştirme deney sonuçları

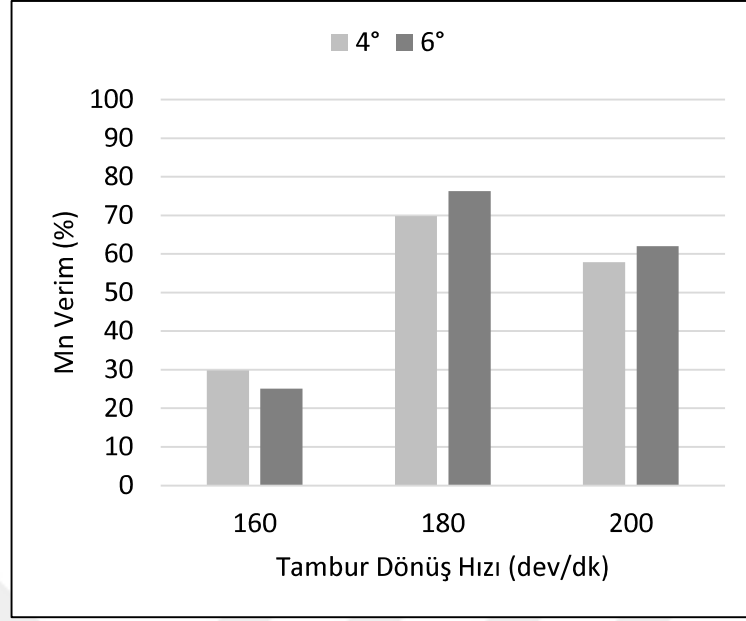
Masa testlerinde görüldüğü üzere tane boyutu inceldikçe verimde düşme olmuştur. Masa deneylerinde, en iyi sonuçlar 1-0,5 mm boyutunda gerçekleşmiş olup %21 Mn tenörlü masa beslemesinden %32,79 Mn tenörlü konsantre %80,15 verim ile elde edilmiştir.

4.3.2 Multi Gravite Ayırıcı (MGS) Zenginleştirme Çalışmaları

MGS denemeleri, -0,1 mm tane boyutunda Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı'nda bulunan Mozley marka C900 model multi gravite ayırıcıda gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). Deneylerde, tambur devrinin (160-180-200 dev/dk), yıkama suyu miktarının (2-4-6 L/dk) ve tambur eğiminin (4° - 6°) etkisi araştırılmıştır. Deneyler %25 katı oranı ve 2,5 L/dk besleme hızı sabit tutularak yapılmıştır. 4 L/dk yıkama suyu miktarı sabit tutularak 4 ve 6 derece tambur eğiminde gerçekleştirilen MGS denemelerinde en iyi Mn kazanma verimi ve 180 dev/dk tambur hızında gerçekleşmiştir. Tambur hızı arttırıldığında verim düşmektedir. Devir miktarına göre elde edilen veriler Şekil 4.15'de gösterilmiştir. 180 Dev/dk tambur hızında Mn tenörü %24,58'den %36,00'a yükselmiştir. Tambur hızı denemelerinde 6° tambur eğiminde, 180 dev/dk'da Mn verimi %76,32 de elde edilmiştir.

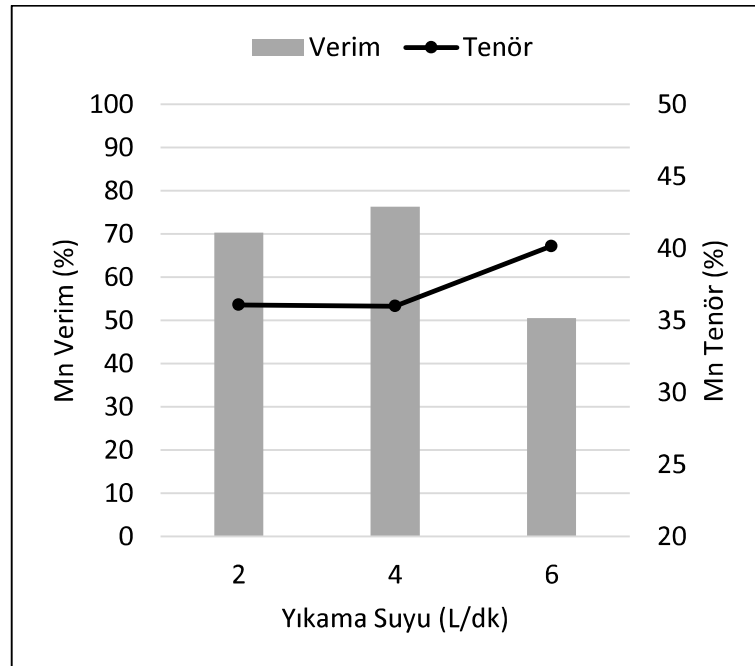


Şekil 4.14 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarına ait Mozley Multi Gravite Ayırıcı (Kişisel arşiv, 2018)



Şekil 4.15 MGS tambur dönüş hızı deney sonuçları

Yıkama suyu miktarının belirlenmesi için 6° derece tambur eğiminde üç farklı test yapılmıştır. Şekil 4.16'dan da görüleceği üzere yıkama suyu miktarı arttırıldıkça tenör artmakta verim ise azalmaktadır. En uygun yıkama suyu miktarı, konsantrenin %36 Mn tenör ve %76,32 verimle elde edildiği 4 L/dk olarak seçilmiştir. MGS deneyleri için optimum çalışma parametreleri Tablo 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.16 MGS yıkama suyu deney sonuçları

4.3.3 Manyetik Zenginleştirme Çalışmaları

Manyetik ayırma testleri, sınıflandırılmış numunenin (4,76-0,3 mm) boyut aralıklarında Mıknatıs Sanayi marka kuru bantlı manyetik ayırıcıda 2000 Gauss manyetik alan şiddetinde, (0,5-0,1 mm) boyut aralıklarında ise Boxmag Rapid marka yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıda (HGMS), 5000, 10000 ve 15000 Gauss manyetik alan şiddetinde gerçekleştirilmiştir. Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarı'nda bulunan kuru bantlı manyetik ayırıcı Şekil 4.17'de, Boxmag Rapid marka HGMS cihazı Şekil 4.18'de gösterilmektedir.

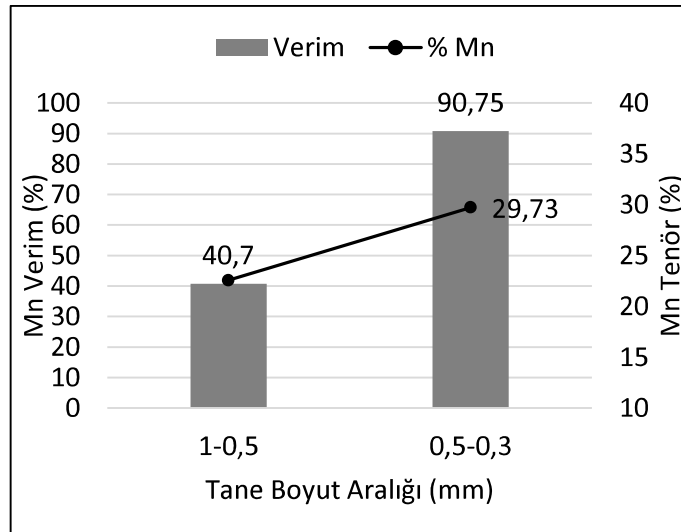


Şekil 4.17 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarına ait bantlı kuru manyetik ayırıcı (Kişisel arşiv, 2018)



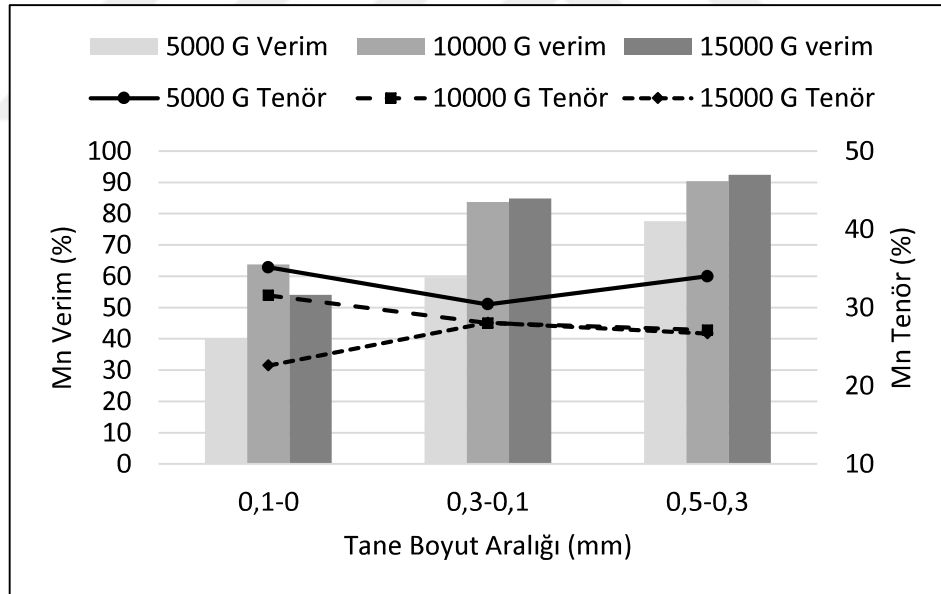
Şekil 4.18 DEU Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Laboratuvarına ait Boxmag Rapid marka HGMS cihazı (Kişisel arşiv, 2018)

(4,76-2) mm, (2-1) mm, (1-0,5) mm, (0,5-0,3) mm boyut aralıklarında uygulanan kuru bantlı manyetik ayırıcı test sonuçları Şekil 4.19’da gösterilmiştir. (4,76-2) mm ve (2-1) mm fraksiyonlarında Mn kazanımı % 0,01 den küçüktür. Tane boyutu incelidikçe manyetik ürün kazanma verimi ve Mn tenörü artmaktadır. En iyi sonuçlar 0,5-0,3 mm tane boyut aralığında 2000 gauss manyetik alan şiddetinde elde edilmiştir.



Şekil 4.19 Kuru bantlı manyetik ayırma deney sonuçları

(0,5-0,3) mm, (0,3-0,1) mm ve (-0,1) mm fraksiyonlarında, 5000, 10000 ve 15000 Gauss manyetik alan şiddetinde gerçekleştirilen HGMS deneylerine ait sonuçlar, Şekil 4.20’de verilmiştir. Tane boyutu arttırıldığında verim artışı gözlenmiştir. Manyetik alan şiddetinin arttırılması durumunda (0,5-0,3) mm ve (0,3-0,1) mm tane boyutlarında verimde artış gözlenirken, 0,1 mm altındaki ince fraksiyonda yapılan deneyde, 10000 Gaussa kadar verimde artışın devam ettiği; ancak manyetik alan şiddetinin 15000 Gaussa arttırılmasıyla verimde düşüş gerçekleştiği gözlenmiştir. Verimdeki bu düşüşün, manyetik alandan etkilenen ince fraksiyondaki tanelerin, salkımlaşarak selektiviteyi etkilemesinden kaynakladığı düşünülmektedir. En yüksek Mn verimi, %25,73 Mn tenörlü (0,5-0,3) mm fraksiyonuna uygulanan 15000 Gauss manyetik alan şiddetiyle elde edilmiştir. Bu deney sonucunda %26,7 Mn tenörlü konsantre %92,45 Mn verimiyle, elde edilmiştir. En yüksek Mn tenörü, 24,58 Mn tenörlü 0,1 mm altında 5000 Gauss manyetik alan şiddetiyle elde edilmiştir. Elde edilen konsantrenin tenörü %40,03 verim ile % 35,15 Mn tenörüne çıkarılmıştır.



Şekil 4.20 HGMS zenginleştirme deney sonuçları

4.3.4 Kimyasal Liç Deneyleri

Yapılan ön çalışmalar ışığında liç deneyleri için uç parametreler belirlenmiş ve buna göre yapılacak çalışmalar planlanmıştır. Başlangıç olarak farklı redüktantların

Mn verimi üzerindeki etkisini incelemek için her redüktattan 5g kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde çözücü ortam olarak H₂SO₄ kullanılmıştır. Tez kapsamındaki deneylerde, redüktant miktarı, H₂SO₄ derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı oranı üzerine çalışmalar yapılmıştır. (2,5; 5; 7,5; 10 ve 15)g redüktant miktarlarının, (1,5; 2; 2,5 ve 3)M H₂SO₄ derişimlerinin, 60 °C; 70 °C; 80 °C; 90 °C ve 95 °C liç sıcaklıklarının, 300 devir/dk; 400 devir/dk ve 500 devir/dk karıştırma hızlarının, %5; %10 ve %15 katı oranlarının, mangan kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Redüktant çeşidi olarak başlangıçta mısır koçanı, talaş, melas ve atık çay seçilmiştir. Seçilen redüktanta 212 µm altına öğütülmüştür. Liç deneyleri 106 µm altına öğütülmüş %25,27 Mn ve %3,55 Fe içeren mangan cevheri ile gerçekleştirilmiştir.

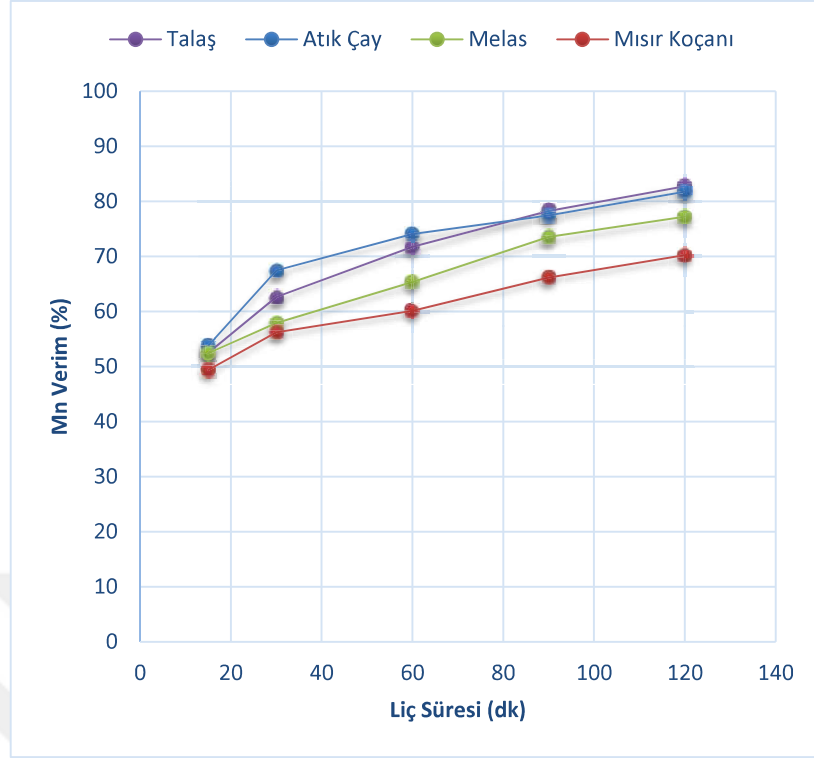
4.3.4.1 Redüktant Türünün Çözünme Verimlerine Etkisi

Liç yönteminde en önemli etmenlerden ilki redüktant seçimi ve miktarıdır. Tablo 4.5’ da redüktant seçimi ve miktarı için sabit parametreler yer almaktadır.

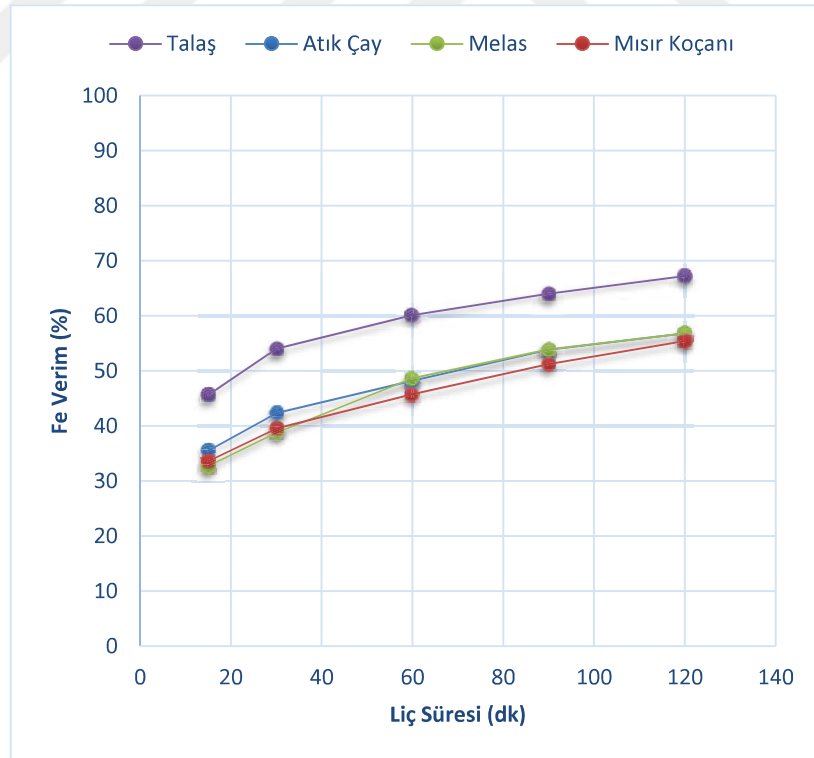
Tablo 4.5 Redüktant seçim ve miktarı için sabit parametreler

Cevher Miktarı (g)	Çözücü Hacmi (ml)	Asit Derişimi (M)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (devir/dk)
50	500	2	90	400

Tablo 4.5’te yer alan değerler sabit tutulup, her birinden 5’er gram kullanılmak suretiyle dört farklı redüktant ile kinetik deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. En yüksek verim talaş ve atık çayda elde edilmiştir. Şekil 4.21’de farklı redüktantlarda süreye bağlı Mn verim grafiği verilirken, Şekil 4.22’de yine farklı redüktantlarda süreye bağlı Fe verim grafiği görülmektedir.



Şekil 4.21 Farklı redüktant türlerinin Mn liç verimine etkileri

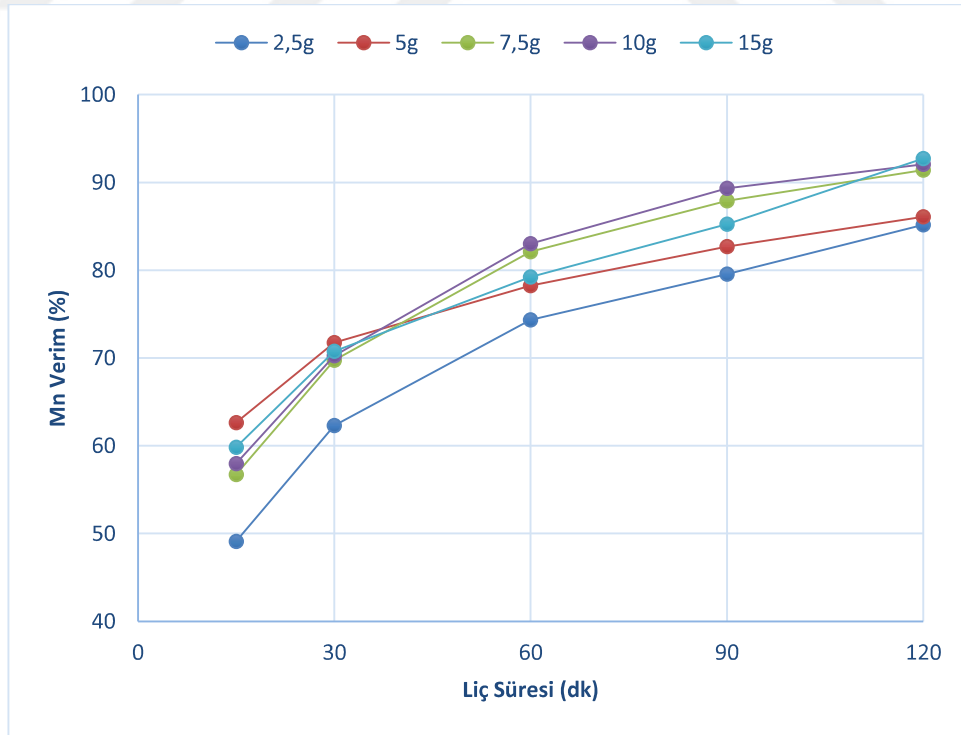


Şekil 4.22 Farklı redüktant türlerinin Fe liç verimine etkileri

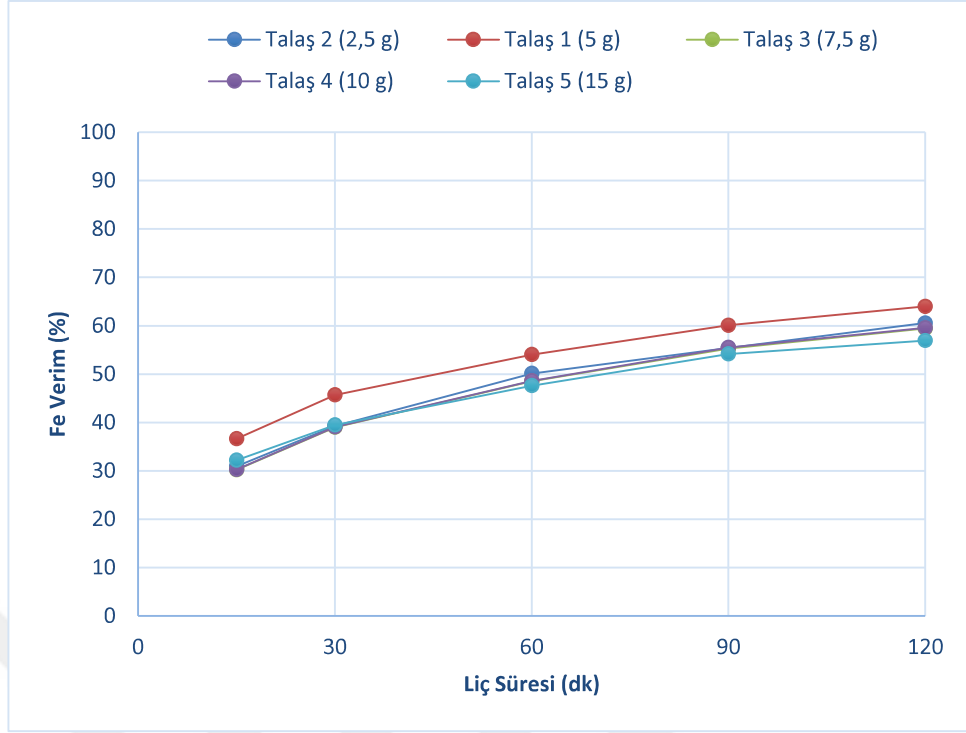
4.3.4.2 Redüktant Miktarının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi

Redüktat seçim deneylerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda yüksek Mn verimi elde edilen talaş ve atık çay kullanılarak redüktant miktarının Mn - Fe çözünme verimi üzerindeki etkisini yorumlamak için süreye bağlı liç deneyleri yapılmıştır.

4.3.4.2.1 Talaş Miktarının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi. (2,5; 5; 7,5; 10 ve 15)g talaş kullanılarak 5 farklı redüktant miktarı için süreye bağlı liç deneyleri Tablo 4.5'te yer alan değerler sabit tutularak yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Sonuçta ise; talaş miktarı ile Mn ve Fe verimleri arasında doğru orantı olduğu ve buna bağlı olarak; talaş miktarı arttıkça Mn ve Fe kazanımının arttığı gözlenmiştir. (7,5 - 10 - 15)g'da elde edilen verimler birbirine çok yakın bulunmuştur. En yüksek Mn kazanımı 120 dk süre sonunda %92,72 Mn verimiyle 15 g talaş kullanılarak elde edilmiştir.

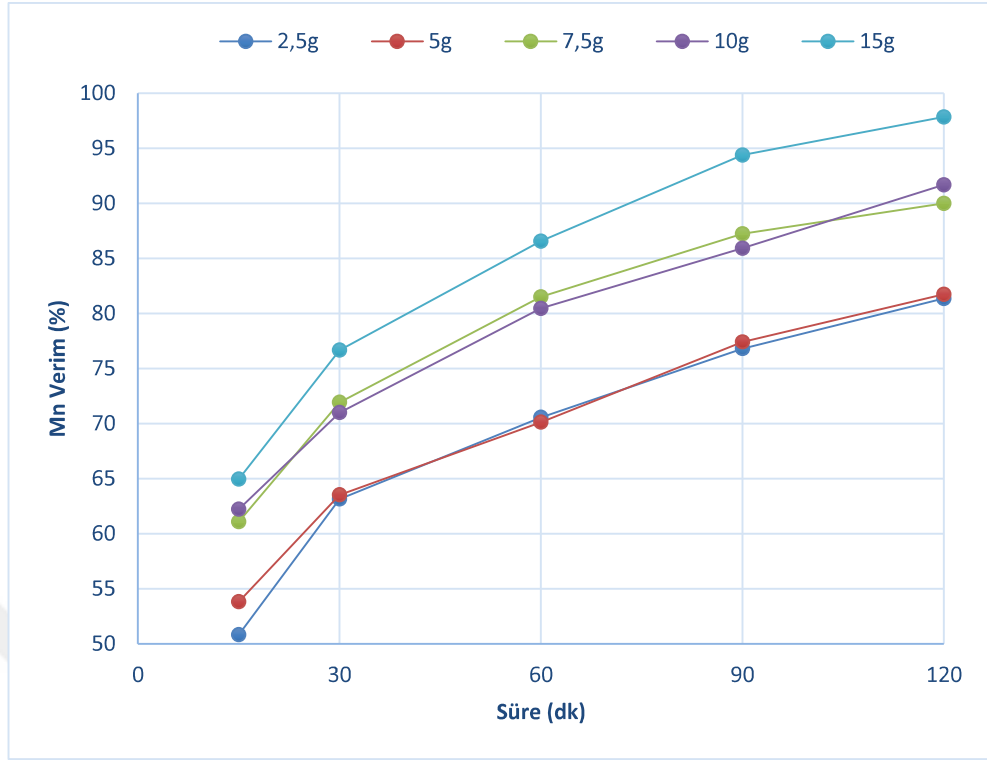


Şekil 4.23 Süreye ve talaş kullanım miktarına bağlı Mn verim grafiği

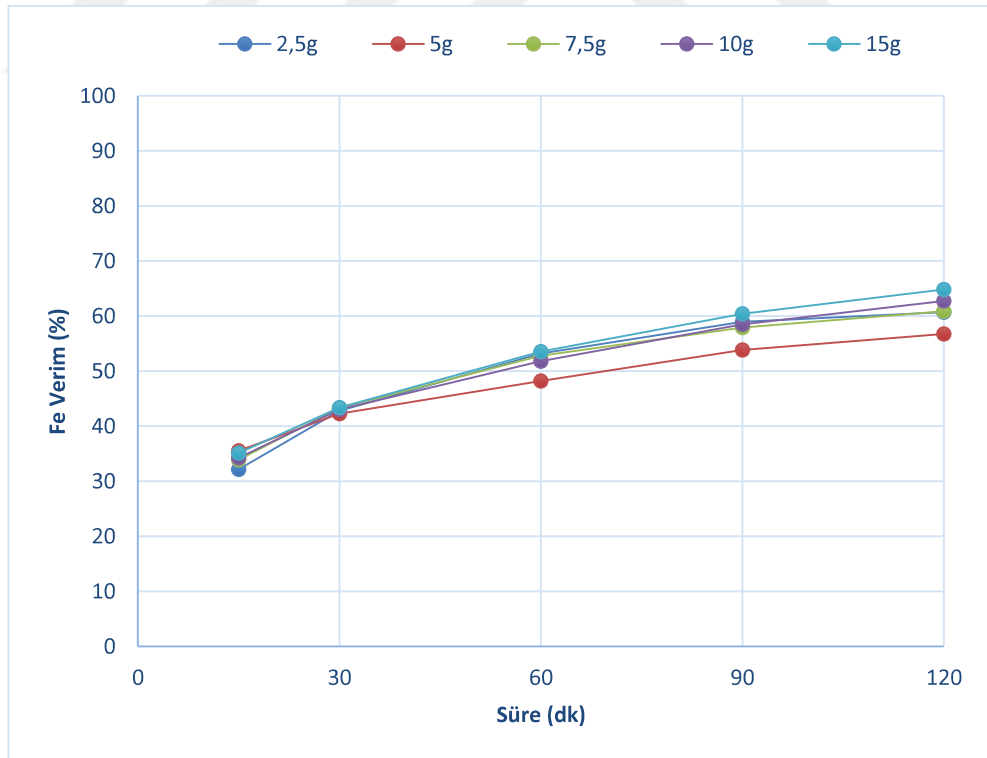


Şekil 4.24 Süreye ve talaş kullanım miktarına bağlı Fe verim grafiği

4.3.4.2.2 Atık Çay Miktarının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi. (2,5; 5; 7,5; 10 ve 15)g atık çay kullanılarak 5 farklı redüktant miktarı için süreye bağlı liç deneyleri Tablo 4.5’de verilen değerler sabit tutularak yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.25 ve şekil 4.26’ da gösterilmiştir. Atık çay miktarı arttıkça Mn ve Fe kazanımının arttığı gözlenmiştir. En yüksek Mn kazanımı 120 dk süre sonunda %97,84 Mn verimiyle 15 g talaş kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.25 Süreye ve atık çay kullanımına bağlı Mn verim grafiği



Şekil 4.26 Süreye ve atık çay kullanımına bağlı Fe verim grafiği

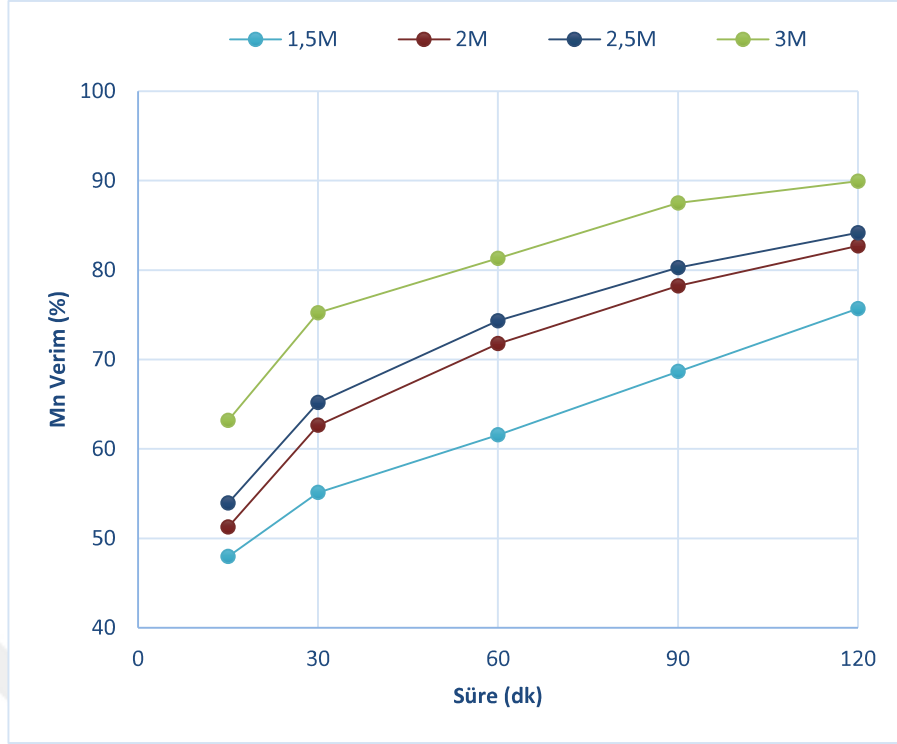
4.3.4.3 H_2SO_4 Derişiminin Mn - Fe Çözünmesine Etkisi

Talaş ve atık çay kullanılarak asit derişiminin Mn - Fe çözünme verimi üzerindeki etkisini yorumlamak için süreye bağılı liç deneyleri yapılmıştır. Deney için sabit parametreler Tablo 4.6' da verilmektedir

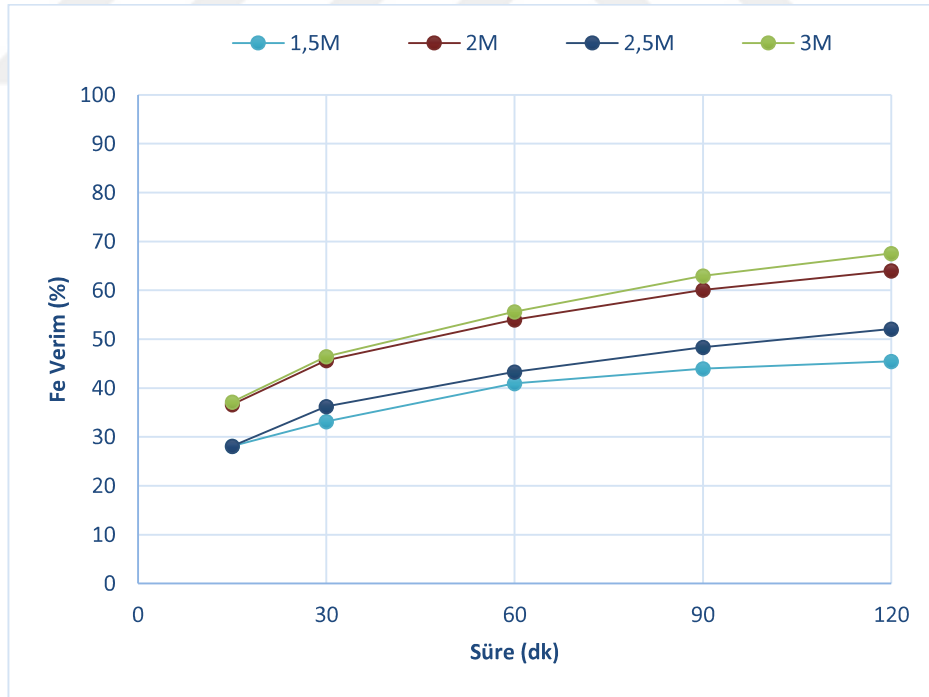
Tablo 4.6 Asit derişim deneyi için sabit parametreler

Cevher Miktarı (g)	Çözücü Hacmi (ml)	Redüktant Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (devir/dk)
50	500	5	90	400

4.3.4.3.1 *Talaş ile Yapılan Deneylerde Asit Derişiminin Mn - Fe Çözünmesine Etkisi.* Talaş kullanılarak 1,5 M; 2 M; 2,5 M ve 3 M H_2SO_4 derişimlerinde Tablo 4.6' da yer alan değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir. H_2SO_4 derişimi arttıkça Mn kazanma veriminin arttığı gözlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen en yüksek Mn kazanımı %89,93 verimle 3 M H_2SO_4 kullanılarak elde edilmiştir. 5 g talaş kullanılarak yüksek Mn kazanımı elde edilen bu deney 7,5 g talaş kullanılarak tekrarı yapılmıştır. Redüktant miktarı arttığı için daha yüksek Mn kazanımını olan %95,51'e ulaşılmıştır.

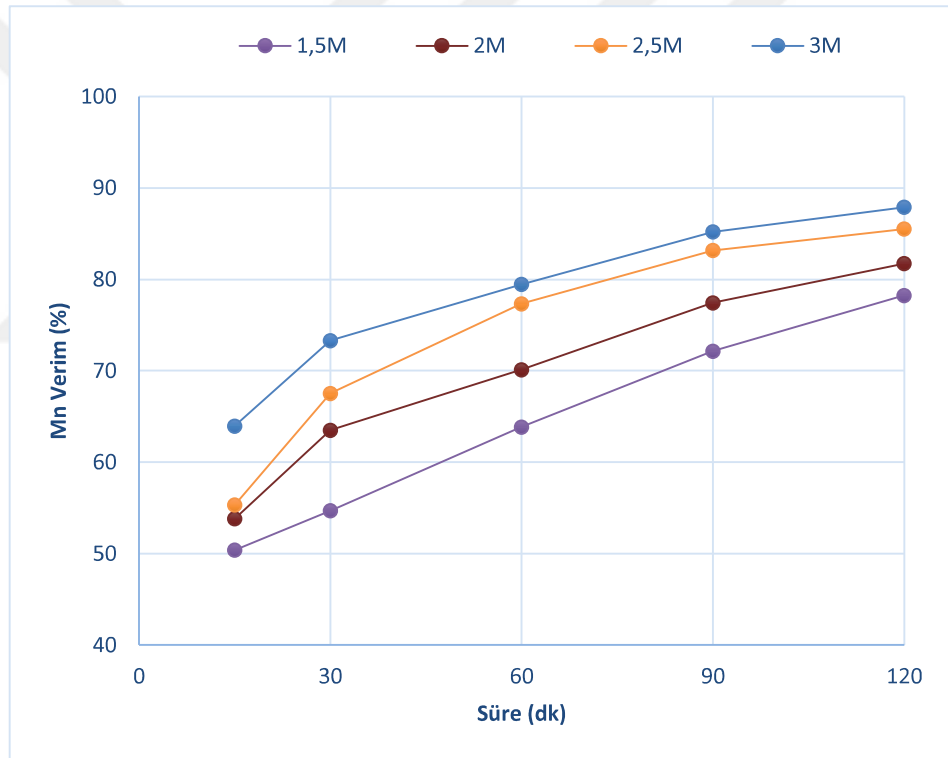


Şekil 4.27 Talaş için süreye ve asit derişimine bağı Mn verim grafiğı

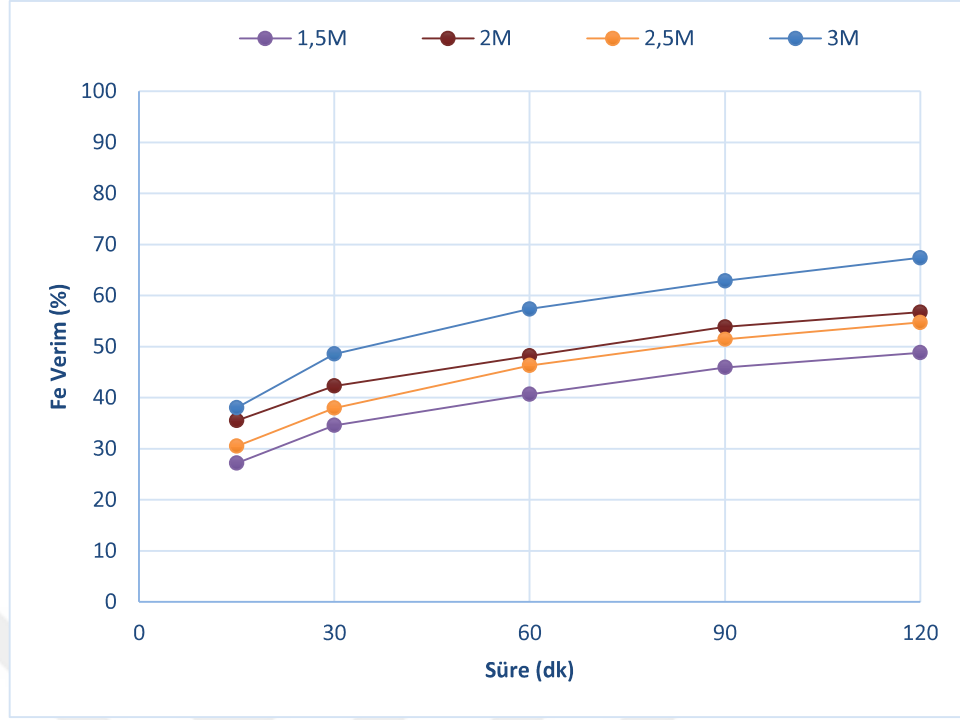


Şekil 4.28 Talaş için süreye ve asit derişimine bağı Fe verim grafiğı

4.3.4.3.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Asit Derişiminin Mn - Fe Çözünmesine Etkisi. Atık çay kullanılarak 1,5 M; 2 M; 2,5 M ve 3 M H₂SO₄ derişimlerinde Tablo 4.6’da verilen değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da verilmiştir. H₂SO₄ derişimi arttıkça Mn kazanımı arttığı gözlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen en yüksek Mn kazanımı %87,91 verimle 3M H₂SO₄ kullanılarak elde edilmiştir. 5 g talaş kullanılarak yüksek Mn kazanımı elde edilen bu deney 7,5 g talaş kullanılarak tekrarı yapılmıştır. Redüktant miktarı arttığı için daha yüksek Mn kazanımı %96,79 görülmüştür.



Şekil 4.29 Atık çay için süreye ve asit derişimine bağlı Mn verim grafiğı



Şekil 4.30 Atık çay için süreye ve asit derişimine bağı Fe verim grafiğı

4.3.4.4 Sıcaklığın Mn - Fe Çözünmesine Etkisi

Talaş ve atık çay kullanılarak sıcaklığın Mn - Fe çözünme verimi üzerindeki etkisini yorumlamak için süreye bağı liç deneyleri yapılmıştır. Deney kapsamında kullanılan sabit parametreler Tablo 4.7' de verilmektedir.

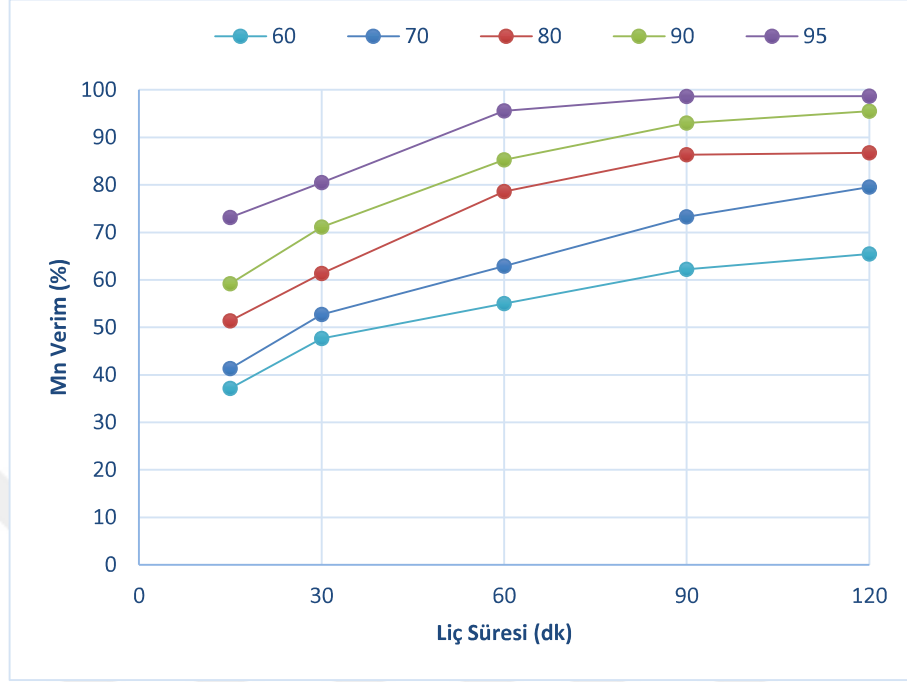
Tablo 4.7 Sıcaklık deneyi için sabit parametreler

Cevher Miktarı (g)	Çözücü Hacmi (ml)	Redüktant Miktarı (g)	Asit Derişimi (M)	Karıştırma Hızı (devir/dk)
50	500	7,5	3	400

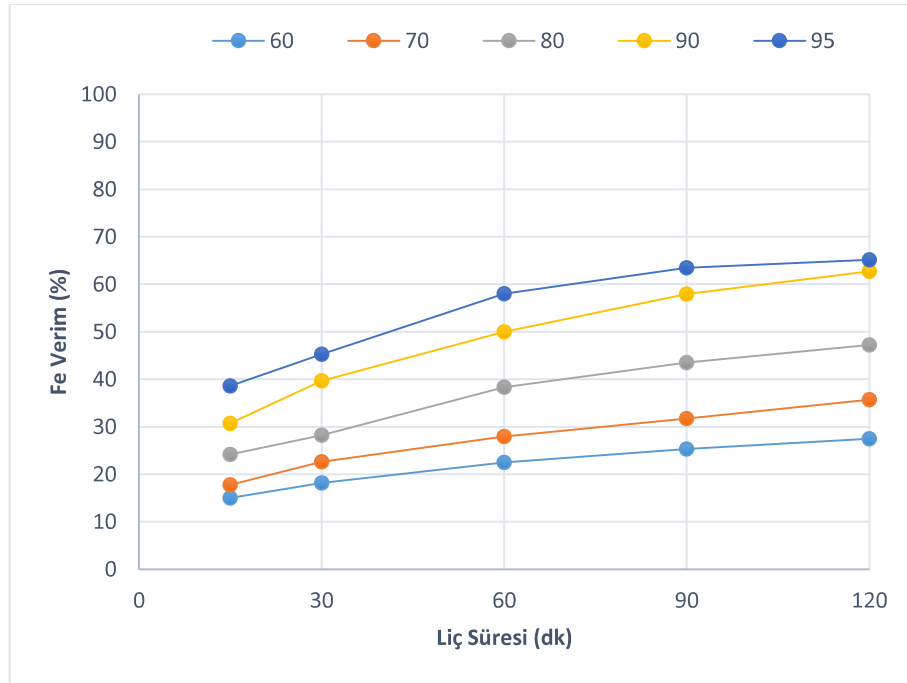
4.3.4.4.1 Talaş ile Yapılan Deneylerde Sıcaklığın Mn - Fe Çözünmesine Etkisi.

Talaş kullanılarak 60 °C; 70 °C; 80 °C; 90 °C ve 95 °C liç sıcaklıklarında Tablo 4.7'de belirtilen değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdığı Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Deneyler sonucunda Mn ve Fe kazanımının sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir. En

yüksek Mn kazanımı 95 °C’de %98,65 verimle 120 dk süre sonunda elde edilmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’te verilmiştir.



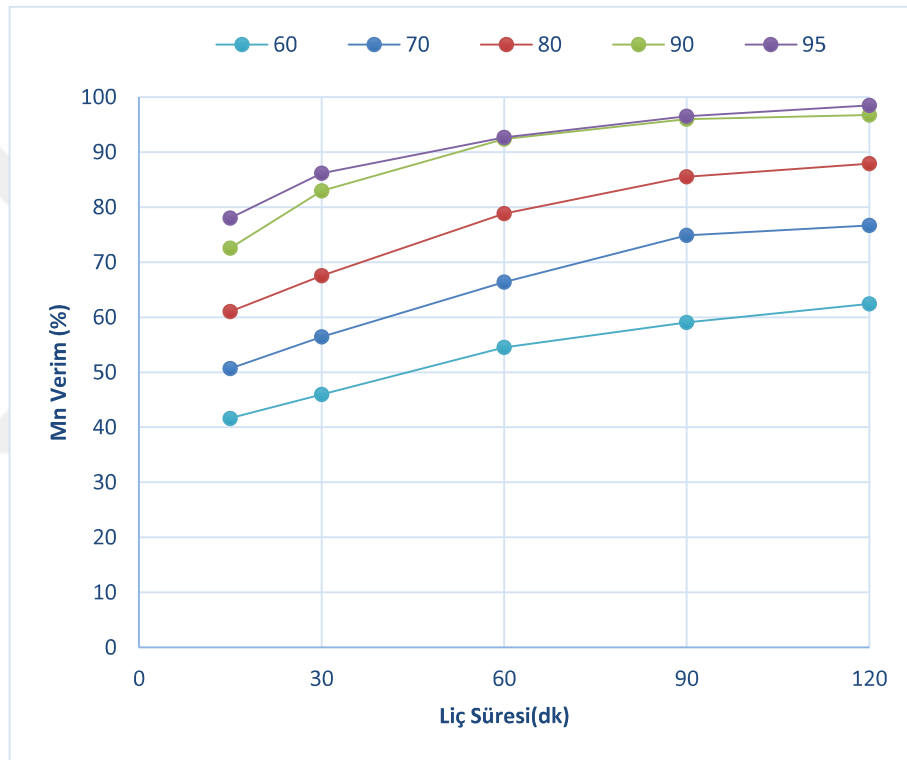
Şekil 4.31 Talaş için süreye ve sıcaklığa bağlı Mn verim grafiği



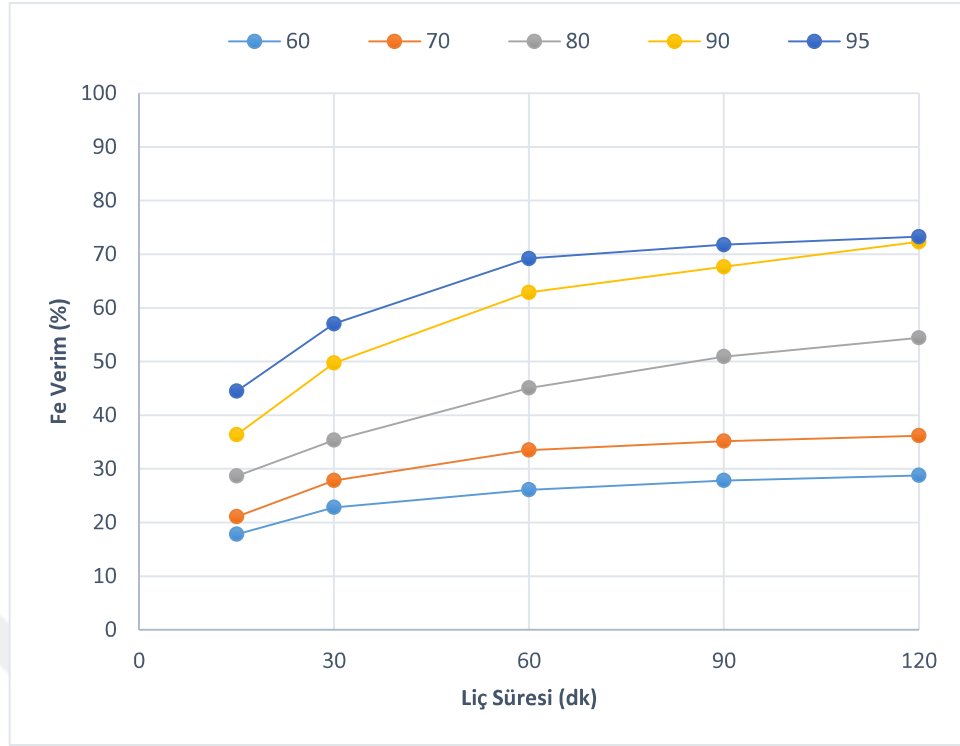
Şekil 4.32 Talaş için süreye ve sıcaklığa bağlı Fe verim grafiği

4.3.4.4.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Sıcaklığın Mn - Fe Çözünmesine Etkisi.

Atık çay kullanılarak 60 °C; 70 °C; 80 °C; 90 °C ve 95 °C liç sıcaklıklarında Tablo 4.7’de gösterilmiş olan değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Deneyler sonucunda Mn ve Fe kazanımının sıcaklık arttıkça arttığı ve en iyi Mn kazanımı 95 °C’de %98,50 verimle 120 dk süre sonunda gerçekleşmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’ de verilmiştir.



Şekil 4.33 Atık çay için süreye ve sıcaklığa bağlı Mn verim grafiği



Şekil 4.34 Atık çay için süreye ve sıcaklığa bağlı Fe verim grafiği

4.3.4.5 Karıştırma Hızının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi

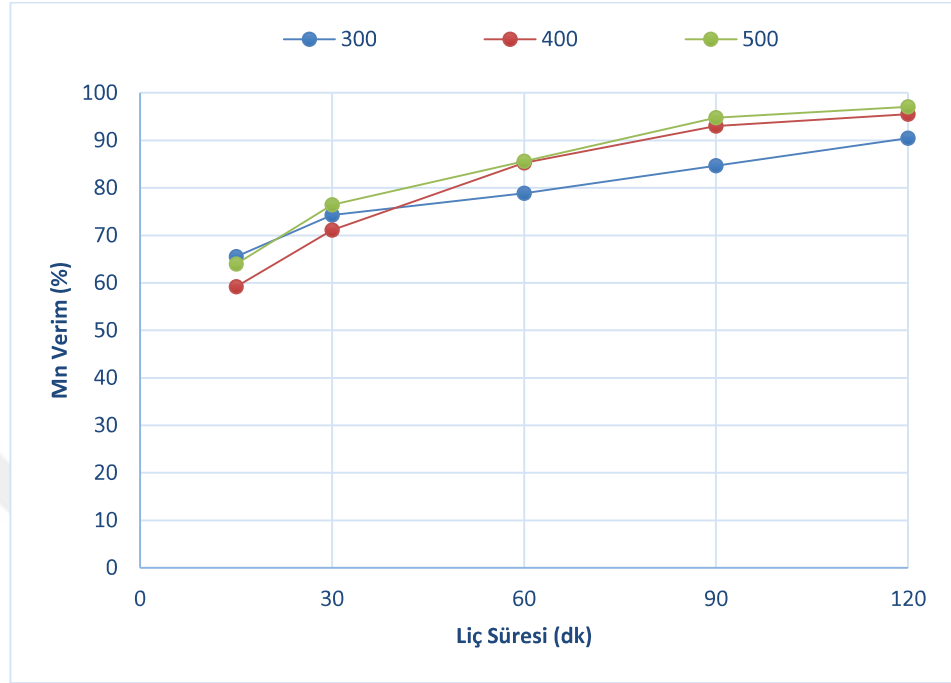
Talaş ve atık çay kullanılarak karıştırma hızının Mn - Fe çözünme verimi üzerindeki etkisini yorumlamak için süreye bağlı liç deneyleri yapılmıştır. Deney kapsamında sabit tutulan parametreler Tablo 4.8’ de verilmektedir.

Tablo 4.8 Karıştırma hızı deneyi için sabit parametreler

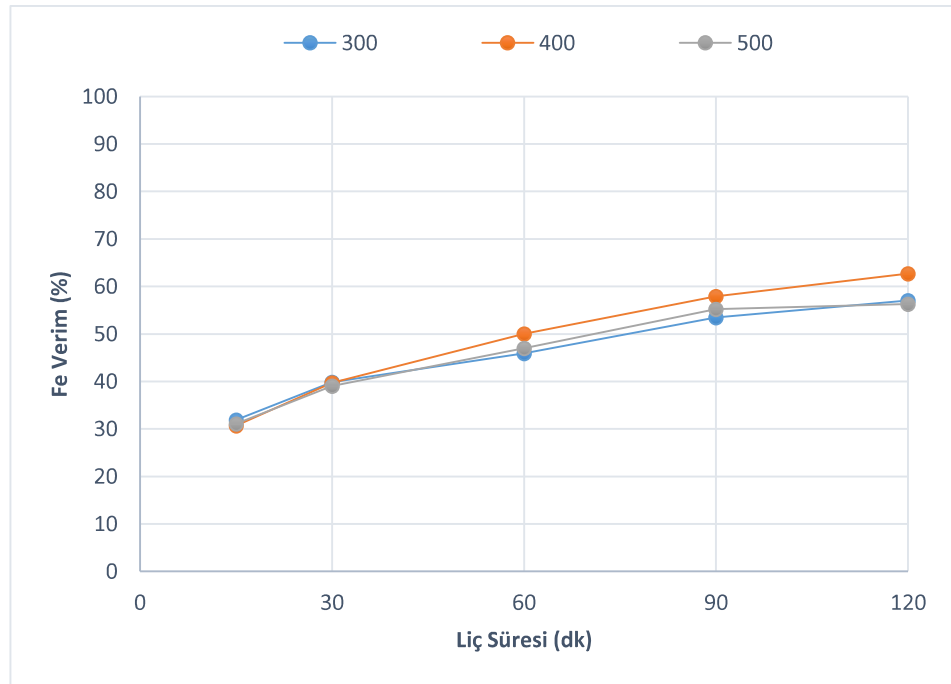
Cevher Miktarı (g)	Çözücü Hacmi (ml)	Redüktant Miktarı (g)	Asit Derişimi (M)	Sıcaklık (°C)
50	500	7,5	3	90

4.3.4.5.1 Talaş ile Yapılan Deneylerde Karıştırma Hızının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi. Talaş kullanılarak 300 devir/dk, 400 devir/dk ve 500 devir/dk karıştırma hızlarında Tablo 4.8’de yer alan değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda Mn ve Fe kazanımının karıştırma

hızı arttıkça arttığı ve 500 devir/dk'da %97,05 verimle 120 dk sonunda en iyi sonuca ulaştığı görülmüştür. Deney sonuçları Şekil 4.35 ve Şekil 4.36' da verilmiştir.

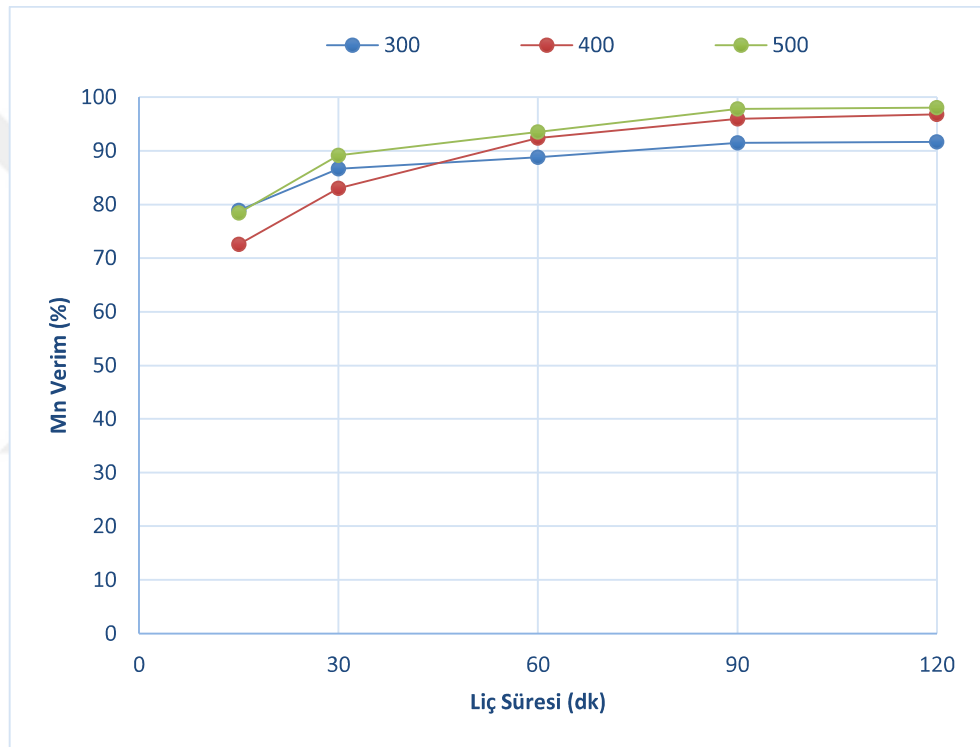


Şekil 4.35 Talaş için süreye ve karıştırma hızına bağlı Mn verim grafiği

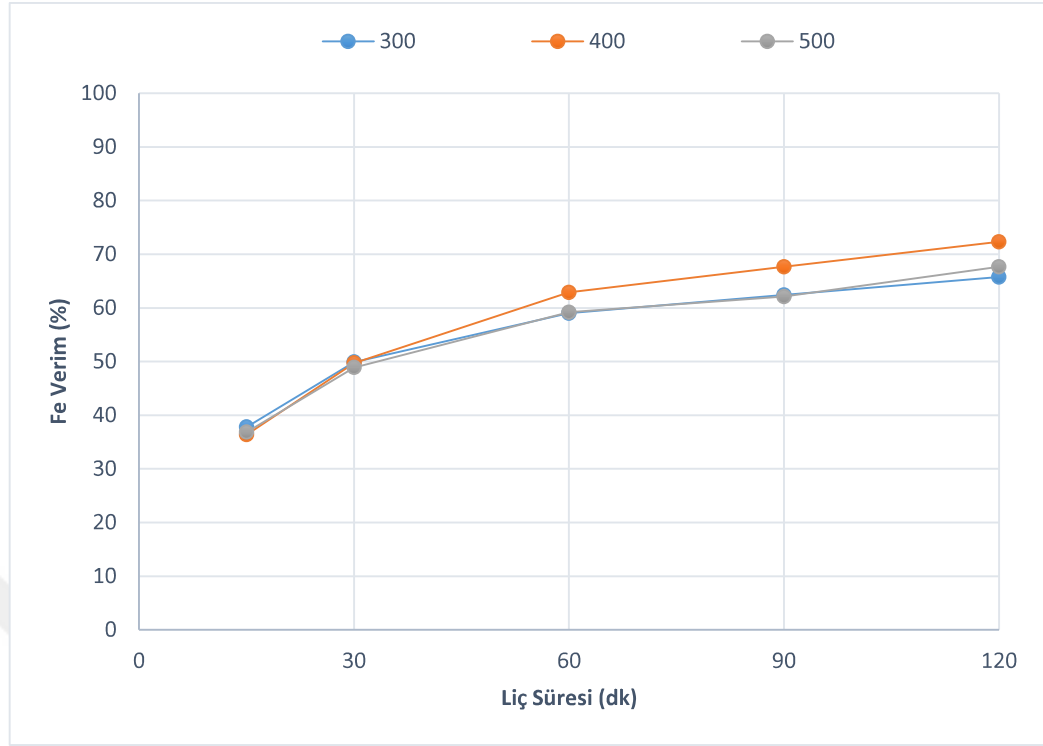


Şekil 4.36 Talaş için süreye ve karıştırma hızına bağlı Fe verim grafiği

4.3.4.5.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Karıştırma Hızının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi. Atık Çay kullanılarak 300 devir/dk, 400 devir/dk ve 500 devir/dk karıştırma hızlarında Tablo 4.8’de yer alan değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda Mn ve Fe kazanımının karıştırma hızı arttıkça arttığı ve 500 devir/dk’da %98,06 verimle 120 dk sonunda en iyi sonuca ulaşmıştır. Deney sonuçları Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.37 Atık çay için süreye ve karıştırma hızına bağlı Mn verim grafiği



Şekil 4.38 Atık çay için süreye ve karıştırma hızına bağlı Fe verim grafiği

4.3.4.6 Katı Oranının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi

Talaş ve atık çay kullanılarak katı oranının Mn - Fe çözünme verimi üzerindeki etkisini yorumlamak için süreye bağlı liç deneyleri yapılmıştır. Deney kapsamında sabit tutulan parametreler Tablo 4.9’ da verilmektedir.

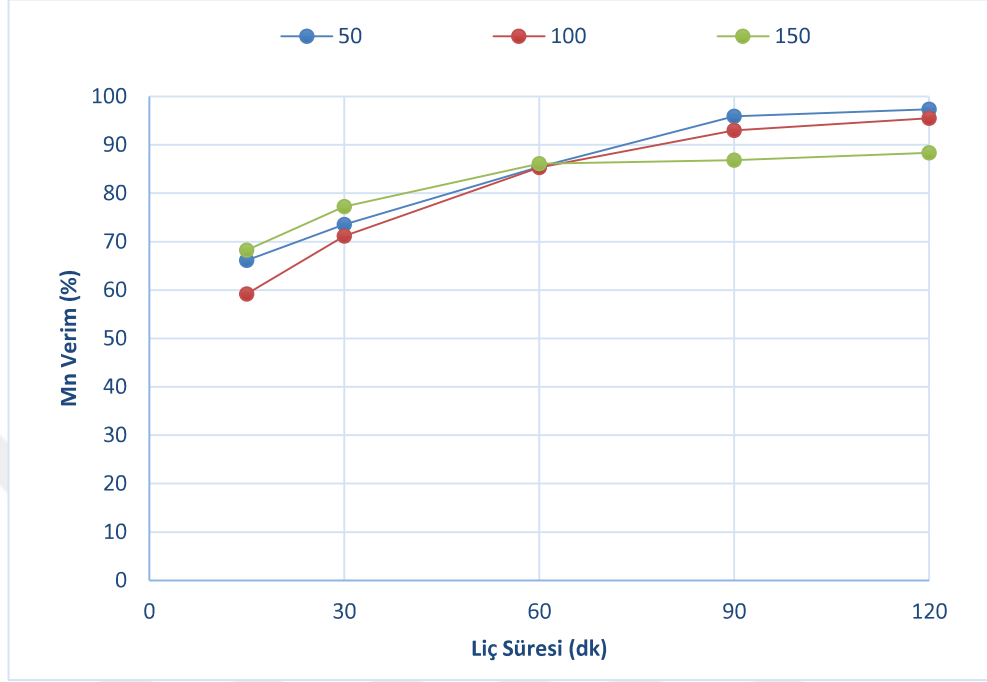
Tablo 4.9 Katı oranı deneyi için sabit parametreler

Çözücü Hacmi (ml)	Redüktant Miktarı (g)	Asit Derişimi (M)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (devir/dk)
500	3,75	3	90	400

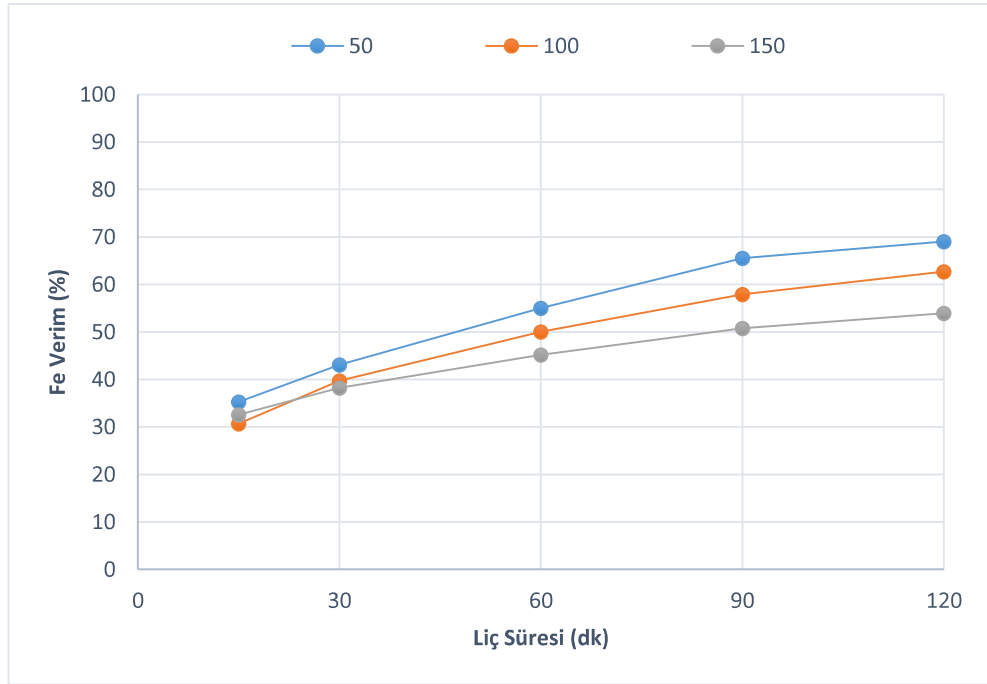
4.3.4.6.1 Talaş ile Yapılan Deneylerde Katı Oranının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi.

Talaş kullanılarak 50 g/L; 100 g/L ve 150 g/L katı oranlarında Tablo 4.9’da yer alan değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda Mn ve Fe kazanımının katı oranı düşükçe arttığı gözlenmiştir. En yüksek

Mn kazanımı %97,35 verimle 50 g/L katı oranında 120 dk süre sonunda elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’de verilmiştir.

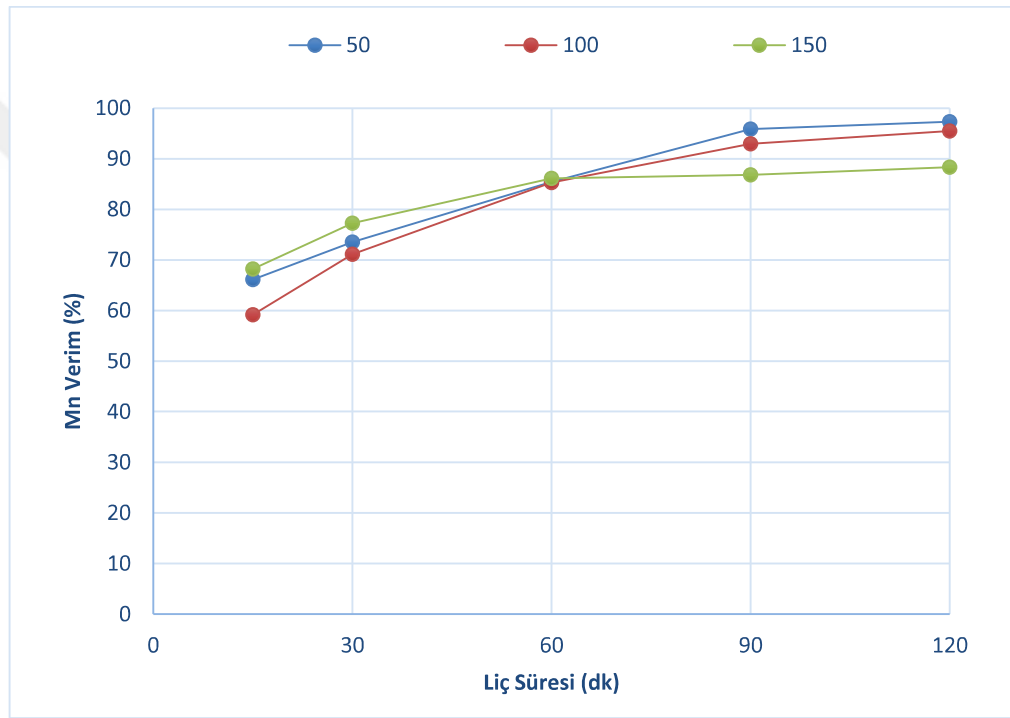


Şekil 4.39 Talaş için süreye ve katı oranına bağlı Mn verim grafiği

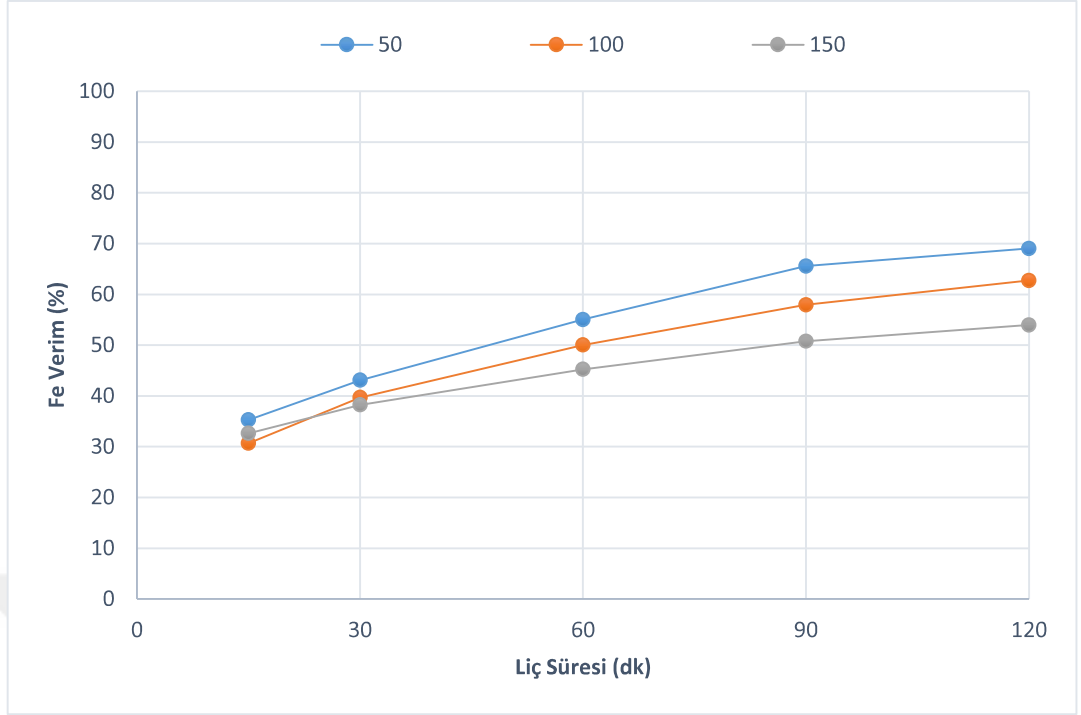


Şekil 4.40 Talaş için süreye ve katı oranına bağlı Fe verim grafiği

4.3.4.6.2 Atık Çay ile Yapılan Deneylerde Katı Oranının Mn - Fe Çözünmesine Etkisi. Atık çay kullanılarak 50 g/L; 100 g/L ve 150 g/L katı oranlarında Tablo 4.9’da yer alan değerler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerin içerdiği Mn ve Fe miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda Mn ve Fe kazanımının katı oranı düştükçe arttığı gözlenmiştir. En yüksek Mn kazanımı %99,66 verimle 50 g/L katı oranında 120 dk süre sonunda elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de verilmiştir.



Şekil 4.41 Atık çay için süreye ve katı oranına bağlı Mn verim grafiği



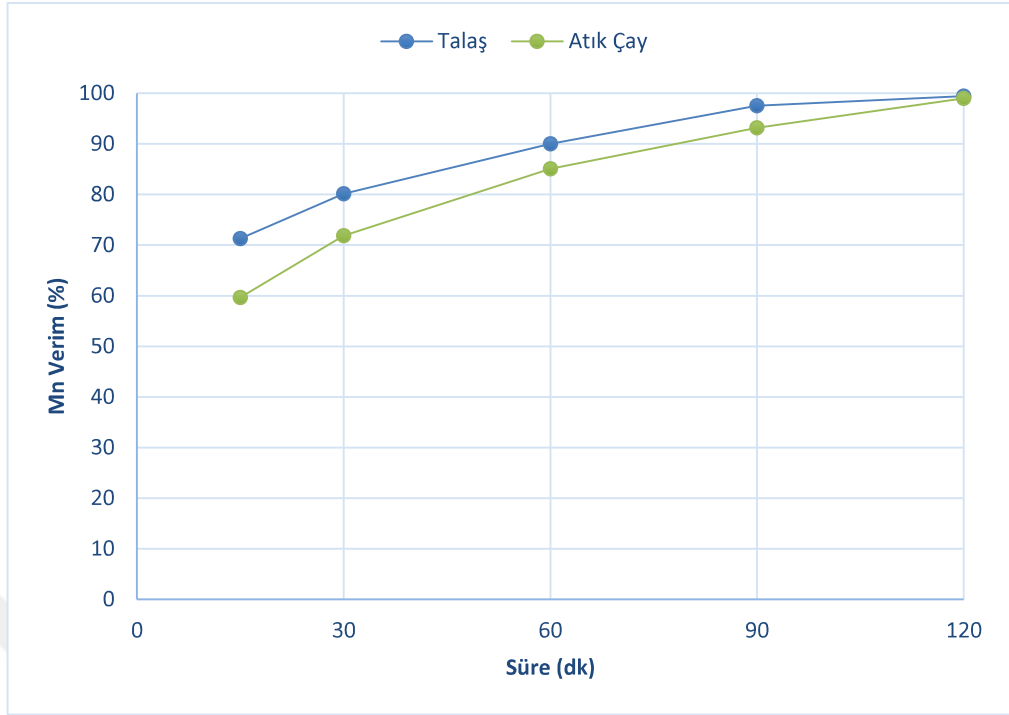
Şekil 4.42 Atık çay için süreye ve katı oranına bağlı Fe verim grafiği

4.3.4.7 Talaş ve Atık Çayın Optimum Koşullardaki Mn - Fe Çözünmesinin Karşılaştırılması

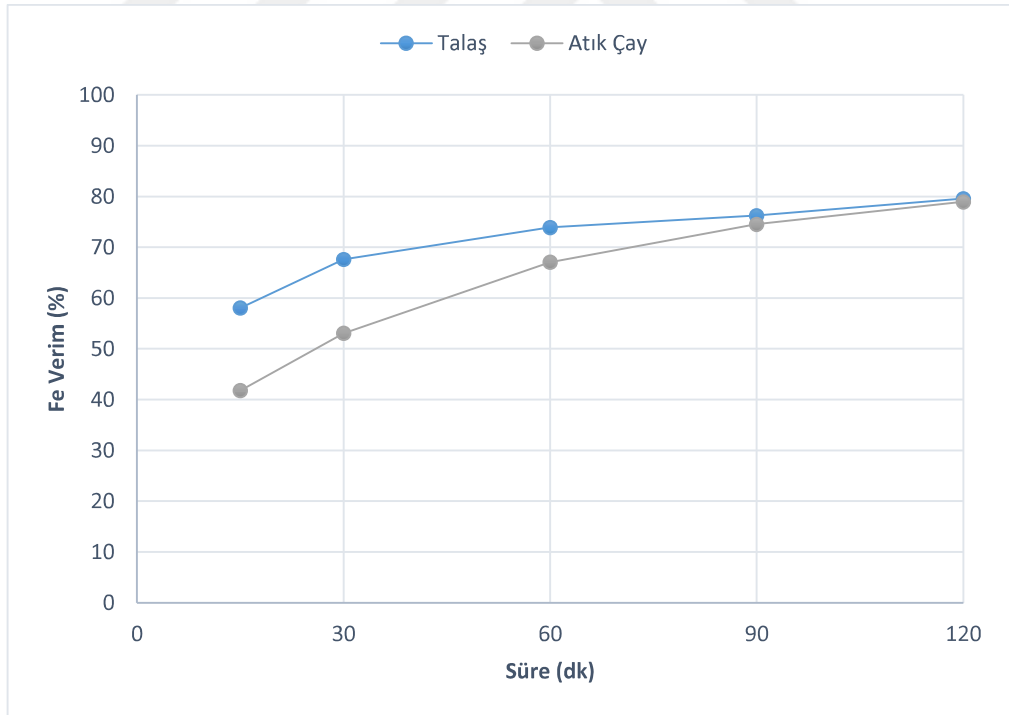
Tablo 4.10’da verilen deneyler sonucunda elde edilmiş optimum koşullarda talaş ve atık çay ile liç deneyleri yapılmış ve talaşın atık çaya göre daha kısa sürede yüksek verime ulaştığı ama 120 dk sonunda iki redüktantında yaklaşık %99 Mn kazanma verimine ulaştığı görülmüştür. Sonuçlar şekil 4.43 ve şekil 4.44’te verilmiştir.

Tablo 4.10 Talaş ve atık çayın yüksek Mn kazanımı için elde edilen optimum koşullar

Cevher Miktarı (g)	Çözücü Miktarı (ml)	Redüktant Miktarı (g)	Asit Derişimi (M)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (devir/dk)
25	500	3,75	3	95	500



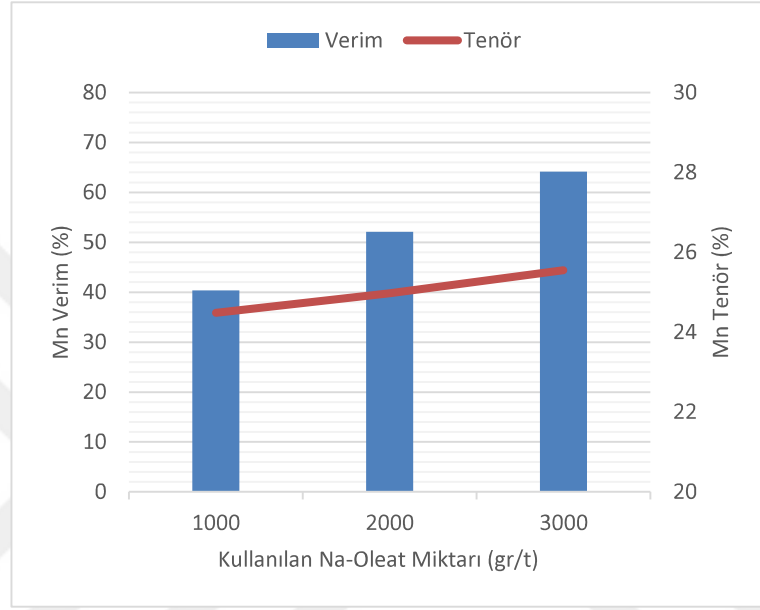
Şekil 4.43 Talaş ve atık çay için optimum koşullardaki Mn verim grafiği



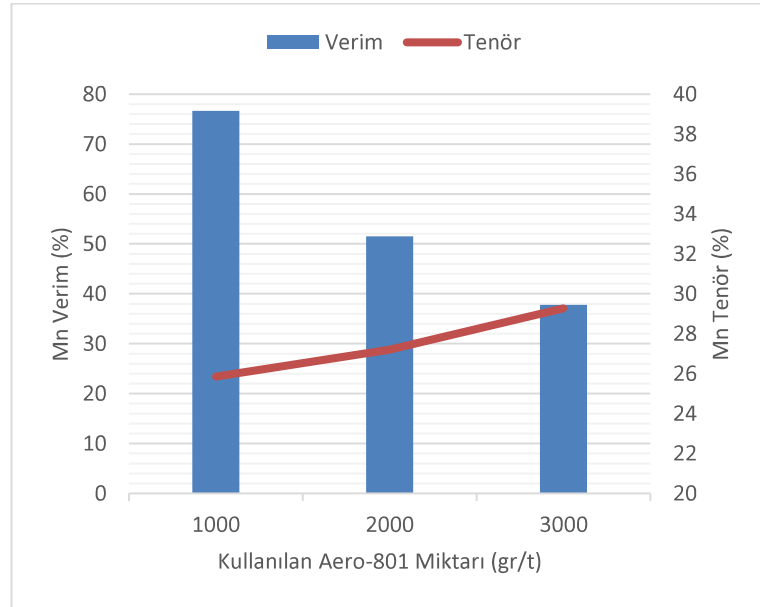
Şekil 4.44 Talaş ve atık çay için optimum koşullardaki Fe verim grafiği

4.3.5 Flotasyon Deneyleri

Yapılan ön çalışmalar ışığında Na – Oleat ve Aero 801 toplayıcıları için kullanım miktarı deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları şekil 4.45 ve şekil 4.46’da verilmiştir.



Şekil 4.45 Na- Oleat kullanım miktarına bağlı Mn verim - tenör grafiği



Şekil 4.46 Aero 801 kullanım miktarına bağlı Mn verim - tenör grafiği

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, Erzurum ili Karayazı Çepi bölgesine ait %25,05 Mn tenörlü mangan cevherinin fiziksel ayırma metotları ile değerlendirilmesi araştırılmıştır.

Gravite yöntemi ile zenginleştirme deneylerinde, sallantılı masada tane boyutuna göre konsantre kalitesinde çok büyük farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Sallantılı masa testlerinde %32,79 Mn tenörlü konsantrenin mangan kazanımı %80,15 verim ile gerçekleşmiştir. 0,1 mm tane boyutu altında gerçekleştirilen MGS testlerinde ise %36 Mn tenörlü konsantre %76,32 verimle kazanılmıştır.

HGMS Manyetik ayırıcı cihazıyla yapılan zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuçlar; 15000 Gauss manyetik alan şiddetinde, %26,7 Mn tenörlü numune, %92,45 mangan kazanma verimiyle (0,5 -0,3) mm tane boyut aralığında elde edilmiştir. Bu numune konsantre değeri taşımamaktadır.

Yapılan gravimetrik çalışmalar sonucu, bu mangan cevherinden demir-çelik, kimya veya batarya endüstrinin ihtiyacını karşılayacak nitelikte bir konsantre eldesinin güç olacağı belirlenmiştir.

Flotasyon deneyinde yapılan çalışmalar sonucunda Na – Oleat ile yapılan deneylerde düşük verim ve tenör elde edilirken, Aero 801 ile yapılan deneylerde 3000 g/t toplayıcı kullanımında %37,76 verimle %29,7 Mn tenörlü numune elde edilmiştir.

Liç ile yapılan çalışmalar sonucunda 106µm altına öğütülen tüvenan mangan cevheri için optimal koşullar 50 g/L katı oranı, 95 °C sıcaklık, 500 devir/dk karıştırma hızı, 3 M H₂SO₄ derişimi, 212 µm altına elenmiş 3,75 g redüktant kullanımı ve 120 dk liç süresi olarak belirlenmiştir. Bu liç koşulları talaş ve atık çay için ayrı ayrı uygulanmış ve liç işlemi sonunda talaş % 99,45 Mn kazanma verimine ulaşırken, atık çay % 99,01 Mn kazanma verimine ulaşmıştır. Liç ile kazanılan Mn içeriğinden

konsantre eldesi için hidrometeorolojik ve pirometalurjik yöntemlerin uygulanması gerekmektedir.



KAYNAKLAR

- Acarkan, N. (2008). Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri ve Teknikleri. *Cevher ve Kömür Hazırlama Tesislerinde İşletme Denetimi ve Verim Artırma Kursu*, YMGV Yayını, İstanbul, 51-88.
- Akdağ, M. (1992). *Hidrometalurji; temel esasları ve uygulamaları*. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, 88, İzmir.
- Atak, S. (1974). *Flotasyon ilkeleri ve uygulaması*. İ.T.Ü. Yayını, Sayı 101, İstanbul.
- Atasoy, A. (2013). *Hidrometalurji*. Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Ders Notlar, Sakarya (Yayınlanmamış).
- Ateşok, G. (1977). *Limonitli manganez cevherlerinin değerlendirilmesi*. TÜBİTAK VI. Bilim Kongresi, İzmir.
- Ateşok, G. (1977). *Manganez cevherlerinin yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ile zenginleştirilmesi*. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 5. Kongresi, Ankara.
- Ateşok, G. (1982). Manganez madenciliğimiz ve sorunları. *14. Uluslararası Cevher Zenginleştirme Kongresi*, Toronto.
- Aydın, M.E. (2001). *Evaluation Of Chromite Tailings Of Etibank – Kef Concentration Plant*. IX. Balkan Mineral Processing Congress, İstanbul, Turkey.
- Bayat, O. (2009). *Cevher hazırlama zenginleştirme*. Laboratuvarı Ders Notları, Çukurova Üniversitesi, Adana (Yayınlanmamış Rapor).
- Bayat, O. (2010). *Metalik cevherleri zenginleştirme yöntemleri*. Çukurova Üniversitesi, Adana (Yayınlanmamış).

- Bosecker, K. (1997). Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS. Microbiology Reviews*, 20, 591-604.
- Ceylan, A. ve Bulut, G. (2016). Siirt-Madenköy bakır cevherlerinin flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi. *Madencilik*, 55, 1, 17-26.
- Chan, B. S. K., Mozley, R.H. ve Childs G. J. C. (1994). Multi gravite ayırıcı. *Madencilik Dergisi (Mart)*, XXXIII, 1.
- Cheng Z., Zhu G. ve Zhao, Y. (2008). Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant. *Hydrometallurgy*, 96, 176– 179.
- Cyanamid, (1980). Mineral Dressing Division, *Manganez Mineralleri Bülteni*.
- Dabbağ, E. (2014). *Çorum osmancık mangan cevherinin çeşitli indirgeyiciler kullanılarak sülfirik asit çözeltisinde özütlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. *Metal Madenler Alt Komisyonu*, Ankara.
- DPT, (1996). Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. *Metal Madenler Alt Komisyonu*, Ankara.
- El Hazek M.N., Lasheen T.A. ve Helal A.S., (2006). Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H₂O₂ as reductant. *Hydrometallurgy*, 84, 187– 191.
- Eriez, (2009). 18 Mart 2019, <http://www.eriez.com>.

- Furlani G., Moscardini E., Pagnanelli F., Ferella F., Veglio F. ve Toro L. (2009). Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant. *Hydrometallurgy*, 84, 115–118.
- Gence N. (1985). *Elazığ Kafdağı kromitlerinin zenginleştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Gül, T., Cöcen E. İ., Tufan, E. ve Kılınç Aksay E. (2019). *Erzurum Karayazı manganez cevherinin fiziksel ayırma yöntemleri ile zengileştirilmesi*. Türkiye 26. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Antalya.
- Gültekin, A.H. (1997). Manganez yataklarının köken tespitinde mineralojik ve kimyasal veriler. *Jeoloji Mühendisliği*, 50, 39-46.
- Hacıfazlıoğlu, H. (2011). Manyetik aramadaki son gelişmeler ve alternatif manyetik ayırıcı tiplerinin tanıtılması. *İstanbul Yerbilimleri Dergisi*, 24 (1), 75-95.
- Hacıfazlıoğlu, H. (2016). *Özgül ağırlık farkı ile zenginleştirme*. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Ders Notları, İstanbul (Yayımlanmamış).
- Hariprasad D., Dash B., Ghosh M.K. ve Anands S. (2007). Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. *Minerals Engineering*, 20, 1293–1295.
- Karakaya E., Kükürer T., Veglio F., Akçıl A. U. ve Kitis M. (2007). *Atık alkali ve çinko-karbon pillerden mangan ve çinko geri kazanımı inorganik ve organik asitlerle liç testleri*. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir.
- Kholmogorov, A.G., Zhyzhaev, A.M., Kononov, U.S., Moiseeva, G.A. ve Pashkov, G.L. (2000). The production of manganese dioxide from manganese ores of some deposits of the Siberian region of Russia. *Hydrometallurgy*, 56, 2000. 1–11.

- Kivinen, V., Krogerus, H. ve Daavittila, J., (2010). *Upgrading of Mn / Fe ratio of low-grade manganese ore for ferromanganese production*. The Twelfth International Ferroalloys Congress, Helsinki, 467-476.
- Krauskopf, K.B. (1979). *Introduction to geochemistry (2. Baskı)*. Newyork: McGraw-Hill, 617.
- Kuruoğlu, O. (2015). *Düşük tenörlü mangan cevherlerinin flotasyon ve manyetik ayırmayla zenginleştirilebilirliğinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Lasheen, T.A., El-Hazek, M.N., Helal, A.S. ve El-Nagar, W. (2009). Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 109–114.
- Malayoglu, U. (2010). Study on the Gravity Processing of Manganese Ores. *Asian Journal of Chemistry*, 22, 4, 3292-3298.
- Momade F.W.Y. ve Momade Zs.G. (1999). Reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol-sulphuric acid medium. *Hydrometallurgy*, 51, 103-113.
- Michelis I., Ferella F., Karakaya E., Beolchini F. ve Veglio F., (2007). Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 172, 975-983.
- Mishra, P.P., Mohapatra, B.K. ve Mahanta, K., (2009). Upgradation of Low-Grade Siliceous Manganese Ore from Bonai-Keonjhar Belt, Orissa, India. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 8, 1, 47-56.
- Navake, R. (1986). *Bacterial leaching of ores and other materials, institut für mikrobiologie*. Yüksek Lisans Tezi, Technische Universtat Braunschweig, Germany.

- Özeren, M.S. (1981). Manyetik ayırım yönteminin gelişimi, güncel ve gelecekteki sorunları. *Madencilik*, 339-354.
- Önal, G. (1985). *Cevher hazırlamada flotasyon dışındaki zenginleştirme yöntemleri*. İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 86.
- Pereira, M.J., Lima, M.M.F. ve Lima, R.M.F. (2014). Calcination and characterisation studies of a Brazilian manganese ore tailing. *International Journal of Mineral Processing*, 131, 26–30.
- Rose, A.W. ve Burt, D.M. (1979). *Hydrothermal alterations: geochemistry of hydrothermal ore deposits, second edition (Ed: H.L. Barnes)*. New York: John Wiley & Sons, 173-235.
- Sayılğan E., Kükrer T., Yiğit N.O., Civelekoğlu G. ve Kitis, M. (2009). Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 137–143.
- Sahoo R.N., Naik P.K. ve Das S.C. (2001). Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 62, 157-163.
- Svaboda, J. ve Fujita, T. (2003). Recent developments in magnetic methods of material separation. *Minerals Engineering*, 16, 785-792.
- Singh, V., Ghosh, T. K., Ramamurthy, Y. ve Tathavadkar, V. (2011). Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines, *International Journal of Mineral Processing*, 99, 84-86.
- Singh, V. ve Biswas, A. (2017). Physicochemical processing of low grade ferruginous manganese ores, *International Journal of Mineral Processing*, 158, 35–44.

- Şimşek, S. (2011). *Düşük tenörlü mangan cevherlerinin zenginleştirilmesinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Telefoncu, A. (1995). *Biyoteknoloji*. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 152, İzmir.
- Tian X., Wen X., Yang C., Liang Y., Pí Z. ve Wang Y. (2009). Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 100, 157–160.
- Tschoepke, R. (1969). *Manganerze und ihre verarbeitung zu metali und legierungen*. GDMB-Heft, 22, 9-18.
- Torma, A.E. ve Bosecker, K. (1982). *Progress in industrial microbiology*. Newyork: Elsevier Science, 16, 77- 105.
- Toroğlu, İ. (2009). *Cevher hazırlama-2 ders föyü*. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Maden Bölümü, Zonguldak.
- U.S.G.S, (2019). U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*, January, U.S.A.
- Wu, Y., Shi, B., Ge, W., Yan, C.J. ve Yang, X. (2015). Magnetic separation and magnetic properties of low-grade manganese carbonate ore. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 67, 2.
- Yıldız, N. (2007). *Cevher hazırlama*. Ertem Basım Yayın, 1-6, Ankara
- Zhang W., Cheng C. ve Pranolo Y. (2009). Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 101, 58–63.

Zhang W. ve Cheng C. (2007). Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. *Hydrometallurgy*, 98, 160–177.

Zhang W. ve Cheng C. (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*, 89, 137–159.

Zhuo C., Guocai Z. ve Yuna Z. (2009). Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant. *Hydrometallurgy*, 96, 176-179.

