

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK FIRIN BACA TOZLARININ FERROMANGANEZ ÜRETİMİNDE
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim ÖZDEMİR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK FIRIN BACA TOZLARININ FERROMANGANEZ ÜRETİMİNDE
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İbrahim ÖZDEMİR
(506141206)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141206 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İbrahim ÖZDEMİR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YÜKSEK FIRIN BACA TOZLARININ FERROMANGANEZ ÜRETİMİNDE KULLANILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **27 Kasım 2015**
Savunma Tarihi : **25 Aralık 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca her zaman bana yol gösteren, yardımcı olan, desteği ve bilgilerini benden esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Mustafa Kelami Şeşen'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, çalışmalarına yardımcı olan oda arkadaşım ve ağabeyim Dr. Fikri Erdem Şeşen'e teşekkür ederim. Yüksek lisans çalışmalarımın ilk gününden bugüne kadar her safhasında bana yardımcı olan ve tezde yer alan analizlerin birçoğunu birlikte yaptığımız değerli arkadaşım Metalurji ve Malzeme Müh. Serdar Sonay Özbay'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bana sağlamış oldukları laboratuvar olanaklarından dolayı Prof. Dr. Mustafa Ürgen, Prof. Dr. Gültekin Göller, Prof. Dr. Süheyla Aydın, Doç. Dr. Necip Ünlü'ye teşekkür ederim.

X ışını kırınımı analizlerinin yorumlanmasındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Nuri Solak'a teşekkür ederim.

X ışını kırınımı analizlerinin taramasının yapılmasındaki yardımlarından dolayı Dr. Mustafa Güven Gök ve Müh. Can Burak Danışman'a teşekkür ederim.

Tezimde yer alan kimyasal analizleri gerçekleştiren Kimya Müh. Zehra İnci Kol'a teşekkür ederim.

Deney düzeneğinin kurulması sırasında sağladığı teknik destekten dolayı Teknisyen Erhan Sorhan'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bize sağladıkları hammaddeler ve sarf malzemelerden dolayı Kardemir A.Ş., Kroman Çelik San. A.Ş., Erdemir Demir Çelik A.Ş., Güney Grup Metal Madencilik, BORTEK Dış Tic. LTD ve Eres Teknik Seramik'e teşekkür ederim.

Fikir ve görüşleriyle yanımda olan sevgili arkadaşlarım meslektaşlarım Oğuzhan Kaya, Pınar Afşin, Gizem Soydan, Pınar Yavuz ve Selçuk Yeşiltepe'ye teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans hayatımın her anında yanımda olan, çalışmalarımın her aşamasında yardımını benden esirgemeyen ve bana sağlamış olduğu manevi desteğinden dolayı Fizik Müh. Naz İlker'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak beni bugünlere getiren ve her koşulda beni destekleyen anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Aralık 2015

İbrahim ÖZDEMİR
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. YÜKSEK FIRIN BACA TOZU	5
3. MANGANEZ	7
3.1 Manganezin Özellikleri	7
3.2 Manganez Cevheri.....	8
3.2.1 Türkiye’de manganez cevherleri.....	10
3.3 Manganezin Kullanım Alanları	11
3.4 Manganez Ferroalaşımları	12
3.4.1 Manganez alaşımlarının sınıflandırılması ve özellikleri.....	12
3.4.2 Manganez alaşımlarının üretim yöntemleri	14
3.4.2.1 Ferromanganez üretim yöntemleri	14
3.4.2.2 Ferrosilikomanganez üretimi	16
3.4.2.3 Düşük karbonlu ferromanganez üretimi ve rafinasyon işlemleri	16
3.4.2.4 Manganez metal üretimi.....	18
4. TEORİK İNCELEME	21
4.1 Termodinamik İnceleme	21
4.1.1 Ellingham diyagramı.....	21
4.1.2 Direkt-indirekt redüksiyon	22
4.1.3 Manganez oksitlerin redüksiyonunun termodinamiği.....	23
4.1.4 Mn-Fe-Si-C metal sistemi	28
4.1.5 Metal oksit ve curuf sistemi	30
4.2 Manganezle Üretimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
5.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar.....	36
5.1.1 Hammaddeler	36
5.1.1.1 Manganez cevheri konsantresi	36
5.1.1.2 Kok.....	38
5.1.1.3 Tufal	38
5.1.1.4 Yüksek fırın baca tozu	39
5.1.1.5 Kireç	40
5.1.1.6 Fluşpat.....	40
5.1.2 Cihazlar	40
5.1.2.1 Tüp fırın	40
5.1.2.2 Elektrik direnç fırını	43

5.1.2.3 Halkalı değirmen	44
5.1.2.4 Elek analizi cihazı	45
5.1.2.5 X ışınları cihazı	45
5.1.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	46
5.1.2.7 Işık mikroskobu.....	47
5.1.2.7 Mikro sertlik ölçüm cihazı	47
5.2 Deneylerin Yapılışı.....	48
6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLERDİRMELER.....	51
6.1 Birinci Grup Redüksiyon Deneylerinin Sonuçları	51
6.1.1 Sıcaklığın redüksiyon oranına etkisi	52
6.1.2 Deney süresinin redüksiyon oranına etkisi.....	57
6.1.3 Stokiyometrik karbon oranının redüksiyon oranına etkisi.	62
6.2 İkinci Grup Redüksiyon Deneylerinin Sonuçları	64
6.3 Curuflaştırıcı Ergitme Deneylerinin Sonuçları.....	65
7. GENEL SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
XRD	: X Işını Kırınımı
FeMn	: Ferromanganez
SiMn	: Silikomanganez
FeSiMn	: Ferro Siliko Manganez

SEMBOLLER

ΔG°	: Serbest Aktivasyon Enerjisi
%R	: Yüzde Redüksiyon Oranı
θ	: X Işını Kırınımı Analizinde Taranan Teta Açısı
HV	: Vickers Sertlik Değeri

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Dünyadaki çelik üretim miktarları ve ülkelerin üretim sıralaması.....	2
Çizelge 2.1 : Yüksek fırın baca tozunun bileşim aralığı.....	6
Çizelge 3.1 : Manganezin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri.....	8
Çizelge 3.2 : Önemli manganer mineralleri ve bileşimleri.	9
Çizelge 3.3 : Dünyada manganer rezervleri ve üretimleri	10
Çizelge 3.4 : Türkiye manganer cevheri rezervleri	11
Çizelge 3.5 : Ticari olarak en yaygın kullanılan manganer alaşımlarının bileşimleri	13
Çizelge 5.1 : Manganer cevherinin elek analizi	37
Çizelge 5.2 : Manganer cevheri konsantresinin kimyasal analizi	37
Çizelge 5.3 : Kokun elek analizi.....	38
Çizelge 5.4 : Kokun kimyasal analizi	38
Çizelge 5.5 : Kok külünün kimyasal analizi	38
Çizelge 5.6 : Tufalin elek analizi	39
Çizelge 5.7 : Tufalin kimyasal analizi	39
Çizelge 5.8 : Yüksek fırın baca tozunun elek analizi	39
Çizelge 5.9 : Yüksek fırın baca tozunun kimyasal analizi.....	40
Çizelge 5.10: Kirecin kimyasal analizi.....	40
Çizelge 5.11: Fluşpatın kimyasal analizi	40
Çizelge 5.12: Birinci grup deneylerde kullanılan değişkenler.....	48
Çizelge 6.1 : Yapılan deneylerin parametreleri ve hesaplanan teorik % redüksiyon oranı.....	52
Çizelge 6.2 : Şekil 6.4'teki 1 numaralı bölgenin EDS analizi	55
Çizelge 6.3 : Şekil 6.8'teki 1 numaralı bölgenin EDS analizi	58
Çizelge 6.4 : Şekil 6.9'daki 1 ve 2 numaralı bölgenin EDS analizi	59
Çizelge 6.5 : Birinci grupta yapılan deneyler sonucunda oluşan tozların karıştırıldıktan sonra elde edilen toz karışımının kimyasal bileşimi ...	64
Çizelge 6.6 : İkinci grupta yapılan deneyler sonucunda oluşan tozların karıştırıldıktan sonra elde edilen toz karışımının kimyasal bileşimi ...	65
Çizelge 6.7 : Şekil 6.17'de SEM görüntüsü verilen bölgenin EDS analizi	68
Çizelge 6.8 : Şekil 6.18'teki 1 ve 2 numaralı bölgenin EDS analizi	69
Çizelge 6.9 : Şekil 6.19'da SEM görüntüsü verilen bölgenin EDS analizi	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yüksek fırının şematik gösterimi.	5
Şekil 3.1 : Metalik manganez üç aşamalı elektrik ark fırını üretim teknolojisi, (1) Defosforize edilmiş yüksek karbonlu ferromanganez üretimi, (2) Ham SiMn'in ergitilmesi, (3) SiMn ve sıvı cüruftan metalik manganez üretimi	19
Şekil 4.1 : Metal oksitlerin serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi.....	22
Şekil 4.2 : Farklı kısmi oksijen basıncı ve farklı sıcaklıklardaki Mn-O sistemi	24
Şekil 4.3 : Farklı kısmi oksijen basıncı ve farklı sıcaklıklardaki Mn-O-C sistemi (Mn/C=1)	25
Şekil 4.4 : MnO'nun CO ile redüksiyon reaksiyonunun ve Boudouard reaksiyonunun farklı sıcaklıklardaki denge kısmi CO ve CO ₂ basınçları oranlarının (P _{CO} /P _{CO2}) değişimi	26
Şekil 4.5 : Mn-C ikili denge diyagramı	27
Şekil 4.6 : Mn-Fe ikili denge diyagramı	28
Şekil 4.7 : Mn-Si ikili denge diyagramı	29
Şekil 4.8 : Mn-Fe-Si-C denge diyagramı (Mn/Fe=4)	29
Şekil 4.9 : MnO-CaO-SiO ₂ üçlü denge diyagramı	31
Şekil 5.1 : Deneysel çalışmaların akış şeması	36
Şekil 5.2 : Manganez cevherinin X ışını kırınımı analizi	37
Şekil 5.3 : Tüp fırın.....	41
Şekil 5.4 : Alümina kayıkçık	41
Şekil 5.5: Termokupul	41
Şekil 5.6 : Tüp fırının sıcaklık profili	42
Şekil 5.7 : 1200 °C set sıcaklığı ve 2 saat bekleme süresi için uygulanan fırın ısıtma rejimi	42
Şekil 5.8 : Elektrik direnç fırını	43
Şekil 5.9 : Grafit pota.....	43
Şekil 5.10 : 1600 °C set sıcaklığı ve 1,5 saat bekleme süresi için uygulanan fırın ısıtma rejimi	44
Şekil 5.11 : (a) Halkalı değirmen, (b) hazne.....	44
Şekil 5.12: Elek analizi cihazı	45
Şekil 5.13: X ışını kırınımı cihazı.....	46
Şekil 5.14: Taramalı elektron mikroskobu	46
Şekil 5.15: Işık mikroskobu.....	47
Şekil 5.16: Mikro sertlik ölçüm cihazı	47
Şekil 6.1 : %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde redüksiyon oranının sıcaklıkla değişimi	53
Şekil 6.2 : 1300 °C'de %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde kullanılan kayıkçık.....	53

Şekil 6.3 : 1300 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde kullanılan kayıkçıktan kırılarak alınan SEM numuneleri.....	54
Şekil 6.4 : 1300 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde kısmi ergime olan bölgenin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 6.5 : %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde farklı sıcaklıklarda yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri	56
Şekil 6.6 : 1250 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işlemlerinde kullanılan kayıkçık.....	57
Şekil 6.7 : 1250 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde kullanılan kayıkçıktan kırılarak alınan SEM numuneleri	57
Şekil 6.8 : 1250 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde yapılan deneyde ergime olan bölgenin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 6.9 : 1250 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde yapılan deneyde ergime olan bölgedeki camı kısmın SEM görüntüsü...	59
Şekil 6.10: 1200 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında redüksiyon oranının deney süresi ile değişimi.....	60
Şekil 6.11: 1200 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, farklı deney sürelerinde yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri	61
Şekil 6.12: 1200 °C’de, 2 saat deney süresinde redüksiyon oranının stokiyometrik C oranı ile değişimi	62
Şekil 6.13: 1200 °C’de, 2 saat deney süresinde, farklı C oranlarında yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri ..	63
Şekil 6.14: 1200 °C’de, %200 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde, tufal ve baca tozu olmak üzere farklı Fe kaynakları kullanılarak yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri. .	65
Şekil 6.15: Curuflaştırıcı ergitme işlemi sonrası oluşan metalin (a) dağlama öncesi, (b) dağlama sonrası mikro yapı görüntüleri (ölçek boyu: 50 µm)	66
Şekil 6.16: Curuflaştırıcı ergitme işlemi sonrası oluşan metalin dağlama sonrası yapılan sertlik ölçümleri sırasında oluşan mikro yapıdaki vikers izleri (Ölçek boyu: (a) 20 µm, (b) 10 µm).....	67
Şekil 6.17: Ergitme sonucu elde edilen metalin SEM görüntüsü	68
Şekil 6.18: Ergitme sonucu elde edilen metalde yer alan fazların SEM görüntüsü...	69
Şekil 6.19: Ergitme sonucu metalin bir bölgesinde yapışıp kalan curuf kalıntısının SEM görüntüsü.....	70

YÜKSEK FIRIN BACA TOZLARININ FERROMANGANEZ ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

ÖZET

Yüksek fırında sıvı ham demir üretimi sırasında yaklaşık 2 ton atık madde oluşmaktadır. Sıvı ham demir üretiminin yanında baca gazı, curuf, gaz temizleme sistemlerinde oluşan tozlar ve çamurlar gibi bazı yan ürünler de oluşmaktadır. Yüksek fırında reaksiyonlar ve dönüşümler sonucunda oluşan gazlar fırını terk ederken tozları da birlikte fırın dışına taşırlar. Genel olarak baca gazlarındaki büyük partiküller kuru toz temizleme sistemlerinde giderilirken, küçük partiküller ise yağ gaz temizleme sistemlerinde giderilir. Bu kalıntılar demir, silisyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum gibi değerli metallerle birlikte kok parçacıkları halinde karbon içermektedir. Bunların yanı sıra, atıklar önemli miktarda ağır metal içerebilir ve bunların gömülerek depolanması veya toprağa yayılması ciddi çevresel sorunlar yaratabilir. Bu nedenle bu kalıntıların üretildiği sistemlerde veya bu amaçlar için kurulmuş endüstriyel tesislerde geri kazanımları ve yeniden kullanımları, çevresel koruma ve metal-mineral kaynaklarının korunması açısından önemlidir.

Yüksek fırında üretilen her ton sıvı ham demirin %4'ü ile %7'si arasında, %15-40 Fe, %25-40 C ve %4-8 SiO₂ içeren baca tozu ve çamuru oluşmaktadır. Önemli oranlarda Fe ve C içeren bu tozların, üretim verimliliğini artırmak, ürün kalitesine ve çevreye olabilecek zararlı etkilerini önlemek için doğru kullanılmaları gereklidir. Entegre tesislerde kaba baca tozu ve baca çamuru olarak ifade edilen artıklardan; kaba tozların sinter ve peletleme işlemlerine katıldığı, çamurun ise bertarafının gerçekleştirildiği mevcut uygulamalar arasındadır.

Sıvı ham demir üretimi sonucu oluşan yüksek fırın baca tozlarının değerlendirilmesi önemliyken, çelik üretimi için bir başka öneme sahip olan madde de manganezdır. Manganez yer kabuğunda yaygın olarak bulunan elementlerden biridir. Ortalama konsantrasyonu yer kabuğunun %0,1'ine ulaşmaktadır. Üretilen manganez cevherinin %90-95'i çeşitli amaçlarla Demir-Çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Manganez çeliğe alaşım elementi olarak, çeliğin mukavemetini, tokluğunu ve sertliğini artırmak için eklenir. Ayrıca çelik içerisinde kükürt ile sülfür bileşiği oluşturarak kükürt bileşiklerinin kontrolünü sağlar. Oluşturulan manganez sülfür bileşiği ile, sıcak yırtılmalara neden olan demir sülfür yapısının oluşması engellenir. Manganezin çelikte kullanımının bir diğer nedeni ise manganezin oksijen giderici olarak görev yapmasıdır. Alüminyum ve silisyumdan sonra deoksidasyon işleminde kullanılan önemli deoksidanttır. Bu nedenle manganez temiz çelik üretiminde önemli rol oynamaktadır. Manganez büyük oranda ferromanganez alaşımı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenlerle yapılan bu çalışmada yüksek fırın baca tozlarının ferromanganez üretiminde kullanılmasına yönelik araştırmalar ve çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada, yüksek fırında sıvı ham demir üretimi sırasında oluşan baca tozlarının ferromanganez üretiminde kullanılarak, baca tozu bileşimindeki demirin geri

kazanılabilirliğinin ve karbonun da indirgen olarak kullanılabilirliğinin araştırılması yapılmıştır. Bu doğrultuda yapılan literatür çalışmaları neticesinde, ferromanganez üretim yöntemleri incelenmiş ve termodinamik koşulları araştırılmıştır. Daha sonrasında manganez kaynağı olarak manganez cevheri, demir kaynağı olarak demir çelik endüstrisinin bir artığı olan tufal ve redükleyici madde olarak kok ile birlikte tüp fırında, argon atmosferi altında katı hal redüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Optimum redüksiyon şartları; yapılan teorik redüksiyon hesaplamaları ve X ışını kırınımı analizleri sonucunda 1200 °C deney sıcaklığı, 2 saat deney süresi ve %200 stokiometrik karbon oranı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan deneylerde %60,97 redüksiyon oranına ulaşılmıştır. Belirlenen bu şartlarda sisteme demir kaynağı olarak yüksek fırın baca tozu ilave edilerek manganez cevheri ve kok ile birlikte katı hal redüksiyon işlemleri devam ettirilmiştir. Deneyler sonucunda teorik redüksiyon oranı hesaplamaları ve X ışını kırınımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Baca tozu ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında yapılan analiz sonuçları ilk aşamada yapılan redüksiyon deneyleri sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Baca tozu bileşimindeki demir oksitlerin redüklenebilirliği ve karbonun indirgen olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Elde edilen %68,35 ve %67,10'luk redüksiyon oranları ile ilk aşamaya göre redüksiyon oranının arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Üçüncü grup deneylerde ise katı hal redüksiyon işlemleri gerçekleştirilen metal oksitlerin curuflaştırıcı ergitme işlemleri elektrik direnç fırınında 1600 °C'de, 1 bazılık oranında ($\text{CaO/SiO}_2=1$), harmanın %5'i kadar fluşpat (CaF_2) ilavesi ile ve 1,5 saat deney süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneyden sonra pota kırılarak metal curuf ayrımı yapılmış yaklaşık %74 verimle metal elde edilmiştir. Elde edilen metalik kısmın mikro yapı incelemeleri, mikro sertlik ölçümleri ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Mikro yapı incelemeleri sonucunda yapıda iki farklı fazın olduğu tespit edilmiştir. Bu fazlardan birinin ortalama sertliği yapılan mikro sertlik ölçümleri sırasında 1000 HV, diğer fazın ortalama sertliği ise 790 HV olarak ölçülmüştür. Bu derece yüksek sertlik değerlerine sahip fazların olması metalik yapının, Mn_7C_3 ve Fe_3C karbür yapılarından oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen bu metale yapılan EDS analizleri sonucunda Mn verimi %78-83 arasında olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek fırın baca tozu bileşimindeki demirin kazanılabileceğinin ve karbonun da indirgen olarak kullanılabileceğinin sonucuna ulaşılmıştır. Bu doğrultuda yüksek fırın baca tozlarının ferromanganez üretiminde belirli koşullarda değerlendirilebileceği anlaşılmıştır.

UTILIZATION OF BLAST FURNACE FLUE DUST IN FERROMANGANESE PRODUCTION

SUMMARY

The amount of raw materials and products used in the world increase as the population rises. Again, because of the increasing population, the requirements for raw material abundance and storage or disposal of waste (or residue) materials are increasing. Iron-steel industry has a serious degree of responsibility regarding this raw materials requirement and disposal of these waste (or residue) materials because steel is being used in many aspects of human life.

The demand for steel consumption is increasing since the population is rising and the technology is being improved. In order to fulfill this demand, despite the slowing down in the periods of economic crisis, the global crude steel production reached 1.67 billion tons in 2014 as a result of the increasing trend that occurred during the previous years. Steel sector is among the largest-share sectors in Turkish economy in correlation with the situation in the world. In 2014, approximately 34 million tons of crude steel was produced in Turkey.

Two systems are currently being used in iron-steel production. One of these is steel production derived from iron ore in integrated plants while the other is production in electric arc furnaces by using steel scrap. 70 percent of the world's steel production is carried out in integrated plants. Because of this vast production, the input and output items of integrated plants are very important during production. A serious amount of waste (or residue) materials are formed in steel production during the processing of raw materials such as ore, pellet, scrap, coal and limestone in integrated plants. The control of these waste (or residue) materials is essential in the aspects of both energy efficiency and environment.

Blast furnace process is the most important production stage in integrated plants. During the production of iron about 2 tons of waste is generated per ton of material obtained. The primary by-products generated during the production of molten iron include blast furnace gas, slag, dust and sludge from top gas cleaning. Gases that are formed as a result of the reactions and the transformations that occur in the blast furnace take the dust outside the furnace with them while they are leaving the furnace. Generally, cleaning the flue gases involves the removal of large particulates by a dry dust collector followed by a wet gas cleaning system for fine particulate removal. These residues are primarily composed of iron, silicon, calcium, magnesium, aluminum as well as carbon in the form of coke breeze. Besides these, wastes may contain significant quantities of heavy metals, which cause serious environmental problems as a result of storage by landfill or spreading on soil. The recovery and reuse of these solid wastes within the same production unit or by different industrial installation are essential for protecting the environment and for conserving metals and mineral resources.

Dust and sludge typically constitute 4 to 7% of the produced hot metal with an iron content of 15-40%, carbon content of 25-40% and 7-10% SiO_2 . These dusts, which contain significant amounts of iron and carbon, must be used properly in order to increase the productivity and prevent their harmful effects to the product quality and the environment. Among these wastes, which are defined as coarse flue dust and sludge related to integrated plants, mixing of coarse flue dust in sintering and pelletizing blends and disposal of sludge are current applications.

While recycling of blast furnace flue dust which is formed as a result of production of liquid pig iron is important, manganese is another important material for steel production. Manganese is one of the elements that are extensively abundant in earth's crust. The average concentration of manganese reaches 0.1% of the earth's crust. 90-95% of the produced manganese ore is used in iron-steel production for several aims. Manganese is added to steel as an alloying element in order to increase its strength, toughness and hardness. It also forms sulphides with sulphur in the steel and controls sulphur compounds by this way. The generated manganese sulphide compound prevents the formation of iron sulphide microstructure, which causes hot tearing. Another reason for manganese usage is related the deoxidation duty of manganese in steel. Manganese is the important deoxidizer that is used in deoxidizing operation after aluminium and silicon. Manganese plays an important role in clean steel production because of these reasons. Largely, manganese is used as ferroalloy. In this work, which was carried out because of these reasons, studies and investigations were performed towards the usage of blast furnace flue dust in ferromanganese production.

In this work, recyclability of iron and reductiveness of carbon in the composition of blast furnace flue dust, which is formed during production of liquid pig iron in blast furnaces, were investigated on the basis of using blast furnace flue dust in ferromanganese production. In this manner, methods of ferromanganese production were researched and thermodynamic requirements of the subject were investigated as a result of studying previous works that had been completed. Solid-state reduction treatments were applied in argon atmosphere in a tube-type furnace using manganese ore as the source of manganese, mill scale, which is a residue of iron-steel-industry, as the source of iron and coke as the reductant. Optimum reduction conditions that were evaluated by means of theoretical reduction calculations and X rays diffraction analyses are 1200 °C for the experiment temperature, 2 hours for the experiment duration and 200% for the stoichiometric carbon ratio. A reduction degree of 60.97% was achieved in the experiments that were carried out in these conditions. A second stage of solid-state reduction treatments were done in the same conditions by the addition of blast furnace flue dust as the iron source together with manganese ore and coke. The theoretical reduction degree was calculated and X rays diffraction analyses were carried out after the experiments. Analysis results related to the experiments that were done using the blast furnace flue dust were compared with the analysis results of the reduction experiments that were carried out at the first stage. Reducibility of iron oxides in the composition of blast furnace flue dust and reductiveness of carbon were observed. It was understood that the achieved reduction degrees of 68.35% and 67.10% were more than that related to the previous experiments. As a third stage of the experiments, fluxing melting treatments of the metal oxides that had been reduced in solid-state were carried out in an electrical resistance furnace at 1600 °C at the basicity ratio of 1 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$) with the addition of feldspar (CaF_2) in the content of 5% of the blend for 1.5 hours. The

crucible was broken after the experiments and it was understood that the metal was obtained with the approximate efficiency of 74%. Microstructural investigations, micro hardness measurements and Energy Dispersive Spectrometric analyses were applied to the obtained metallic part. The presence of two different phases was determined as a result of the microstructural investigations. During the micro hardness measurements, the average hardness of one of these phases was measured as 1000 HV and that of the other phase was measured as 790 HV. The presence of phases having hardness values as high as that reveals that the metallic structure is composed of the carbide structures of Mn_7C_3 and Fe_3C . As a result of EDS analyses that were applied to the obtained metal, it was determined that manganese production efficiency was between 78 and 83%. The current study reveals that recycling of iron in the composition of blast furnace can be achieved and carbon can be used as a reductant. It was understood that blast furnace flue dust could be utilized in ferromanganese production in certain conditions in this manner.

1. GİRİŞ

Dünyada insan nüfusunun artışına paralel olarak kullanılan hammadde ve ürünlerin miktarı da artmaktadır. Yine bu artışın paralelinde hammadde ihtiyacı ve atık (veya artık) maddeleri stoklama veya bertaraf ihtiyacı artmaktadır. Çeliğin insan hayatının birçok alanında kullanılıyor olması, anılan bu hammadde ihtiyacı ve atık (veya artık) bertarafı konusunda demir çelik sanayiine büyük sorumluluk yükler.

Artan insan nüfusuna ve gelişen teknolojiye paralel olarak çelik tüketimine olan talep de artmaktadır. Bu talebin karşılanması için dünyada ham çelik üretimi, kriz dönemlerinde yavaşlamasına rağmen, her geçen yıl sürdürdüğü artış eğilimi ile birlikte 2014 yılında Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi 1,67 milyar tona ulaşmıştır. Dünyadaki duruma benzer olarak çelik sektörü, Türkiye ekonomisinde de en büyük paya sahip sektörler arasında yer almaktadır. 2014 yılında Türkiye’de yaklaşık 34 milyon ton ham çelik üretilmiştir [1].

Demir-çelik üretimi için mevcut uygulamalarda iki sistem kullanılmaktadır. Bunlar, entegre tesislerde demir cevherinden çelik üretimi ve elektrik ark fırınında çelik hurdasından çelik üretimi yöntemleridir. Dünya çelik üretiminin yaklaşık %70’i entegre tesislerde gerçekleşmektedir [2]. Bu büyük miktarlardaki üretimlerden dolayı entegre tesislerin üretim sırasındaki girdileri ve çıktıları çok önemlidir. Entegre çelik üretim tesislerinde, çelik üretimi sırasında, cevher, pelet, hurda, kömür, kireç taşı gibi hammaddelerin işlenmesi sırasında önemli miktarlarda artık/atık malzemeler oluşmaktadır. Hem tesislerin enerji verimliliği hem de çevre açısından bu artık/atıkların kontrolü çok önemlidir. Entegre çelik üretim tesislerinden çıkan artıkların çoğu yüksek oranda demir, karbon, kalsiyum ve diğer yararlı bileşikler içerir ve geri kazanılması durumunda birincil hammaddelerin tüketimleri azaltılabilir. Entegre tesislerdeki en önemli üretim aşaması yüksek fırınlardır. Yüksek fırında sıvı metal üretimi ile birlikte curuf, baca gazı ve baca gazlarıyla taşınan baca tozları gibi yan ürünler oluşmaktadır.

Çizelge 1.1: Dünyadaki çelik üretim miktarları ve ülkelerin üretim sıralaması [1].

	Ülkeler	2012	2013	2014
1.	Çin	731.040	822.000	822.698
2.	Japonya	107.232	110.595	110.666
3.	Hindistan	77.264	81.299	87.292
4.	ABD	88.695	86.878	88.174
5.	Güney Kore	69.073	66.061	71.543
6.	Rusya	70.209	69.008	71.461
7.	Almanya	42.661	42.645	42.943
8.	Türkiye	35.885	34.654	34.035
9.	Brezilya	34.524	34.163	33.897
10.	Ukrayna	32.975	32.771	27.170
11.	İtalya	27.252	24.093	23.714
12.	Tayvan	20.664	22.282	23.221
13.	Meksika	18.073	18.242	18.995
14.	İran	14.463	15.685	16.143
15.	Fransa	15.609	15.685	16.143
Dünyada Toplam		1.560.131	1.650.354	1.670.145

*Tablodaki değerler 1.000 ton'dur.

Yüksek fırında reaksiyonlar ve dönüşümler sonucunda oluşan gazlar beraberinde taşıdıkları tozlarla birlikte baca sisteminden çıkarlar. Bu gazlara temizleme ve soğutma işlemleri uygulanarak tozlar ayrıştırılır. Önemli oranlarda Fe ve C içeren bu tozların, üretim verimliliğini artırmak, ürün kalitesine ve çevreye olabilecek zararlı etkilerini önlemek için doğru kullanılmaları gereklidir. Entegre tesislerde kaba baca tozu ve baca çamuru olarak ifade edilen artıklardan; kaba tozların sinter ve peletleme işlemlerine katıldığı, çamurun ise bertarafının gerçekleştirildiği mevcut uygulamalar arasındadır.

Bu çalışmada, yüksek fırında çelik üretimi sırasında oluşan baca tozlarının ferromanganez üretiminde kullanılarak, baca tozu bileşimindeki demirin geri

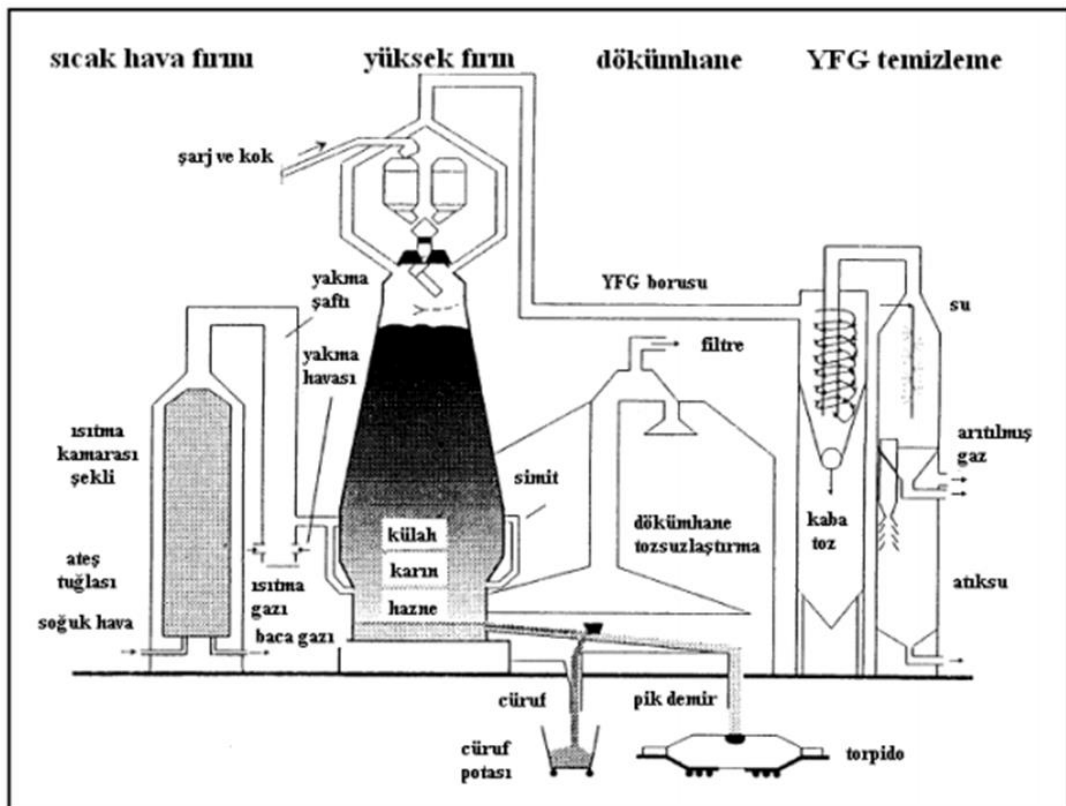
kazanılabilirliğinin ve karbonun da indirgen olarak kullanılabilirliğinin araştırılması yapılmıştır. Bu doğrultuda yapılan literatür çalışmaları neticesinde, ferromanganez üretim yöntemleri incelenmiş ve termodinamik koşullar araştırılmıştır. Daha sonrasında manganez kaynağı olarak manganez cevheri, demir kaynağı olarak tufal ve redükleyici madde olarak kok kullanılarak tüp fırında, argon atmosferi altında katı hal redüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Redüksiyon şartları yapılan hesaplamalar ve X ışınları analizleri sonucunda belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlarda sisteme demir kaynağı olarak yüksek fırın baca tozu ilave edilerek manganez cevheri ve kok ile birlikte katı hal redüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Baca tozu ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında yapılan analiz sonuçları ilk aşamada yapılan redüksiyon deneyleri sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Baca tozu bileşimindeki demir oksitlerin redüklenebilirliği ve karbonun redükleyici olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Üçüncü grup deneylerde daha önce katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen tozlara, kireç ve fluşpat gibi curuflaştırıcılar eklenerek grafit potada curuflaştırıcı ergitme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ergitme işlemleri 1600 °C’de ve 1,5 saat deney süresinde ergitme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ergitme sonucu metal-curuf ayrımı yapılarak mikro yapı incelemeleri, mikro sertlik ölçümleri ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. YÜKSEK FIRIN BACA TOZU

Yüksek fırında sıvı ham demir üretimi sırasında curuf, baca gazı, baca tozu gibi yan ürünler de oluşmaktadır. Bu artıklar öncelikle demir, kalsiyum, silisyum, magnezyum, alüminyum ve bunların yanı sıra kok tozu formunda karbon içermektedir. İçerdikleri bu yararlı bileşikler nedeniyle değerlendirilmeleri önemlidir. Bu bileşiklerin geri kazanılması durumunda demir cevheri, kok ve curuf yapıcılar gibi birincil hammaddelerin yerini alabilirler [3].

Yüksek fırın baca tozları ve çamurları da önemli oranlarda değerli bileşikler içermektedirler. Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilen yüksek fırında sıvı ham demir üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ve dönüşümler sonucunda oluşan gazlar, taşıdıkları tozlarla birlikte fırını terk ederler. Fırını terk eden bu gazlar gaz temizleme sistemlerinde tozlardan arındırılmaktadırlar [4].



Şekil 2.1: Yüksek fırının şematik gösterimi [4].

Yüksek fırın baca gazları genellikle üç aşamada temizlenirler. Birinci aşamada toz tutucu veya siklonlarda kaba tozları ayırma, ikinci aşamada temizleme işleminin bir parçası olan soğutma, son aşamada ise sulu elektrostatik çöktürücüde veya gaz yıkama kulelerinde ince tozu ayrıştırma işlemleridir. Bu işlemlerle birlikte üretilen sıcak metalin tonu başına 3,5- 18 kg aralığında kuru toz ve 2-2,3 kg aralığında çamur üretilir. Üretilen her ton sıvı ham demirin %4'ü ile %7'si arasında baca tozu ve çamuru oluşacağı anlaşılmaktadır. Dünyada yıllık üretilen çelik miktarları ve Çizelge 2.1'deki baca tozunun bileşimi göze alındığında baca tozlarının değerlendirilmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Yüksek fırın baca tozunun bileşimindeki demir oksit formda ve karbon da büyük oranda kok parçacıkları olarak bulunmaktadır. Fe ve C'un geri kazanılması ile birlikte entegre tesisin enerji verimliliğine olumlu yönde etki yapabilirler. Bu baca tozu bileşimleri ve miktarları üretim yapan tesislerin çalışma prensiplerine ve ürettikleri sıvı ham demirin içeriğine göre farklılıklar göstermektedir. Bu nedenlerle farklı kaynaklardan elde edilen bilgiler ışığında baca tozu bileşimi için belirli aralıklar verilmiştir [4,5].

Mevcut sistemlerde baca tozunun entegre tesis içerisinde değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Baca tozunun bileşimindeki çinko miktarı göz önünde tutularak toz halinde sintere veya bu tozlar diğer demirli atıklarla birlikte briketlenerek veya peletlenerek yüksek fırına tekrar şarj ediliyor. Bu yapılan işlemlerle baca tozunun bileşimindeki Fe ve C değerlendirilmiş olur [4,5].

Çizelge 2.1: Yüksek fırın baca tozunun bileşim aralığı [3-7].

Madde	% ağırlık
Fe	15 - 40
C	25 - 40
SiO ₂	4 - 8
CaO	2 - 8
Mn	0,1 - 0,5
Zn	0,1 - 0,5
Pb	0,02 - 0,07
Al ₂ O ₃	0,2 - 3,7
Ti	0,02 - 0,2
S	0,2 - 1,3
P ₂ O ₅	0,04 - 0,26
MgO	0,3 - 2
Na ₂ O	0,03 - 0,064
K ₂ O	0,24 - 0,96

3. MANGANEZ

Manganez yer kabuğunda yaygın olarak bulunan elementlerden biridir. Ortalama konsantrasyonu yer kabuğunun %0,1'ine ulaşmaktadır. Bu oranla elementler arasında en çok bulunan 12. element, ticari olarak kullanılan metaller arasında ise en çok bulunan 4. metaldir. Manganez doğada genellikle oksit, karbonat ve silikat mineralleri olarak bulunmaktadır. Manganez oksitin boya pigmenti olarak kullanılması 17.000 yıl öncesine dayanmaktadır. Antik yunan çağında ise, manganezin çelik içerisinde yer alması ile birlikte, Spartalılar üstün özellikli çelik silahlara sahip olmuşlardır. 1774 yılında, İsviçreli kimyacı Carl Wilhelm Scheele, manganezi ayrı bir kimyasal element olarak keşfeden ilk kişidir. Aynı yılda bir başka kimyacı Johan Gottlieb Gahn, pirolusit (MnO_2) mineralini kömür ile redükleyerek metalik manganezi elde etmiştir. 1816 yılında manganezin çeliğe eklenmesi ile birlikte manganezin alaşım elementi olarak çeliği kırılgan hale getirmeden sertleştirdiği öğrenilmiştir. 19. yüzyılın başlarında bilim adamları manganezin çelik yapımında kullanımını araştırmaya başlamışlar ve bu konuda patentler oluşturmuşlardır [8, 9].

Dünyada üretilen manganezin %90'ının çelik endüstrisi tarafından tüketilmesi dünya manganez taleplerini direk olarak çelik endüstrisine bağımlı hale getirmiştir. Ortalama manganez tüketimi bir ton çelik başına 10 kg'dır. Çoğunlukla manganez çelik üretiminde ferroalaşım olarak kullanılmaktadır. Manganezin cevher ve sinter olarak direk kullanımı yüksek fırında ham demir üretiminde yer almaktadır. Fakat ana tüketim genellikle ferromanganez, silikomanganez ve manganez metali formlarındadır. Çelik yapımında kullanılan manganezin sadece %5'lik dilimi yüksek fırın aşamasında kullanılır [8, 9].

3.1 Manganezin Özellikleri

Manganez atom numarası 25 olan, periyodik tablonun 7-B grubunda yer alan elementtir. En yaygın izotopları ^{51}Mn , ^{52}Mn , ^{54}Mn , ^{55}Mn ve ^{56}Mn 'dir. Fakat sadece ^{55}Mn doğada kararlı halde bulunabilir. 1^+ 'dan 7^+ 'ya kadar valans elektronları

olabilir, en yaygın olanları 2^+ ve 4^+ 'dir. Saf manganezin demire benzeyen metalik gri rengi vardır. Ancak daha sert ve kırılgandır. Çizelge 3.1'de manganezin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri yer almaktadır [8,9].

Çizelge 3.1: Manganezin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri [8-10].

Atom numarası	25
Atom ağırlığı	54,938 g
Yoğunluk (20 °C'de)	7,43 g/cm ³
Atom hacmi	1,39 cm ³ /mol
Ergime noktası	1246 °C
Kaynama noktası	2060 °C
Özgül ısı (25,2 °C'de)	0,48 J/g
Ergime gizli ısı	244 J/g
Sertlik (Mohs skalası)	5,0
Standart elektrot potansiyeli	1,134 V

3.2 Manganez Cevheri

Manganez doğada mineral formda bulunmaktadır ve doğada bileşiminde manganez bulunan üç yüzden fazla mineral bulunmaktadır. Ama manganez içeriği yüksek olan mineral sayısı sınırlıdır. Yaygın olarak bulunan manganez mineralleri genellikle oksit ve karbonat formdadır. Ayrıca sülfür ve silikat formunda bulunan manganez mineralleri de bulunmaktadır. Önemli manganez mineralleri ve bunların manganez bileşimleri Çizelge 3.2'de verilmektedir [8,10].

Manganez mineralleri içerdikleri manganez oranına göre sınıflandırılmaktadır. Genel olarak en az %35 Mn içeren mineraller manganez cevheri olarak tanımlanmaktadır. Manganez mineralleri, içerdikleri manganez miktarına bileşimine göre manganezli demir (%5-10 Mn), demirli manganez (%15-35 Mn) ve manganez cevheri (%35'den fazla Mn) olarak sınıflandırılırlar [8, 11].

Kullanım alanlarına göre manganez cevherleri, metalurjik manganez cevheri (%48-50 Mn), batarya sanayii manganez cevheri (%78-85 MnO₂), kimya sanayii manganez cevheri (%74-84 MnO₂) ve diğer amaçlı manganez cevheri olmak üzere 4 gruba ayrılır. Standart olarak %78 Mn içeren ferromanganez alaşımı üretmek için metalurjik manganez cevheri %40-50 aralığında manganez içerir. Ayrıca diğer

önemli parametre olan manganez-demir ağırlıkları oranı (Mn/Fe) ise 7,5'ten büyük olmalıdır [8,11].

Çizelge 3.2: Önemli manganez mineralleri ve bileşimleri [8,11].

Mineral	Kimyasal Formül	Mn Bileşimi(% ağı.)
Oksit Tipi		
Pirolüsit	MnO ₂	63,2
Verdanite	MnO ₂ .H ₂ O	44-52
Braunit	3(Mn,Fe) ₂ O ₃ .MnSiO ₃	48,9-56,1
Braunit II	7(Mn,Fe) ₂ O ₃ .CaSiO ₃	52,6
Manganit	γ-MnOOH	62,5
Psilomelan	(K,Ba)(Mn ²⁺ Mn ⁴⁺) ₈ O ₁₆ (OH) ₄	48,6-49,6
Kriptomelan	(K,Ba)Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O	55,8-56,8
Hollandit	(Ba,K)Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O	42,5
Todorokite	(Ca,Na,K) (Mn ²⁺ Mn ⁴⁺) ₆ O ₁₂ .xH ₂ O	49,4-52,2
Hausmanit	(Mn,Fe) ₃ O ₄	64,8
Yakobsit	Fe ₂ MnO ₄	23,8
Biksibit	(Mn,Fe) ₂ O ₃	55,6
Karbonat Tipi		
Mangonokalsit	(Mn,Ca)CO ₃	<20-25
Oligonit	(Fe,Mn)CO ₃	23-32
Rodokronit	MnCO ₃	47,6
Silikat Tipi		
Rhodonite	MnSiO ₃	42
Tephrite	MnSiO ₄	54,4
Sülfür Tipi		
Alabandin	MnS	63,2
Gauerite	MnS ₂	46,2

Dünyada işlenebilir manganez rezervleri sınırlı sayıdadır. Teknolojik ve ekonomik açıdan cevherlerin işlenebilir olabilmeleri içerdikleri manganez, kükürt, fosfor bileşimlerine ve Mn/Fe oranına bağlı olduğundan rezervlerin sadece %10'luk kısmı

kullanılabilmektedir. Çizelge 3.3'te ülkelerin manganez rezervleri ve son iki yıldaki manganez cevheri üretim miktarları verilmektedir [10].

Çizelge 3.3: Dünyada manganez rezervleri ve üretimleri [10].

Ülkeler	Cevher Üretimi		Rezerv Miktarı
	2013	2014	
Avustralya	2.9800	3.100	97.000
Brezilya	1.120	1.100	54.000
Myanmar	157	200	Bilinmiyor
Çin	3.000	3.200	44.000
Gana	533	540	Bilinmiyor
Hindistan	920	940	52.000
Kazakistan	390	390	5.000
Malezya	430	440	Bilinmiyor
Meksika	212	220	5.000
Güney Afrika	4.300	4.700	150.000
Ukrayna	300	300	140.000
Diğer Ülkeler	597	650	Bilinmiyor
Toplam (yuvarlatılmış)	16.900	18.000	570.000

*Tablodaki değerler 1.000 ton'dur.

3.2.1 Türkiye'de manganez cevherleri

Türkiye'deki manganez yatakları dünya çapında büyüklüğe sahip değildir. Türkiye manganez potansiyeli olarak %0,11'lik bir paya sahiptir. Demirli-manganez (%10-35 Mn) cevherleri rezervlerin büyük bir bölümünü oluşturur [11-13].

Türkiye manganez rezervleri yaklaşık olarak 4,6 milyon ton olup en önemli manganez rezervi 4 milyon ton ile Denizli Tavas'ta bulunmaktadır. Ayrıca, ülkemizin farklı bölgelerinde de manganez cevher yatakları bulunmaktadır. Ancak tenör ve rezervleri açısından dünya manganez yataklarına kıyasla çok küçüktür. Çizelge 3.4'te Türkiye manganez rezervleri yer almaktadır [11-13].

Çizelge 3.4: Türkiye manganez cevheri rezervleri [11].

Şehir	Rezerv (ton)
Adana	76,5
Artvin	135,8
Denizli	4.014,2
Erzincan	24,0
Gaziantep	194,9
Muğla	28,0
Rize	9,5
Trabzon	54,8
Zonguldak	24,0
Toplam	4.561,7

*Tablodaki değerler 1.000 ton'dur.

3.3 Manganezin Kullanım Alanları

Manganez kullanımında en büyük pay Demir-Çelik sektöründedir. Üretilen manganez cevherinin %90-95'i çeşitli amaçlarla bu alanda kullanılmaktadır. İkinci önemli kullanım alanı pil-batarya ve kimya sanayiidir. Elektrolitik çinko üretimi, uranyum üretimi, cam ve seramik endüstrisi, kaynak sanayii ve ziraat sektörü manganezin az miktarda kullanıldığı diğer alanlardır [11].

Demir-Çelik sektöründe, üretilen manganezin %95 kadarı manganezli demir alaşımları, demirsiz manganez alaşımları ve metalik manganez üretiminde kullanılır. Manganezli demir alaşımları içinde en önemlisi ferromanganez olup çelik üretiminde kullanılan manganezin %90'ı ferromanganez halindedir. Manganez hemen hemen her türlü çeliğin ve dökme demirin üretiminde gereklidir [11].

Manganez çeliğe alaşım elementi olarak, çeliğin mukavemetini, tokluğunu ve sertliğini artırmak için eklenir. Ayrıca çelik içerisinde kükürt ile sülfür bileşiği oluşturarak kükürt bileşiklerinin kontrolünü sağlar. Oluşturulan manganez sülfür bileşiği ile sıcak yırtılmalara neden olan demir sülfür yapısının oluşması engellenir. Manganezin çelikte kullanımının bir diğer nedeni ise manganezin oksijen giderici olarak görev yapmasıdır. Alüminyum ve silisyumdan sonra deoksidasyon işleminde

kullanılan önemli deoksidanttır. Bu nedenle manganez temiz çelik üretiminde önemli rol oynamaktadır [11].

3.4 Manganez Ferroalaşımları

3.4.1 Manganez alaşımlarının sınıflandırılması ve özellikleri

Manganezin başlıca kullanımı çelik endüstrisinde ferroalaşım biçimindedir. Manganezin alaşımlarının geliştirilen ve ticari halde kullanılan farklı birkaç türü vardır. Bu alaşımlar 4 ana kategoride incelenebilir. Bunlar;

- Ferromanganez FeMn (yüksek, orta ve düşük karbonlu)
- Silikomanganez SiMn (veya ferrosilikomanganez FeSiMn)
- Metalik manganez Mn
- Nitrürlü manganez alaşımları (nitrürlü manganez MnN ve silikomanganez SiMnN)

Bu sınıflandırmalar dışında da üreticilerin ve tedarikçilerin kullandıkları farklı sınıflandırmalar bulunmaktadır. Alaşımlar içerdikleri manganez, karbon, silisyum, fosfor ve nitrojen bileşimlerine göre değişik özellikler göstermektedir. Fosforun önemli olmasının nedeni çelik üretimi sırasında çelik kalitesine zarar verdiği için çelik üreticileri daha düşük bileşimde fosfor içeren manganez ferroalaşımlarını tercih etmektedirler. Ticari olarak kullanılan en yaygın alaşımların özellikleri Çizelge 3.5’de verilmektedir [8].

Yüksek karbonlu ferromanganez geleneksel çelik üretiminde kullanılan manganezin en yaygın formudur. Ancak bu kullanım sadece alaşımsız ve az alaşımlı karbon çelikleri ile sınırlıdır. Orta ve düşük karbonlu ferromanganez ise karbon bileşiminin kontrol edilmesi gerektiği durumlarda ve ferroalaşımlar eklendikten sonra karbon bileşiminin düşürülemeyeceği durumlarda kullanılır. Orta ve düşük karbonlu ferromanganez çoğunlukla yüksek karbonlu ferromanganezin oksijen ile rafinasyonu sonucu veya manganez cevherinin ham SiMn’in içerisinde bulunan silisyum ile silikotermik redüksiyon reaksiyonu ile üretilir. Rafine edilmiş ferromanganez alaşımlarının tüketimi düşük karbonlu çelik üretiminin artması ile birlikte artmaktadır. Dünya genelinde 2010 yılında 1,5 milyon ton rafine edilmiş ferromanganez (< %2 C) üretilmiştir. İleride silikomanganezin kullanımının yüksek karbonlu ferromanganez kullanımına göre hızlı bir şekilde artacağı tahmin

edilmektedir. Düşük karbonlu silikomanganez genellikle paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır [8].

Çizelge 3.5: Ticari olarak en yaygın kullanılan manganez alaşımlarının bileşimleri (%ağ.) [8].

Alaşım	Sınıf	Mn	C	Si	P	S	N
Yüksek Karbonlu FeMn	78	78-82	7,5	1	0,05*; <0,2-0,45	0,03	
	75	>75	<6-7	<4-6	0,05*; 0,45	0,03	
	70	>70	7	6	0,06	0,03	
Orta Karbonlu FeMn	88	85-95	2	3	0,4	0,03	
	85C1	85	1-1,5	1	<0,1-0,3	0,03	
	75C2	75	1,5-2	2-2,5	<0,2-0,35	0,03	
Düşük Karbonlu FeMn	90	95	0,2	1	0,07	0,05	
	85C0,5	85	0,5	2	<0,2-0,3	0,03	
FeSiMn (Ticari)	Si25	>60	0,5	25-35	0,05	0,01	
	Si22	>65	1	20-25	0,1	0,02	
	Si17	>65	2,5	15-20	0,1	0,02	
	Si12	>65	3,5	10-15	0,2	0,03	
FeSiMn	Ham**	Kalan	<0,05-0,15	>27	<0,05-0,07	0,02	
Metal Mn	998***	99,8	0,04	-	0,003	0,003	
	997***	99,7	0,06	-	0,05	0,10	
	965	96,5	0,10	0,8	0,05	0,05	
	95	95	0,20	1,8	0,07	0,05	
MnN	92N6***	92	0,1	-	0,005	0,1	>6
	87N6	87	0,2	1,8	0,07	0,05	>6
	89N4	89	0,2	1,8	0,07	0,05	>4
	91N2	91	0,2	1,8	0,07	0,05	>2
SiMnN	7N	>60	3,5	9-17	0,1	0,02	>7
	5N	>60	3,5	9-17	0,1	0,02	4-7

* Sadece birinci sınıf kaliteler için.

**Manganez ergitmede redükleyici olarak kullanılır.

*** Sadece elektroliz ile üretilen manganezler için.

3.4.2 Manganez alaşımlarının üretim yöntemleri

3.4.2.1 Ferromanganez üretim yöntemleri

Endüstriyel olarak ferromanganez yüksek fırınlarda veya elektrik ark fırınlarında karbotermik yöntemle üretilmektedir. Bu proseslerde başlangıç maddesi olarak manganez cevheri, çelik hurdası, redükleyici olarak karbon ve curuflaştırıcı olarak kireçtaşı kullanılmaktadır [14].

Manganez oksitin redüklenme proseslerinin birtakım temel noktaları bulunmaktadır. Manganez cevherleri daima bazı demir oksitleri de içermektedir. Cevher içerisindeki demir oksitlerin muhtemel redüklenme işlemleri sıcaklık 1200 °C'ye ulaştığında tamamlanmaktadır. İşlemlerin ürünleri, karbonca doymuş ve artan sıcaklıkla birlikte artan manganez bileşimine sahip demir-manganez alaşımlarıdır. Son redüksiyon basamağı olan $MnO \rightarrow Mn_{metal}$ redüksiyon reaksiyonu MnO 'ın çözündüğü sıvı fazda gerçekleşir ve üretilen manganez metali sürekli olarak karbonca doymuş sıvı Mn-Fe-C metal fazına geçmeye başlar [8].

Ferromanganezin yüksek fırında üretimi

Yüksek karbonlu ferromanganezin yüksek fırında üretimi dökme demirin yüksek fırında üretimine benzerlik göstermektedir. Yüksek fırında üretilen ferromanganezin %70-76 Mn, %12-16 Fe ve değişen miktarlarda S, Si, P içerir. Yüksek fırında üretilen metalde manganez verimi %75-85 arasında değişmektedir. Ferromanganez üretimi için gerekli olan hammaddeler; manganez cevheri, flasklar (kireç taşı, dolomit) ve redükleyici madde olarak kok kömürüdür. Fakat dökme demirin üretimi ile ferromanganezin yüksek fırında üretimi arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır [14].

Bu farklılıklardan birincisi demir oksitler yüksek fırın şaft kısmında 800-900 °C sıcaklıklarda $FeO + CO = Fe + CO_2$ reaksiyonu ile redüklenir. Manganez oksitler ise 900 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda $MnO + C = Mn + CO$ reaksiyonu ile fırının gövde ve hazne kısmında redüklenir [15].

İkinci farklılık ise dökme demir üretiminde demir oksitler fırının şaft kısmında gaz halindeki CO ile redüklenirken (indirek redüksiyon), ferromanganez üretiminde ise MnO 'ın redüklenmesi yalnızca katı halde karbonun reaksiyonu neticesinde gerçekleşir (direk redüksiyon) [15].

Bu farklılıklar nedeniyle ferromanganez üretimi için daha yüksek miktarda redükleyici ve daha yüksek sıcaklıktaki basınçlı havaya ihtiyaç vardır. Yüksek fırında 1 ton sıvı ham demir üretmek için yaklaşık 440 kg kok kullanılırken, ferromanganez üretimi için yaklaşık 1530 kg/t kok sarfiyatı olmaktadır [16].

Ferromanganezin elektrik ark fırınında üretimi

Yüksek fırında ferromanganez üretimi için gerekli enerji, kok kömürünün yanması sonucu elde edilen termal enerji ile karşılanır. Fakat birçok ülke için bu şekilde elde edilen enerji elektrik enerjisine göre daha pahalıdır. Bu nedenle uygun fırın, elektrot ve pota tasarımları yapılarak elektrik ark fırınında ferromanganez üretme yoluna gidilmiştir. Elektrik ark fırınında ferromanganez $MnO + C = Mn + CO$ redüksiyon reaksiyonu ile elde edilir. Curuf bileşimi ve baziklik oranı $(\frac{CaO+MgO}{SiO_2})$ bu reaksiyonun oluşmasında önemli etkiye sahiptir [17].

Elektrik ark fırınında ferromanganez iki farklı yöntemle üretilebilir. Birinci yöntemde kireçtaşı ilavesiyle düşük miktarda manganez içeren curuf altında üretim yapılır. Ferromanganez, %12-20 Mn içeren, MnO açısından fakir ve bazikliği 1,2-1,6 olan curuf altında elde edilir. Bu şartlar altında cevherdeki manganezin %80'i metale, %8-10'u curufa geçer ve %10-12'si gazlarla fırından uzaklaşır. Bazik curufla çalışırken silisyum çok az redüklenir ve metal içerisindeki bileşimi %2'yi aşmaz. Bu yöntemle Hindistan'da üretim yapan Ferroalloys Corp. Ltd. işletmesinde yaklaşık %20 Mn içeren curuf ve %74,5 Mn, %17,6 Fe, %0,5 Si, %0,35 P ve %0,05 S içeren metal elde edilmektedir [14, 18].

İkinci yöntemde ise kireçtaşı olmadan yüksek manganezli curuf ile çalışılır. Curufun manganez içeriği %25-40 arasında ve bazikliği 1'in altındadır. Bu şartlar altında çalışıldığında cevherde bulunan manganezin %60'ı metale, %30-32'si curufa geçer ve %8-10 kadarı gazlarla fırından uzaklaşır. Bu yöntemle üretim yapan Norveç'teki Furnace Products Co. Ltd. işletmesinde %40 Mn, %24,5 SiO_2 ve %17,5 Al_2O_3 içeren curuf ve %77,5 Mn, %14,4 Fe, %6,8 C, %0,3 Si, %0,23 P içeren metal elde edilir. Burada üretilen manganezin verimi %71'dir. Ayrıca elde edilen curuf ferrosilikomanganez, düşük karbonlu ferromanganez ve rafine ferromanganez üretiminde kullanılabilir [14,18].

3.4.2.2 Ferrosilikomanganez üretimi

Ferrosilikomanganez düşük karbonlu ferromanganez ve rafine ferromanganez alaşımlarının üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca ferrosilikomanganez alaşım malzemesi ve deoksidant olarak da çelik üretiminde kullanılmaktadır.

Ferrosilikomanganez yüksek karbonlu ferromanganez gibi elektrik ark fırınında ham maddeden karbotermik redüksiyon ile üretilmektedir. Fakat silisyum içeriği nedeniyle ferromanganez üretimine göre daha yüksek proses sıcaklığı gerektirmektedir. Genel olarak proses sıcaklığı ve kompozisyon dışında iki proses arasında önemli bir farklılık bulunmamaktadır [8].

Prensip olarak ferrosilikomanganez alaşımının üretiminde farklı yöntemler kullanılabilmektedir. Bu yöntemler;

- 1- Demir ve fosfor yönünden zengin mangan cevheri karbon kullanılarak redüklenir,
- 2- SiO_2 yönünden zengin mangan cevheri karbon kullanılarak redüklenir,
- 3- SiO_2 ve MnO yönünden zengin mangan cevheri karbon kullanılarak redüklenir,
- 4- Ferromanganez, SiO_2 ilavesi ile birlikte karbonla redükleyici ergitmeye tabi tutulur [14, 15].

Ferrosilikomanganez üretiminde en iyi üretim 4. yöntemle yapılmaktadır. Bu yöntemle üretimde %30-35 arası silisyum içeren ferrosilikomanganez üretilir. Fakat yüksek silisyum içeriği, hem operasyon sıcaklığını yükseltir hem de bazı alaşımların üretimi için uygun değildir. Bu nedenlerden dolayı ve ayrıca yüksek karbonlu ferromanganez üretimi sonucunda açığa çıkan MnO yönünden zengin cevherin değerlendirilmesi için 3. yöntem sıklıkla tercih edilmektedir. Birçok tesis ferromanganez ve ferrosilikomanganez üretimini paralel olarak yürütmektedir [8,14].

3.4.2.3 Düşük karbonlu ferromanganez üretimi ve rafinasyon işlemleri

Düşük karbonlu ferromanganez üretimi

Düşük karbonlu ferromanganez, düşük karbonlu ve bazı özel kalite çeliklerin üretimi gibi karbon oranının kontrol edilmesi gerektiği çelik üretimlerinde kullanılmaktadır. Düşük karbonlu ferromanganez üretimi için ticari olarak uygulanan iki metot bulunmaktadır. Birinci metot mangan cevherinin ve MnO ile zengin mangan cevherinin silikotermik redüksiyon işlemleridir. İkinci metot ise yüksek karbonlu

ferromanganeze oksijen üflenmesi işlemidir. Bu işleme oksijen ile rafinasyon işlemi denilmektedir ve 1976 yılından beri Norveç ve Amerika’da bu işlem kullanılmaktadır. İşlemin prensipleri, çelik üretimi sırasındaki oksijen ile karbon giderme işlemine benzerlik göstermektedir [8].

Silikotermal redüksiyon

Birinci metotta silikomanganezin redükleyici olarak kullanılması ile üretilen alaşımın final kompozisyonundaki karbon konsantrasyonunun düşük olması amaçlanır. Maksimum %0,8 C içeren düşük karbonlu ferromanganez üretmek için 1500 °C’de %22’den fazla Si içeren SiMn olması gerekir. Flaks olarak eklenen kireç bazıklığın artmasını ($\text{CaO/SiO}_2=1,1-1,3$) ve curuftaki SiO_2 aktifliğinin düşmesini sağlar. Curufun silikotermik reaksiyonunun egzotermik olması nedeniyle, bu reaksiyonda açığa çıkan enerji proses sırasında meydana gelen ısı kayıplarını karşılamaktadır. Ayrıca manganez veya curufta bulunan demir oksitler de silisyum tarafından redüklenmektedir. Bu sayede oluşan, demir içermeyen, yüksek MnO oranına sahip curuf sonuç alaşımının Mn bileşiminin yüksek olmasını sağlamaktadır.

Bu proste flaks olarak eklenen MgO ve Al_2O_3 curuftaki kalıntı MnO’lerin azalmasını sağlar. Makul miktarda eklenen MgO , MnO’in aktifliğini artırarak ve SiO_2 ’in aktifliğini azaltarak Si-Mn dağılımına önemli yönde etki eder [8].

Yüksek karbonlu ferromanganezin dekarbürizasyonu

Bu proste, yüksek karbonlu ferromanganez (~%7 C, <%1 Si), sıvı durumdaki metal içerisine oksijen gazı veya oksijen-argon gaz karışımı üflenerek dekarbürize edilir. Bu manganez oksijen rafinasyonu (MOR) çelik üretimindeki dökme demirin bazik oksijen fırınında (BOF) oksijen ile dekarbürizasyon işlemine benzerlik göstermektedir. en önemli farklılık ise proses sıcaklığıdır. Manganezin oksijen ve karbona olan yüksek afinitesi nedeniyle manganez rafinasyonu işlemi için gerekli sıcaklık 1750 °C’den daha yüksek olmalıdır. Bu sıcaklık da çeliğin rafinasyonu için gerekli olan sıcaklıktan 200-250 °C daha fazla olduğu anlamına geliyor. Prosteeki fazla sıcaklık refrakterlerin dayanımları, yüksek sıcaklıktaki metalin dökümü ve metal-curuf ayrışımı açısından bir takım zorluklara neden olmaktadır. Karşılaşılan bir diğer problem ise manganezin aşırı buharlaşması ve oksitlenmesidir. Oksitlenen manganez tozu gaz temizleme sitemlerinden Mn_3O_4 olarak toplanır, aglomere edilerek Mn geri kazanımı için ferromanganez üretim fırınlarına gönderilir.

MOR metodunda sıcaklık 1800 °C'ye CO basıncı da 1 atm'ye ulaştığında karbon bileşimi yaklaşık olarak %0,5 ila %1 değerlerine indirilebilir [8].

3.4.2.4 Manganez metal üretimi

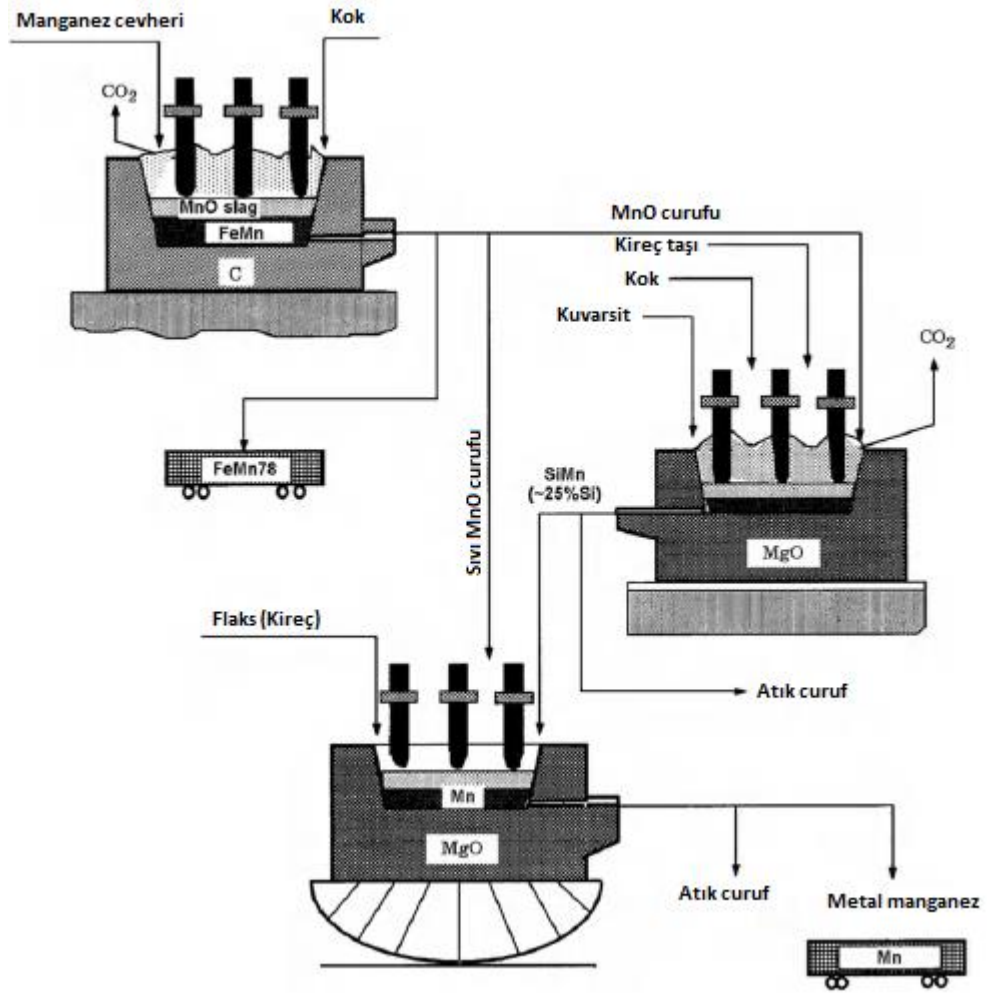
Manganez metali üretiminde, ferromanganez ve ferrosilikomanganez üretiminde farklı olarak, manganez metalinde demir ve karbon bileşimleri sınırlı olduğu için karbon redükleyici olarak kullanılamaz. Manganez metalini üretmek için 4 farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar;

- 1- Manganez cevherlerinden silikotermik redüksiyon yöntemi ile metal üretimi,
- 2-Manganez cevherlerinden alüminotermik redüksiyon yöntemi ile metal üretimi,
- 3- Manganez-sülfat çözeltilerinden elektroliz yöntemi ile metal üretimi,
- 4- Ferromanganezin destilasyonu ile metal üretimi [14].

Elektrolitik yöntemle elde edilen manganez metali, manganezin en saf formudur ve minimum manganez bileşimi %99,8'dir [8]. Silikotermik ve alüminotermik yöntemlerle elde edilen manganez metali %97-98 Mn içermektedir. Ferromanganezin vakum altında destilasyonu ile %99,5-99,9 Mn içeren manganez metali üretilebilmektedir [14].

Yaygın olarak kullanılan silikotermik redüksiyon yönteminde manganez metali, defosforize edilmiş eriyik manganez-curuf içerisine ham SiMn katılarak flaksların varlığında silikotermik redüksiyon ile üretilir. Bu nedenle SiMn düşük demir bileşimine sahip olması gerekir. Üç aşamalı elektrik ark fırını teknolojisi kullanılarak elde edilen manganez metalinin üretim şeması Şekil 3.1'de verilmektedir [8].

Üretilen manganez metali bileşimine göre farklı alanlarda kullanılmaktadır. Metalik manganez alüminyum ve bakır üretiminde, özel kalite paslanmaz çelikler ve bazı elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır [8, 14].



Şekil 3.1: Metalik manganez üç aşamalı elektrik ark fırını üretim teknolojisi, (1) defosforize edilmiş yüksek karbonlu ferromanganez üretimi, (2) ham SiMn'nin ergitilmesi, (3) SiMn ve sıvı curuftan metalik manganez üretimi [8].

4. TEORİK İNCELEME

Ferromanganez üretimi, diğer bütün ferroalaşımların üretiminde olduğu gibi cevher veya konsantre gibi oksitli bileşiklerin redüksiyonu ile gerçekleşmektedir. Oksitli manganez cevheri karbon veya metalik redükleyici olan silisyum ve alüminyum gibi elementler ile redüklenerek üretilmektedir. Bu üretim esnasında cevherde bulunan demir, manganez, siliyum, fosfor ve kükürt redüklenmektedir. Genel olarak bütün redüksiyon reaksiyonları oldukça endotermiktir ve yüksek termal enerji gerektirirler [14, 19].

Oksitlerin redüksiyon reaksiyonları koşullarının belirlenmesi amacıyla termodinamik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

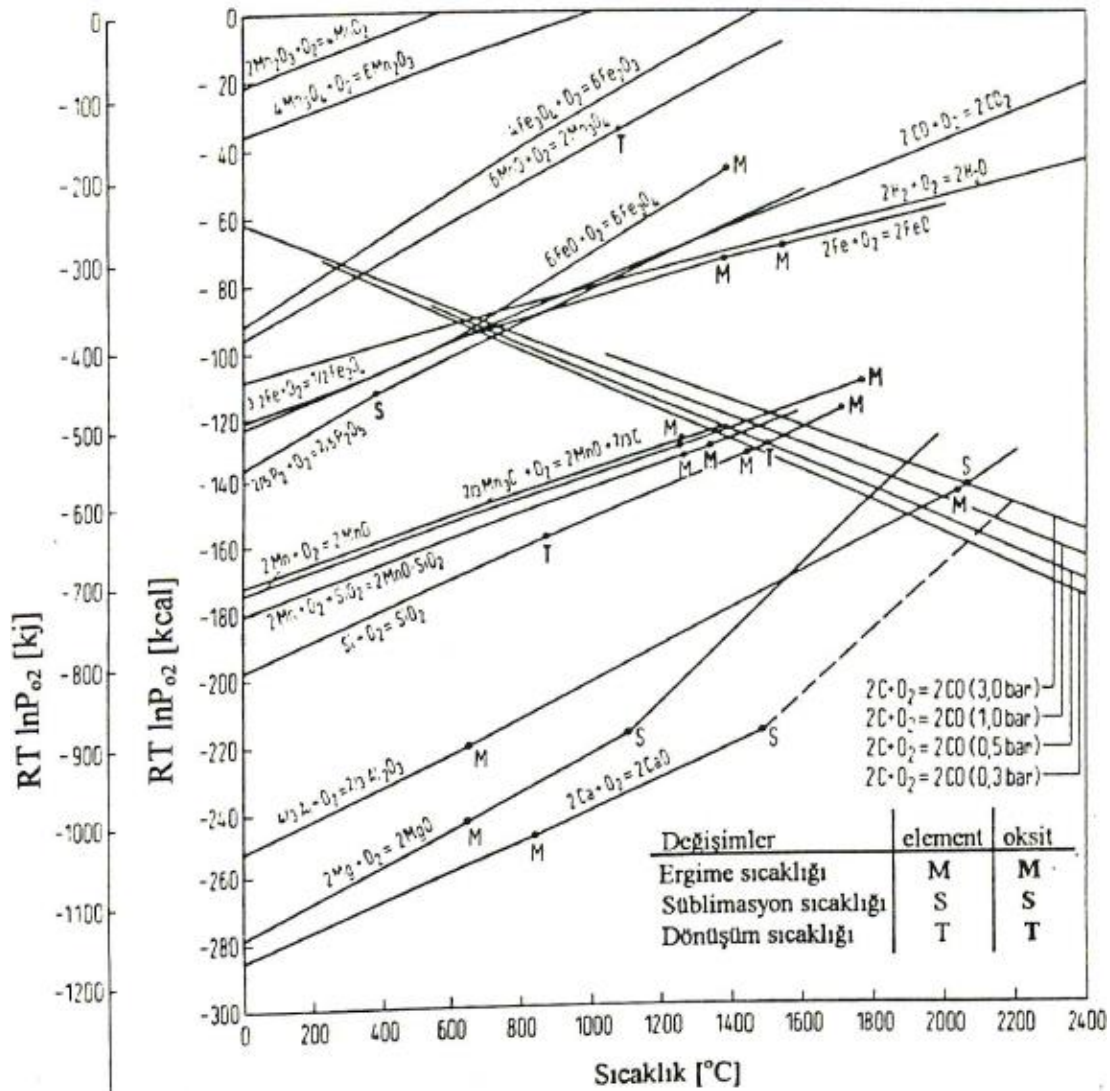
4.1 Termodinamik İnceleme

4.1.1 Ellingham diyagramı

Şekil 4.1’de ferromanganez üretiminde karşılaşılabilecek metal oksitlerin oksit serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Ellingham diyagramı verilmektedir. Diyagrama bakıldığında kararlı oksitler diyagramın alt kısmında, kararsız oksitler ise diyagramın üst kısmında yer almaktadır. Görüldüğü gibi sistemdeki en kararsız oksit MnO_2 , en kararlı oksit ise CaO ’tir. Verilen oksit mineralleri içerisinde, diyagramın alt kısmında yer alan kararlı oksitlerin elementleri (Al, Si ve Ca gibi) redüksiyon ajanı olarak görev yaparlar. Bu prensip sayesinde metalotermik redüksiyon prosesi gerçekleştirilmektedir [19].

Diyagramda bütün eğriler yukarı doğru (pozitif eğimde) giderken, CO eğrisi ise entropi davranışı nedeniyle aşağı yönde (negatif eğimde) gitmektedir. CO hariç bütün oksitlerin kararlılığı artan sıcaklık ile birlikte azalmaktadır. Bu nedenle CO’nin bir oksit mineralinden daha kararlı olduğu bir sıcaklıkta oksitli mineral redüklenir. Fakat asıl işlem metal oksit eğrisi ile CO eğrisinin kesiştiği sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir. Bu şekilde redüksiyon reaksiyonu oranı artarken, daha iyi metal-curuf ayrımı gerçekleştirilebilir [19].

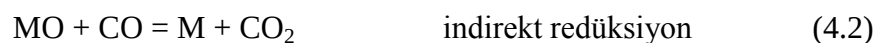
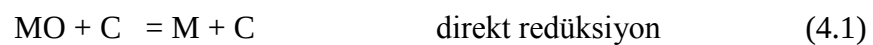
Bu bilgiler ışığında diyagrama bakıldığında manganez oksitler için en uygun redükleyiciler alüminyum, silisyum ve karbondur. Redükleyici olarak karbonun kullanıldığı şartlarda MnO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , P_2O_5 , FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO oksitleri sırası ile redüklenirler [14].



Şekil 4.1: Metal oksitlerin serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi [14].

4.1.2 Direkt-indirekt redüksiyon

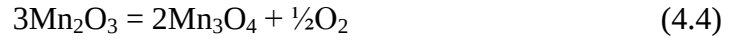
Metal oksitlerin katı karbon ile redüklenmesine direkt redüksiyon, CO ile redüklenmesine indirekt redüksiyon denir.



İndirekt redüksiyon direkt redüksiyona göre daha egzotermik reaksiyondur. Direkt redüksiyon sonucunda oluşan CO'nın indirekt redüksiyonda kullanılması enerji verimliliği açısından önemlidir. Bu iki redüksiyon reaksiyonu çoğunlukla yüksek fırında sıvı ham demir üretiminde kullanılır. Fırına giren şarj, direkt redüksiyondan önce CO gazı ile karşılaşarak hem ön ısıtılmış hem de indirekt olarak redüklenmiş olur. Fakat ferroalaşımların yüksek fırında üretimleri küçük ölçeklerdedir. Bu nedenle diğer yöntemlerle ferroalaşım üretimlerinde direkt redüksiyon sonucu oluşan CO herhangi bir indirekt redüksiyon gerçekleştirmeden fırını terk eder [19].

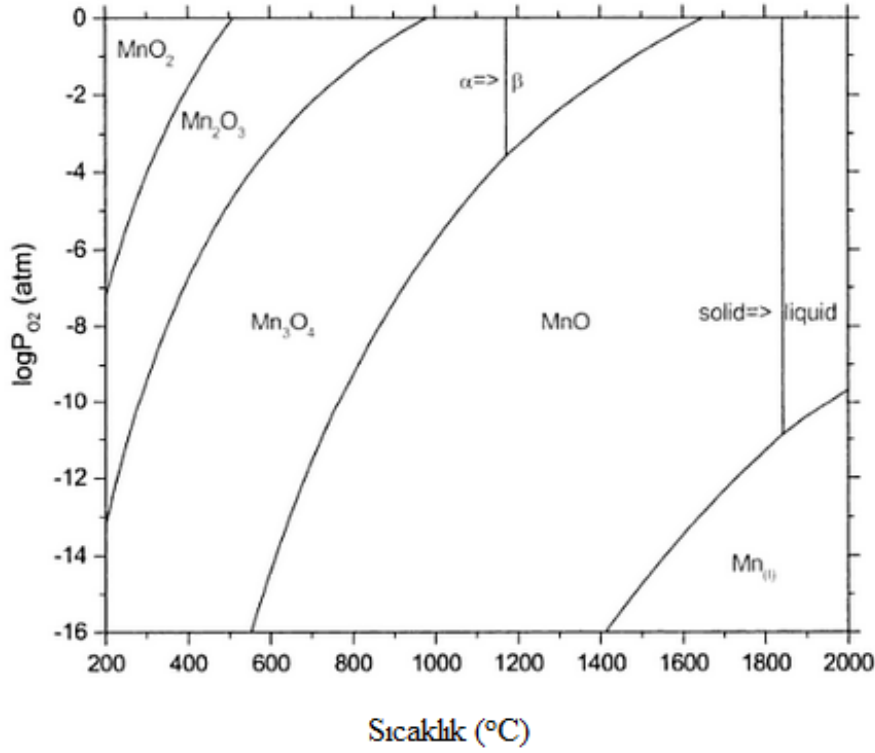
4.1.3 Manganez oksitlerin redüksiyonunun termodinamiği

Genel manganez oksitlerin doğada en çok bulunan formları MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ve MnO 'dur. MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 gibi yüksek manganez oksitler ısıtma sırasında aşağıda verilen tepkimeleri gerçekleştirerek disosiyasyon olurlar.



Oksitlerin bir alt oksit fazına dönüşmesi için uygun sıcaklık ve kısmi oksijen basıncı gerekir. Manganez oksitlerin farklı kısmi oksijen basıncı ve farklı sıcaklıklardaki ayrışma davranışları Şekil 4.2'de verilmiştir [20].

Grafikten de anlaşılabileceği gibi kısmi oksijen basıncının 1 atm olduğu durumda MnO_2 510 °C'de Mn_2O_3 ve O_2 'ye ayrışır, Mn_2O_3 981 °C'de Mn_3O_4 ve O_2 'ye ayrışır, Mn_3O_4 pratik olarak ergimenin de başladığı sıcaklıklarda ayrışmaya başlar ve 1652 °C'de MnO ve O_2 şeklinde ayrışır [20-22].

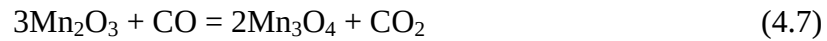


Şekil 4.2: Farklı kısmi oksijen basıncı ve farklı sıcaklıklardaki Mn-O sistemi [20].

Manganez oksitlerin redüksiyonu iki aşamada incelenebilir. Birinci kademe yüksek manganez oksitlerin (MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4) redüklenmesi, ikinci kademe MnO 'nun redüklenmesidir. Manganez oksitlerin redüksiyonu, MnO_2 'nin 425°C 'nin üzerinde Mn_2O_3 'e ayrışması ile başlar. Daha sonra Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 'ün karbonun ve karbon monoksitin yardımıyla Mn-C-O sistemi dahilinde redüklenmeleriyle devam eder. Mn-C-O sisteminin $\text{Mn/C}=1$ mol oranı için hesaplanmış denge sistemi Şekil 4.3'te verilmektedir [20]. Manganez oksitlerin redüksiyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda yer almaktadır [23-27].



$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = -0,25 - 0,17T \quad (25-1100^\circ\text{C})$$



$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = -170,71 - 0,004T \quad (25-1100^\circ\text{C})$$



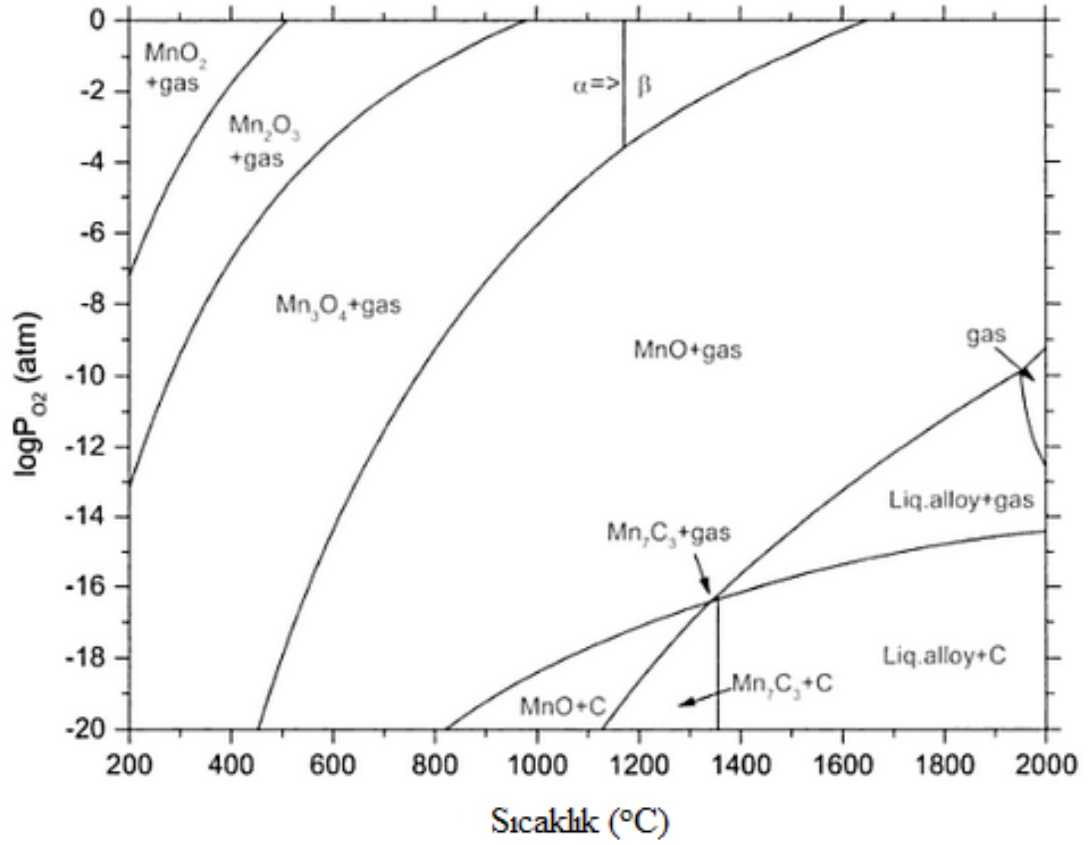
$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 110,96 - 0,21T \quad (25-1244^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 84,35 - 0,20T \quad (1244-1700^\circ\text{C})$$



$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 110,96 - 0,21T \quad (25-1244^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol} = 84,35 - 0,20T \quad (1244-1700^\circ\text{C})$$



Şekil 4.3: Farklı kısmi oksijen basıncı ve farklı sıcaklıklardaki Mn-O-C sistemi (Mn/C=1) [20].

Yüksek mangan oksitlerinin redüklenmesinden sonra ikinci kademede MnO'nun redüklenmesi için gereken reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [20].



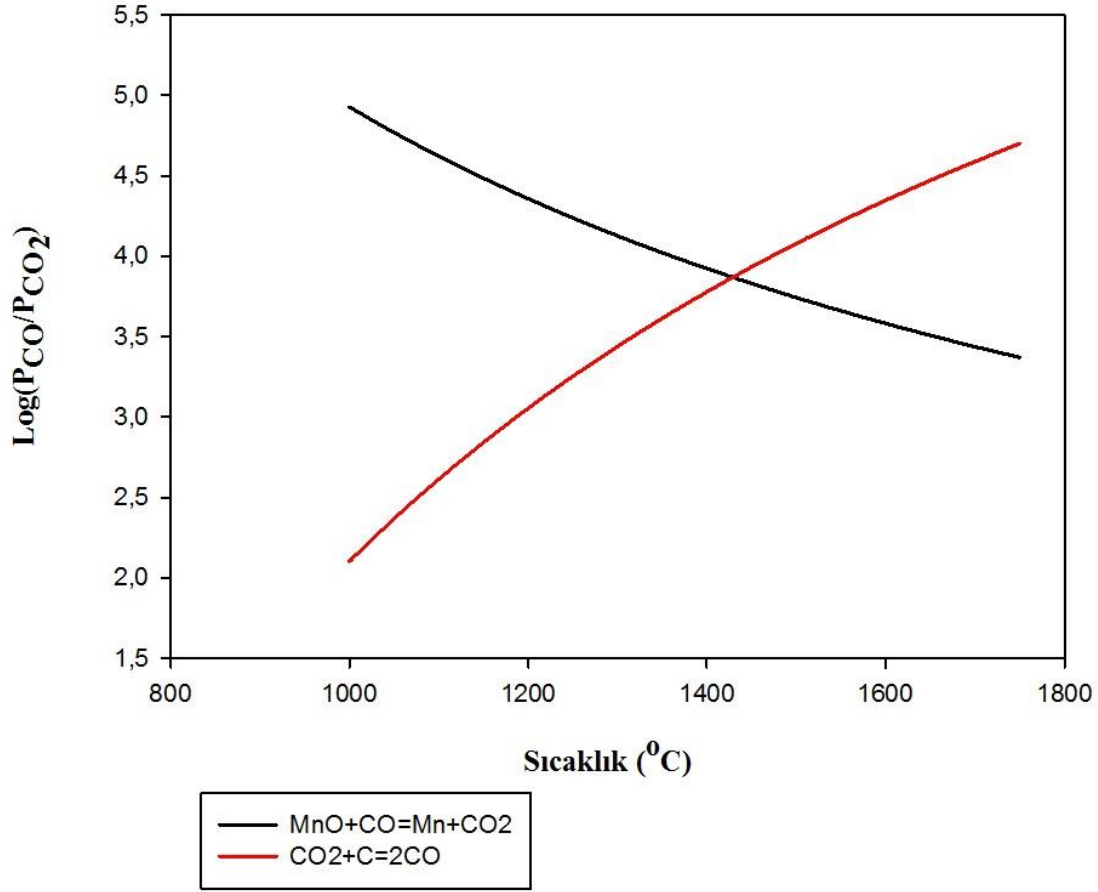
$$\Delta G^\circ, \text{ kJ/mol} = 102,38 + 0,01T \quad (25-1227^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{ kJ/mol} = 116,73 + 0,01T \quad (1227-1727^\circ\text{C})$$



$$\Delta G^\circ, \text{ kJ/mol} = 170,82 - 0,18T \quad (25-1727^\circ\text{C})$$

MnO'nun CO ile redüksiyonu için çok yüksek CO basıncı gerekmektedir. Gibbs serbest enerjilerinden yola çıkılarak hesaplanan MnO'nun CO ile redüksiyon reaksiyonunun ve Boudouard reaksiyonunun farklı sıcaklıklardaki denge kısmi CO ve CO₂ basınçları oranlarının ($P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$) değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir [20].



Şekil 4.4: MnO'nun CO ile redüksiyon reaksiyonunun ve Boudouard reaksiyonunun farklı sıcaklıklardaki denge kısmi CO ve CO₂ basınçları oranlarının (P_{CO}/P_{CO2}) değişimi.

Grafikten de anlaşılacağı gibi MnO'nun CO ile redüksiyonu 1430 °C'nin üzerinde gerçekleşebilir. Bu sıcaklıklarda P_{CO}/P_{CO2} oranı 7400'den büyüktür. Anlaşılacağı gibi MnO'in CO ile redüksiyonu C'un varlığında 1420 °C'nin üzerinde ve oldukça yüksek CO basıncında gerçekleşeceği için birçok uygulamada MnO'in CO ile redüksiyonu sağlanamaz. Bu nedenle MnO'in, aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca, katı karbon veya demir karbür ile redüksiyonu önemlidir [20, 23-28].



$$\Delta G^{\circ}, \text{ kJ/mol} = 287,6 - 0,16T \quad (25-1227^{\circ}\text{C})$$

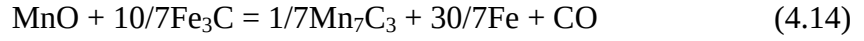


$$\Delta G^{\circ}, \text{ kJ/mol} = 284,22 - 0,18T \quad (717-1087^{\circ}\text{C})$$

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

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

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



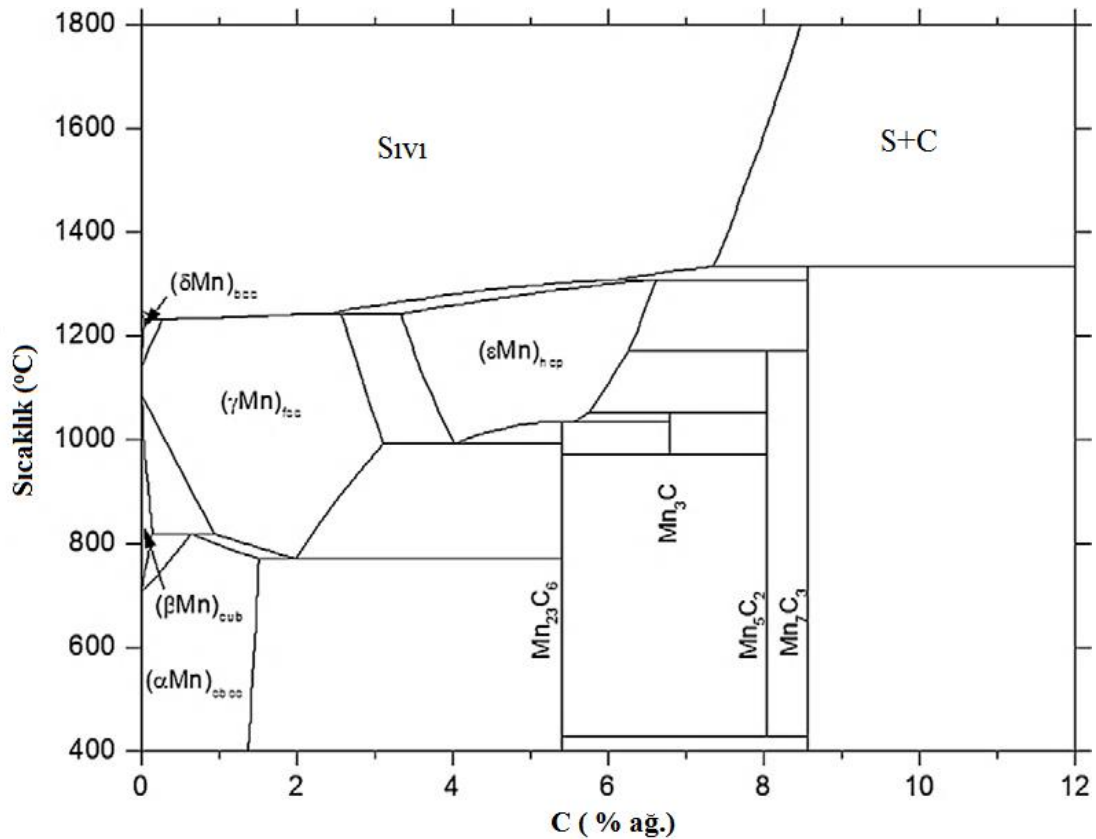
$$\Delta G^\circ, \text{ kJ/mol} = 246,09 - 0,15T \quad (717-840 \text{ }^\circ\text{C})$$

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

$$\Delta G^\circ, \text{ kJ/mol} = 267,42 - 0,17T \quad (1087-1137 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G^\circ, \text{ kJ/mol} = 265,42 - 0,17T \quad (1137-1244 \text{ }^\circ\text{C})$$

Oksitlerin serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin verildiği Şekil 4.1'e bakıldığında MnO'nun karbon tarafından redüklendiği sıcaklıkta karbürlerin oluşum serbest enerjileri daha yüksek olduğu için, mangan oksitlerin karbotermik redüksiyonu sırasında mangan karbürler de oluşmaktadır. Ayrıca mangan metalinin oluşmaya başladığı reaksiyon için gereken sıcaklık (1420 °C), mangan karbür oluşumu için gereken sıcaklıktan (1280 °C) daha yüksektir ve oluşan ürünlerde mangan karbür oluşumu kaçınılmazdır. Şekil 4.5'te Mn-C ikili denge diyagramı verilmektedir [20].



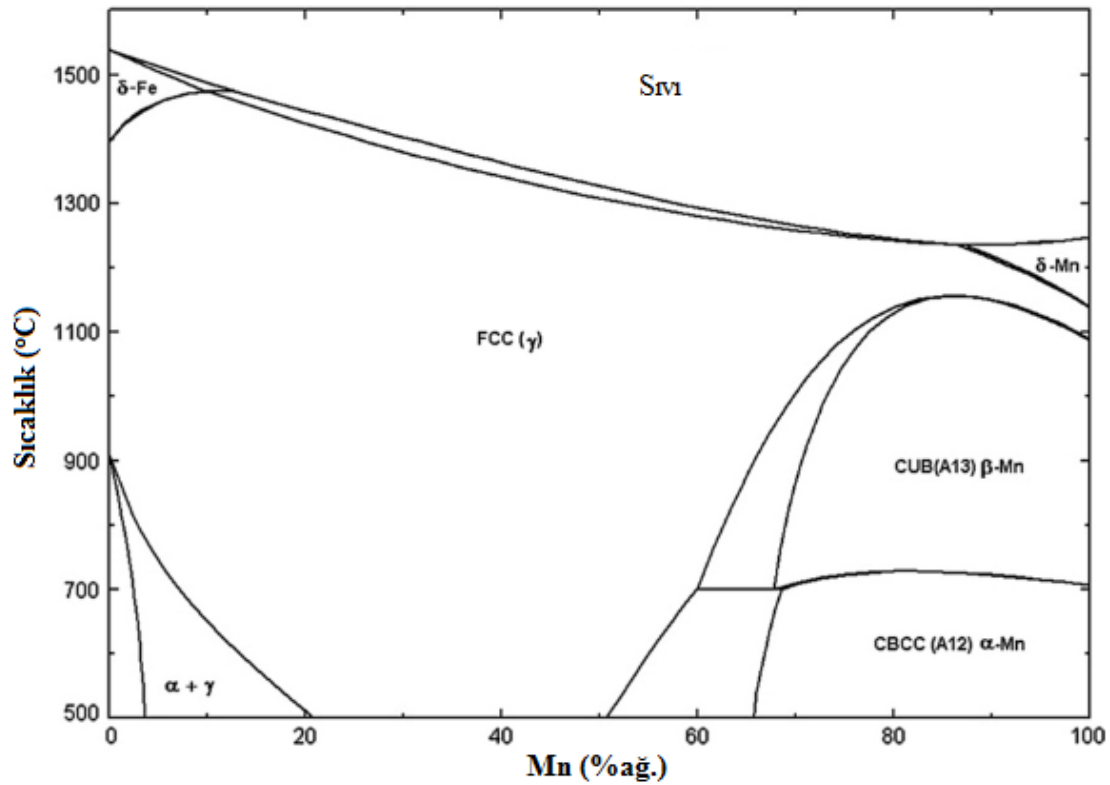
Şekil 4.5: Mn-C ikili denge diyagramı [8].

4.1.4 Mn-Fe-Si-C metal sistemi

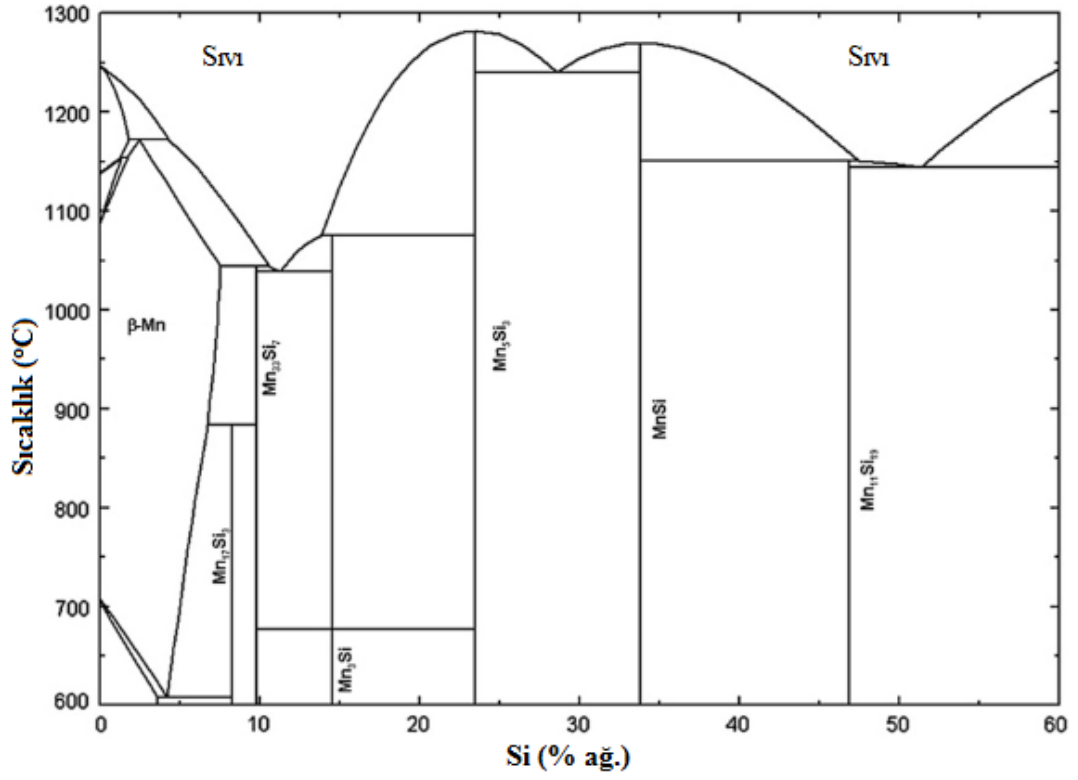
Manganez-demir ikili denge diyagramı Şekil 4.6'da verilmiştir. Diyagrama bakıldığında manganez ve demir sıvı halde birbirleri içerisinde tam olarak çözünürler. Manganez ve demir intermetalik bileşik olarak bulunmazlar.

Manganez-silisyum ikili denge diyagramı Şekil 4.7'de verilmiştir. Manganez ve silisyum sıvı fazda birbirleri içerisinde tam olarak çözünmektedirler. En düşük ötektik sıcaklığı 1038 °C'dir ve silisyumun ağırlıkça %11,2 olduğu manganezce zengin bölgededir. Katılaşma sırasında pek çok silisit oluşmaktadır.

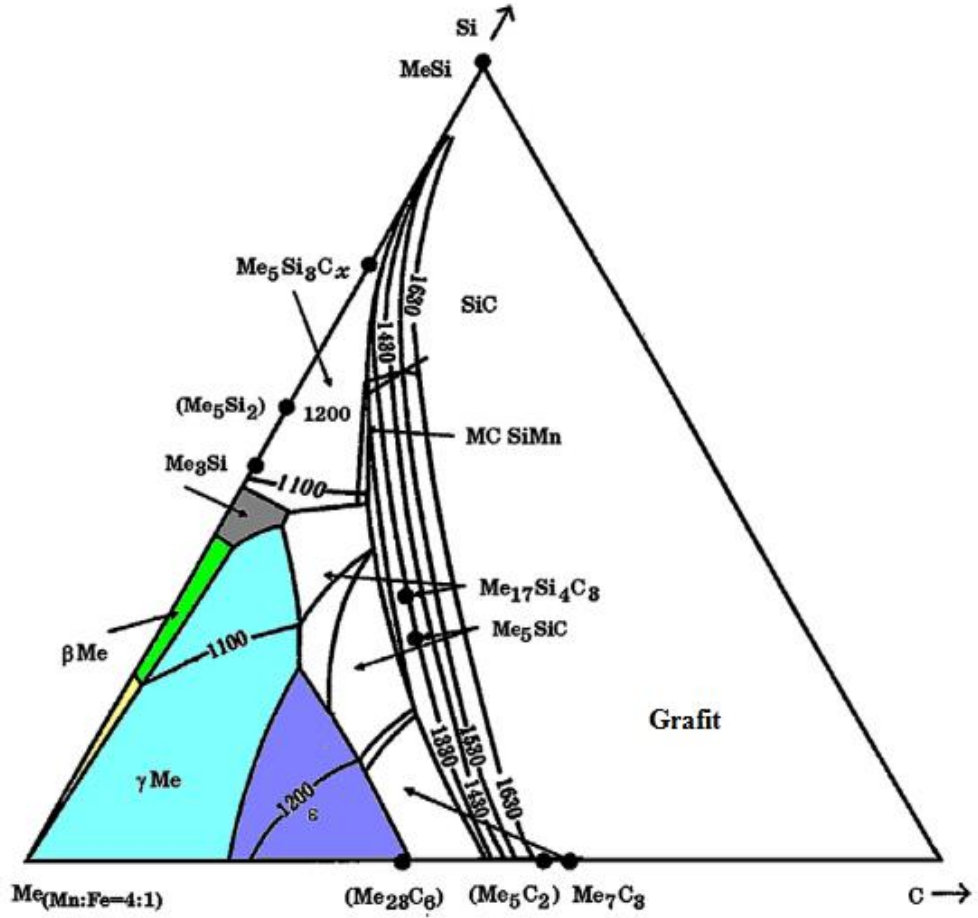
Şekil 4.8'de Mn-Fe-Si-C dörtlü denge diyagramının likidüs izdüşümü Mn/Fe=4 oranının olduğu metalce zengin köşede verilmektedir [8].



Şekil 4.6: Mn-Fe ikili denge diyagramı [8].



Şekil 4.7: Mn-Si ikili denge diyagramı [8].



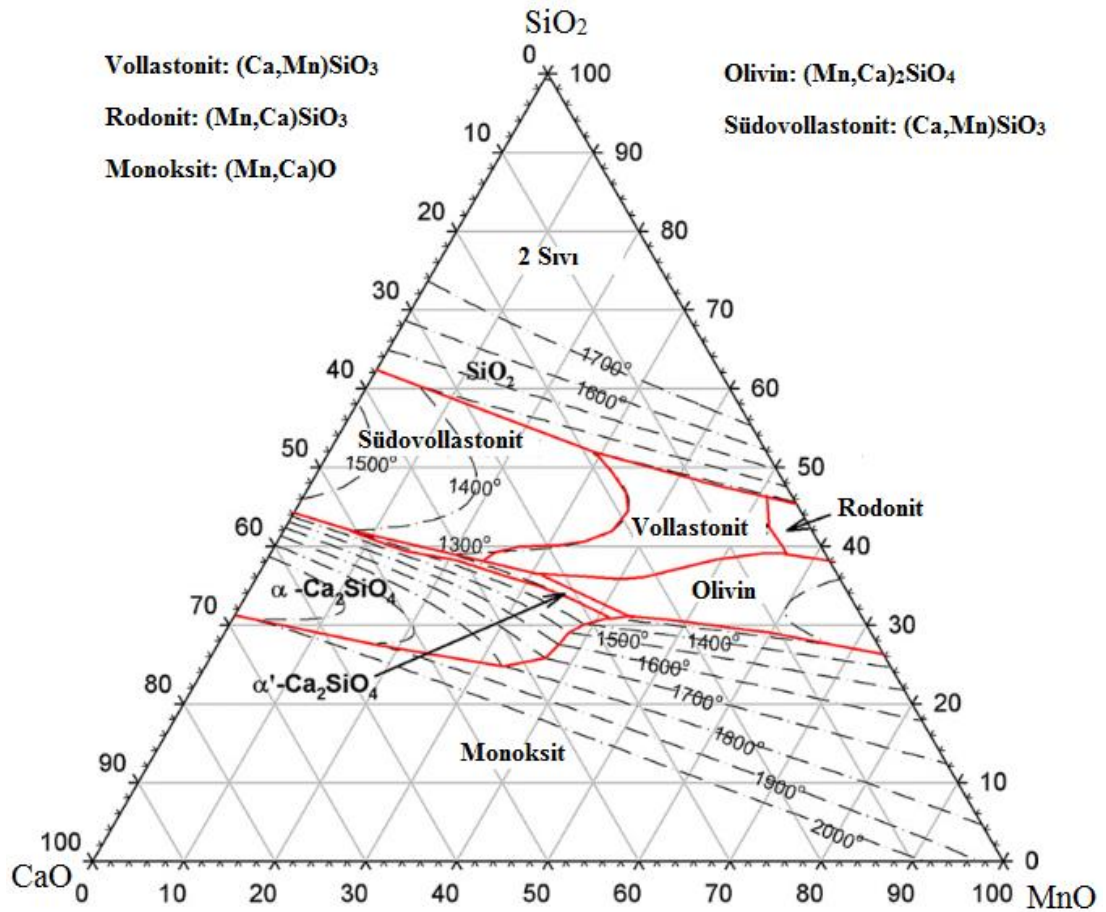
Şekil 4.8: Mn-Fe-Si-C denge diyagramı (Mn/Fe=4) [8].

4.1.5 Metal oksit ve curuf sistemi

Manganezin redüksiyonunun sağlanması için dikkat edilecek en önemli hususlardan birisi de oluşturulan curuf sistemidir. İstenen metal bileşimine ulaşmak için curuf sisteminin kontrol edilmesi gerekmektedir. Curuf özellikleri geliştirilerek hem redüksiyona artı yönde etki yapması sağlanır hem de metal-curuf ayrımının yapılması sağlanır. Redüksiyonu etkileyen en önemli parametre olan sıcaklığın yanı sıra curuf bileşimi ve viskozitesi de büyük önem taşır. Mn, Si, Ca, Fe, Mg ve Al metallerinin oksitleri ferromanganez üretimi sırasında oluşan curufun ana bileşenleridir. MnO-SiO₂-CaO üçlü denge diyagramı Şekil 4.9’da verilmiştir. En kararlı oksit SiO₂’tir ve redüklenerek metalik faza geçmesi çok zordur. MnO’in kararlılığı SiO₂’tin kararlılığından düşük ve FeO’in kararlılığından yüksektir [8, 14,29].

Curufun akıcılığı, bazikliği ve likidüs sıcaklığı curufun içeriğine bağlı olarak değişir. Yüksek verimde manganez elde etmek için mümkün olduğu kadar yüksek baziklikte ve akıcı curufu çalışmak gerekir. En düşük curuf ergime sıcaklığı curuf bazikliğinin $\left(\frac{CaO+MgO}{SiO_2}\right)$ 0,2-0,8 aralığında olduğu bölgede elde edilir. Fakat bu bölgede curuf içindeki manganez miktarı ve alaşım içindeki silisyum miktarı çok yüksek olmaktadır. Bu nedenle ferromanganez üretimi için genellikle curuf bazikliğinin 1,1’den yüksek olduğu değerlerde çalışılmaktadır [14, 29].

Curuf özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmalarda baziklik dışında curufun akıcılığına yönelik de birçok çalışmalar yapılmıştır. Curuf akıcılığını sağlamak için şarja fluşpat (CaF₂) eklenmektedir. Bu konuya yönelik İmer (1997), yapmış olduğu bir çalışmada şarja eklenen fluşpatın etkilerini incelemiştir. Şarja CaF₂ eklenmesi ile daha iyi metal-curuf ayrımının yapıldığı sonucuna ulaşmıştır ve eklenen CaF₂ miktarının toplam şarjın %5’i ile %10’u arasında olması gerektiğini belirtmiştir [30].



Şekil 4.9: MnO-CaO-SiO₂ üçlü denge diyagramı [8].

4.2 Manganezle Üretimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Emeksiz (1991)'in yaptığı bir çalışmada Denizli Tavas manganez cevherleri kullanılarak yüksek karbonlu ferromanganez üretilmiştir. Bu çalışmada %41 tenörlü manganez cevheri, kok, kireç, hurda demir ve fluşpat grafit pota içerisinde 1600 °C'de ergitilmiştir. Deney süresi, kireç miktarı, fluşpat miktarı ve kok/cevher oranı deneyin parametreleri olarak belirlenmiştir. Ergimenin tamamlandığı süre 2 saat olarak bulunmuştur. Kok/cevher oranının da 0,2'den küçük olması bu üretim için uygun değer olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar, Denizli Tavas manganez cevherinin yüksek karbonlu ferromanganez üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir [31].

Arı (1996), Tavas manganez cevherlerini kullanarak laboratuvar tipi ark fırınında ferromanganez / ferrosilikomanganez üretim koşullarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapmıştır. Redükleyici madde, süre, güç, enerji, curuflaştırıcı miktarı gibi parametrelerin manganez konsantrasyon ve kazanım verimi üzerine etkisini

incelemiştir. Deneylerinde kullandığı mangan cevheri, Mn_2O_3 ve $MnCO_3$ bileşikleri halindedir ve %43,42 Mn içermektedir. Redükleyici olarak kok kömürü, curuflaştırıcı olarak CaO ve ferrosilikomangan üretimi için %98,5 saflıkta SiO_2 kullanmıştır. Çalışmalarının sonucunda metalde mangan %82,1 verimi ile kazanılırken, ferroalaşımda %85,05 Mn ve %1,28 Si konsantrasyonlarına ulaşmıştır [14].

İmer (1997), yapmış olduğu çalışmada %31 Mn bileşimine sahip mangan cevheri ile çalışmıştır. Çalışmasında kalsine edilmiş cevheri, kok, kireç, fluşpat ve hurda demir ile birlikte konik şekilli grafit pota içerisinde 1600 °C’de ergitilmiştir. Çalışmasının sonucu olarak, mangan konsantrasyonunun ve metal ağırlığının artan ergitme süresi ile birlikte arttığını göstermiştir. Deneylerini 1, 2 ve 4 saat olmak üzere farklı deney sürelerinde gerçekleştirmiştir. Ayrıca üretilen metal içerisindeki mangan bileşiminin, bazikliğin artmasıyla arttığı sonucuna ulaşmıştır. CaO/SiO₂ oranlarının 1, 1,5, 2 olmak üzere farklı oranlarda alarak deneylerini gerçekleştirmiştir. Ayrıca şarja CaF₂ eklenmesi ile daha iyi metal-curuf ayrımının yapıldığı sonucuna ulaşmıştır ve eklenen CaF₂ miktarının toplam şarjın %5’i ile %10’u arasında olması gerektiğini belirtmiştir [30].

Keskinkılıç (2001), Denizli Tavas mangan cevherlerinden silikomangan üretimini gerçekleştirmiştir. Kalsine edilmiş mangan cevheri, aktif karbon, kalsiyum oksit ve kuvars karşımı grafit pota içerisinde ergitilmiştir. Deneyler 1600, 1650 ve 1700 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıklarda ve 1, 1,5 ve 3 saat gibi farklı deney sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte MnO ve SiO₂’nin redüksiyon miktarlarının arttığını belirtmiştir. Ergime için 1,5 saatlik deney süresini ve 1700 °C deney sıcaklığını optimum koşullar olarak bulmuştur. Ayrıca en yüksek redüksiyon oranı şarj bazikliğin 0,58 ve aktif karbon/cevher oranının 0,219 olduğu değerlerde elde edilmiştir [32].

Kalfaoğlu (1997), katı hal redüksiyonu ile Denizli Tavas mangan cevherlerinden grafit kullanarak ferromangan üretme üzerine çalışmalar yapmıştır. Deneylerini, sabit karbon ve mangan cevheri karşımı kullanarak 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda gerçekleştirmiştir. Deneylerini oksitlenmeyi önlemek için fırın içerisinde argon atmosferinde gerçekleştirmiştir. Deney sonuçları gösteriyor ki, mangan cevherlerinin yaklaşık %60 oranında redüklenmesi 1200 °C’nin altında gerçekleşmiştir. 1250 °C’nin üzerinde ise redüksiyon oranı yaklaşık

%90 oranına ulaşıyor. Sonuç olarak Denizli Tavas manganez cevherlerinden katı hal redüksiyonu ile Fe-Mn alaşımı elde edilebilir [33].

Akıl (2007), manganez cevherlerinden katı hal redüksiyonu ile manganez ve demir karbür üretiminin koşullarının belirlenmesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Sıcaklığın etkisi, deney süresi, aktif karbon ve CaO miktarı deneylerin parametreleri olarak belirlenmiştir. Deneyler yatay tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda, manganez cevherinin optimum redüksiyon şartları 1250 °C, 4 saat, stokiometrik %100 aktif karbon ve sarjın %5 kadar CaO ilavesi olarak bulunmuştur. Optimum koşullar altında kalsine edilmiş manganez cevherinde %83,85 redüksiyon elde edilmiştir [17].

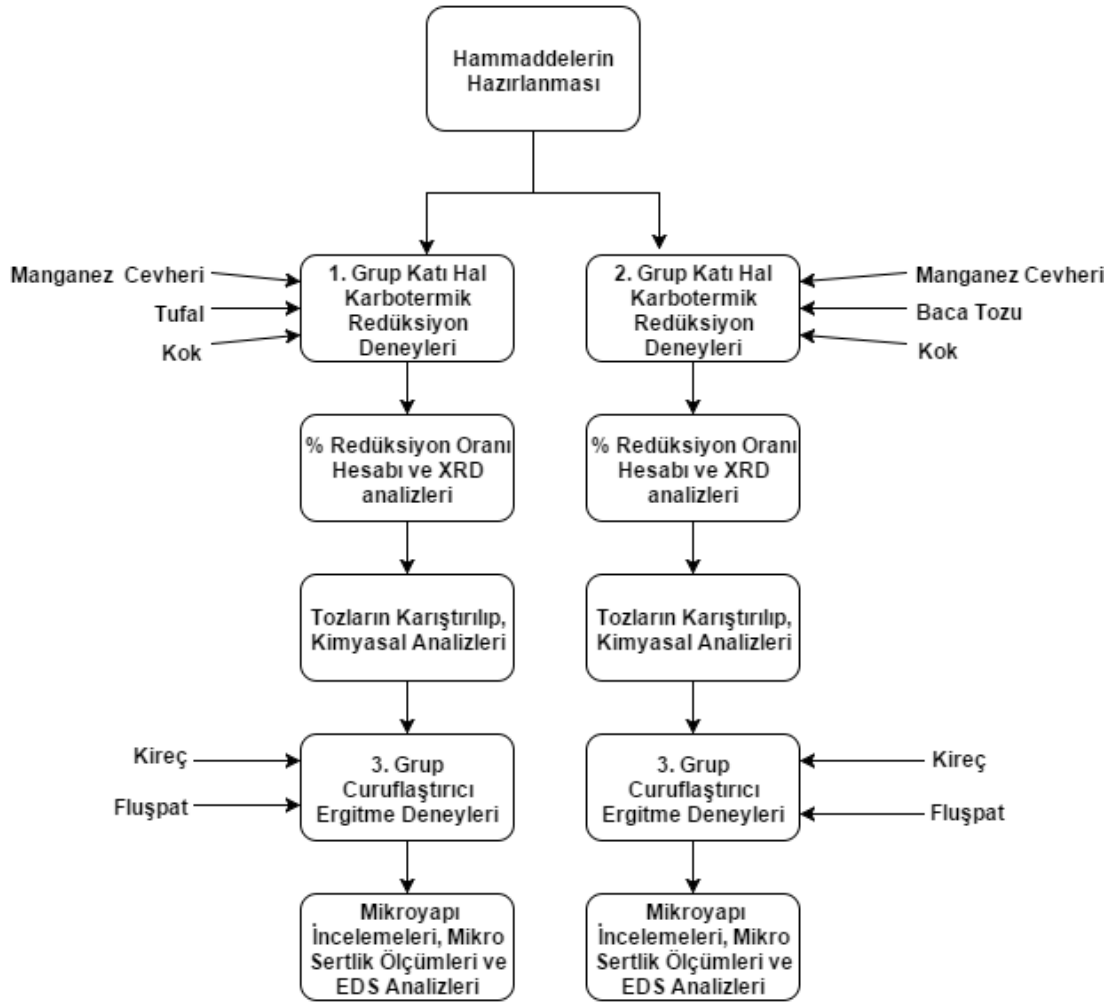
Çardaklı (2010)'nın yapmış olduğu çalışmada, Erzincan bölgesinde bulunan manganez cevherlerinden yüksek karbonlu ferromanganez üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada %70 MnO₂ içeren manganez cevheri, grafit tozu, kireç, fluşpat ve çelik hurdaları ile birlikte grafit pota içerisinde 1600 °C'de ergitilmiştir. Deney süresi, sarjın bazikliği, fluşpat içeriği ve grafit/cevher oranı deneylerin parametreleri olarak kullanılmıştır. Deney sonuçları, %75'den fazla manganez içeriğine sahip manganez cevherlerinin yüksek karbonlu ferromanganez üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir [29].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deney çalışmaları üç grupta gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarının akış diyagramı Şekil 5.1’de verilmektedir. Birinci grup deneyler manganez cevheri, tufal ve kok kullanılarak metal oksitlerin katı halde karbotermik redüksiyon koşullarının belirlenmesi, ikinci grup deneyler belirlenen koşullarda yüksek fırın baca tozu ile yapılan katı hal redüksiyon işlemleri ve üçüncü grup deneyler ise redüklenen metallerin curuflaştırıcı olarak ergitilmesidir.

Birinci grup deneylerde manganez cevheri, tufal ve kok karıştırılarak tüp fırında katı hal redüksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, süre ve stokiometrik karbon oranı deneylerin parametreleridir. Deneyler sonucunda mevcut metal oksitlerin katı hal redüksiyon şartları belirlenmiştir. Bu şartlardan yola çıkılarak yüksek fırın baca tozu sisteme ilave edilerek ikinci grupta katı hal redüksiyon işlemleri devam ettirilmiştir. Deneyler sonucunda teorik redüksiyon oranı hesaplanmış, X ışınları analizleri ve kimyasal analizler gerçekleştirilmiş.

Deneylerin üçüncü grubunda daha önce katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen tozlara kireç ve fluşpat gibi curuflaştırıcılar eklenerek grafit potada curuflaştırıcı ergitme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ergitme işlemleri 1600 °C’de ve 1,5 saat deney süresinde gerçekleştirilmiştir. Ergitme sonucu metal-curuf ayrımı yapılarak mikro yapı incelemeleri, mikro sertlik ölçümleri ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1: Deneysel çalışmaların akış şeması.

5.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar

5.1.1 Hammaddeler

5.1.1.1 Manganez cevheri konsantresi

Güney Grup Metal Madencilik şirketinden alınan, Kilis-Musabeyli manganez cevheri konsantresine ferromanganez üretimi amacıyla deneylerde kullanılmak amacıyla bir takım ön hazırlık işlemleri uygulanmıştır. Elek analizi sonucunda -6,25 mm ile +0,71 mm boyut aralığında olduğu tespit edilen cevher halkalı değirmende öğütülmüştür. Öğütülmüş cevhere uygulanan elek analizi sonucu Çizelge 5.1’de verilmektedir. Deneylerde kullanılan cevherin kimyasal analizi Çizelge 5.2’de verilmiştir.

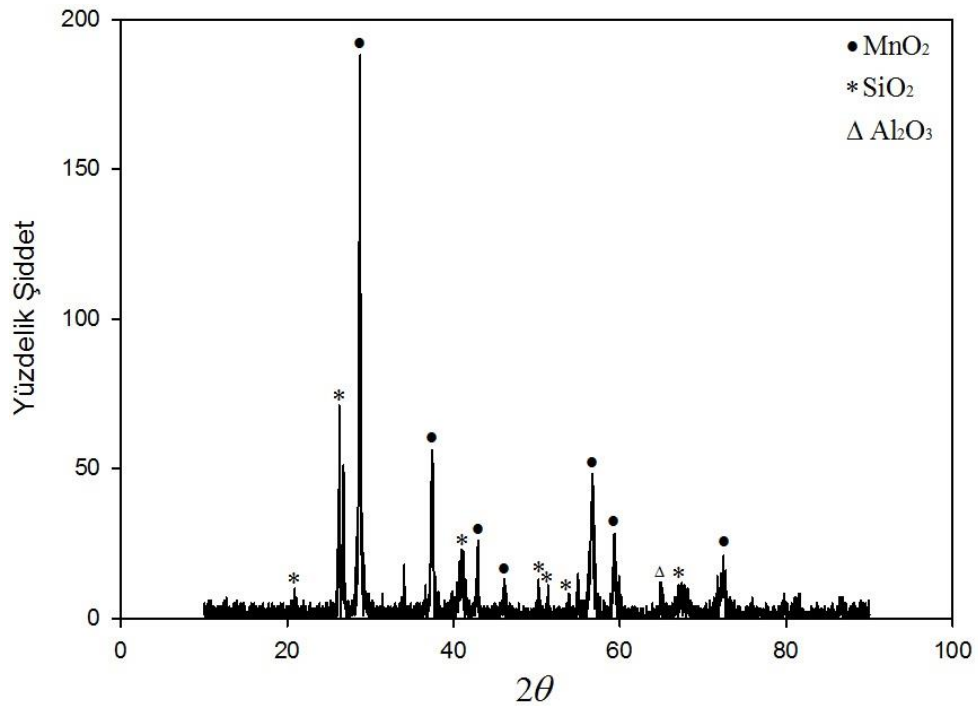
Çizelge 5.1: Manganez cevherinin elek analizi.

Tane Boyutu (μm)	% Ağırlık
+710	0,09
500-710	1,77
355-500	8,92
250-355	9,56
180-250	18,50
125-180	7,93
90-125	7,95
45-90	30,27
25-45	14,85
-25	0,16

Çizelge 5.2: Manganez cevheri konsantresinin kimyasal analizi.

Madde	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	C	MgO	S
% ağ.	50,23	16,56	1,07	0,41	0,32	0,26	0,24	0,11	0,081	0,023

X-ışınları difraktometresi ile cevherdeki manganezin MnO₂ formda olduğu tespit edilmiştir. Manganez cevherinin X ışını kırınımı analizi Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2: Manganez cevherinin X ışını kırınımı analizi.

5.1.1.2 Kok

Deneylerde redükleyici madde olarak kullanılan kok Karabük Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den alınmıştır. Büyük parçalar halinde bulunan kok halkalı değirmende öğütülerek ince toz haline getirilmiştir. Öğütülmüş kok tozuna yapılan elek analizi sonucu Çizelge 5.3'te verilmiştir. Kokun kimyasal analizi Çizelge 5.4'te, kok külünün kimyasal analizi Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.3: Kok tozunun elek analizi.

Tane Boyutu (µm)	% Ağırlık
+710	19,68
500-710	6,98
355-500	6,76
250-355	8,23
180-250	4,79
125-180	11,57
90-125	7,71
45-90	25,07
25-45	8,56
-25	0,65

Çizelge 5.4: Kokun kimyasal analizi.

Madde	Sabit Karbon	Kül	Uçucu Madde
% ağı.	83,49	14,83	1,68

Çizelge 5.5: Kok külünün kimyasal analizi.

Madde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O
% ağı.	46,53	23,49	2,71	0,98	4,66	1,92	2,64	14,88	1,15	0,39

5.1.1.3 Tufal

Deneylerde ferromanganez üretimi için demir kaynağı olarak kullanılan tufal Ereğli Demir Çelik A.Ş.'den alınmıştır. Büyük parçalar halinde olan tufal halkalı değirmende öğütülmüş ve öğütülen tufalin elek analizi sonucu Çizelge 5.6'da

verilmiştir. Tufal tozlarına 900 °C’de 4 saat ısıt işlem uygulanmıştır. Isıt işlem sonrası tufalin kimyasal analizi Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.6: Tufalin elek analizi.

Tane Boyutu (µm)	% Ağırlık
+710	0,50
500-710	2,13
355-500	3,76
250-355	8,49
180-250	4,02
125-180	15,74
90-125	12,78
45-90	16,86
25-45	20,03
-25	15,69

Çizelge 5.7: Tufalin kimyasal analizi.

Madde	Demir Oksit	MnO	SiO₂	Cu₂O	Cr₂O₃	Diğer
% ağı.	~98,33	0,58	0,21	0,24	0,29	~0,15

5.1.1.4 Yüksek fırın baca tozu

Deneylerde kullanılan yüksek fırın baca tozu Karabük Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.’den alınmıştır. Yüksek fırın baca tozunun elek analizi sonucu Çizelge 5.8’de verilmiştir. Yüksek fırın baca tozunun kimyasal analizi Çizelge 5.9’de verilmiştir.

Çizelge 5.8: Yüksek fırın baca tozunun elek analizi.

Tane Boyutu (µm)	% Ağırlık
+250	0,33
180-250	0,88
125-180	12,27
90-125	13,94
45-90	32,89
25-45	27,40
-25	12,29

Çizelge 5.9: Yüksek fırın baca tozunun kimyasal analizi.

Madde	Fe ₂ O ₃	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	MnO	ZnO	S
% ağı.	34,64	23,23	9,13	2,06	9,99	1,29	0,27	0,51	0,30	0,34

5.1.1.5 Kireç

Deneylerde curuflaştırıcı olarak kullanılan kireç Kroman Çelik Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir. Büyük parçalar halinde temin edilen kireç halkalı değirmende öğütülmüştür. Kirecin kimyasal analizi Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10: Kirecin kimyasal analizi.

Madde	CaO	MgO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
% ağı.	93,82	1,42	0,23	0,16	0,12	0,07	0,05	0,02

5.1.1.6 Fluşpat

Deneylerde curuf akıcılığını sağlamak için kullanılan fluşpat Kroman Çelik Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir. Büyük parçalar halinde temin edilen fluşpat halkalı değirmende öğütülmüştür. Fluşpatın kimyasal analizi Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11: Fluşpatın kimyasal analizi.

Madde	CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	S	MgO	MnO
% ağı.	92,19	6,34	1,23	0,03	0,13	< 0,01	0,06	< 0,01

5.1.2 Cihazlar

5.1.2.1 Tüp fırın

Birinci ve ikinci grup deneylerde yer alan, metal oksitlerin katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri Şekil 5.3'deki Protherm 14/50/250 marka/model tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Fırının gaz giriş ve çıkış aparatları sayesinde deneyler argon gazı atmosferi altında yapılmıştır. Katı hal redüksiyonu için harmanlanan tozlar fırın tüpü içerisine 13,5×2×1,5 cm boyutlarındaki alümina kayıkçık ile konulmuştur. Şekil 5.4'te deneylerde kullanılan alümina kayıkçık görülmektedir.



Şekil 5.3: Tüp fırın.



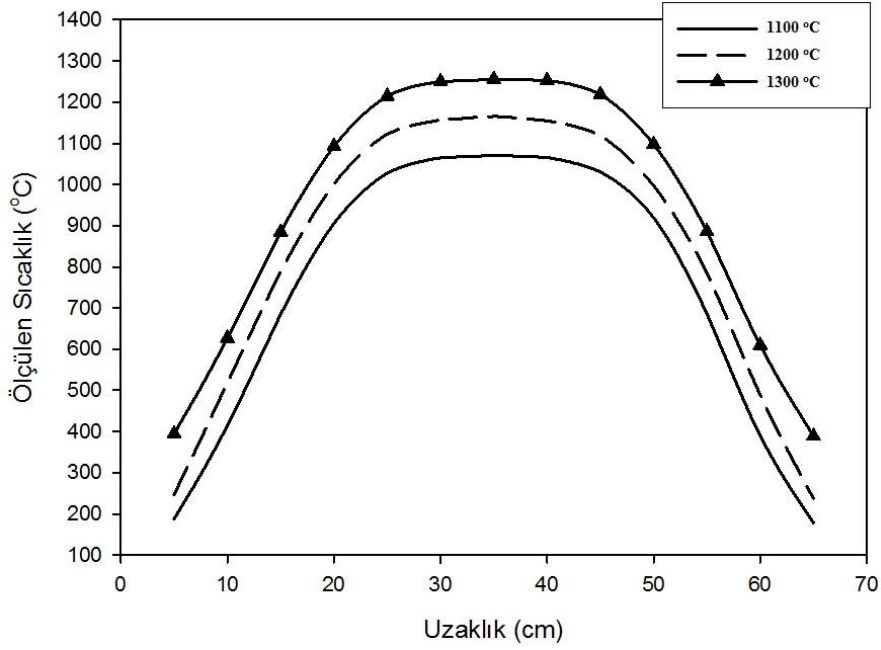
Şekil 5.4: Alümina kayıkçık

Deneylerden önce tüp fırın için 1100 °C, 1200 °C ve 1300 °C set sıcaklıklarında kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Kalibrasyon işlemi, Technoterm 9503 marka termokupul tüp içerisine sokularak 13 farklı noktadan sıcaklık ölçümleri alınarak yapılmıştır. Termokupul Şekil 5.5'te görülmektedir.



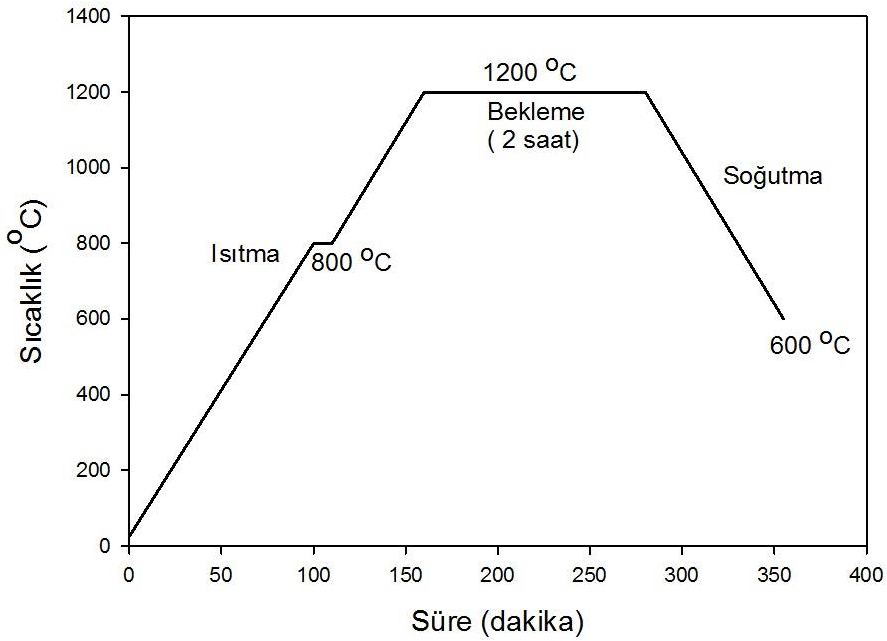
Şekil 5.5: Termokupul.

1100 °C, 1200 °C ve 1300 °C set sıcaklıklarında çalışan fırının, tüp boyunca ölçülen sıcaklık profili Şekil 5.6’da görülmektedir.



Şekil 5.6: Tüp fırının sıcaklık profili.

Fırın 7-8 °C/dakika arasındaki ısıtma hızlarında ısıtılmış ve soğutulmuştur. 1200 °C set sıcaklığı ve bu sıcaklıkta 2 saat bekleme süresi için uygulanmış olan fırın ısıtma rejimi Şekil 5.7’de görülmektedir.



Şekil 5.7: 1200 °C set sıcaklığı ve 2 saat bekleme süresi için uygulanan fırın ısıtma rejimi.

5.1.2.2 Elektrik direnç fırını

Üçüncü grup deneylerde yer alan metallerin curuflaştırıcı ergitme işlemleri Protherm MOS-B 170/8 marka/model elektrik direnç fırınında gerçekleştirilmiştir. Elektrik direnç fırını Şekil 5.8’de görülmektedir.

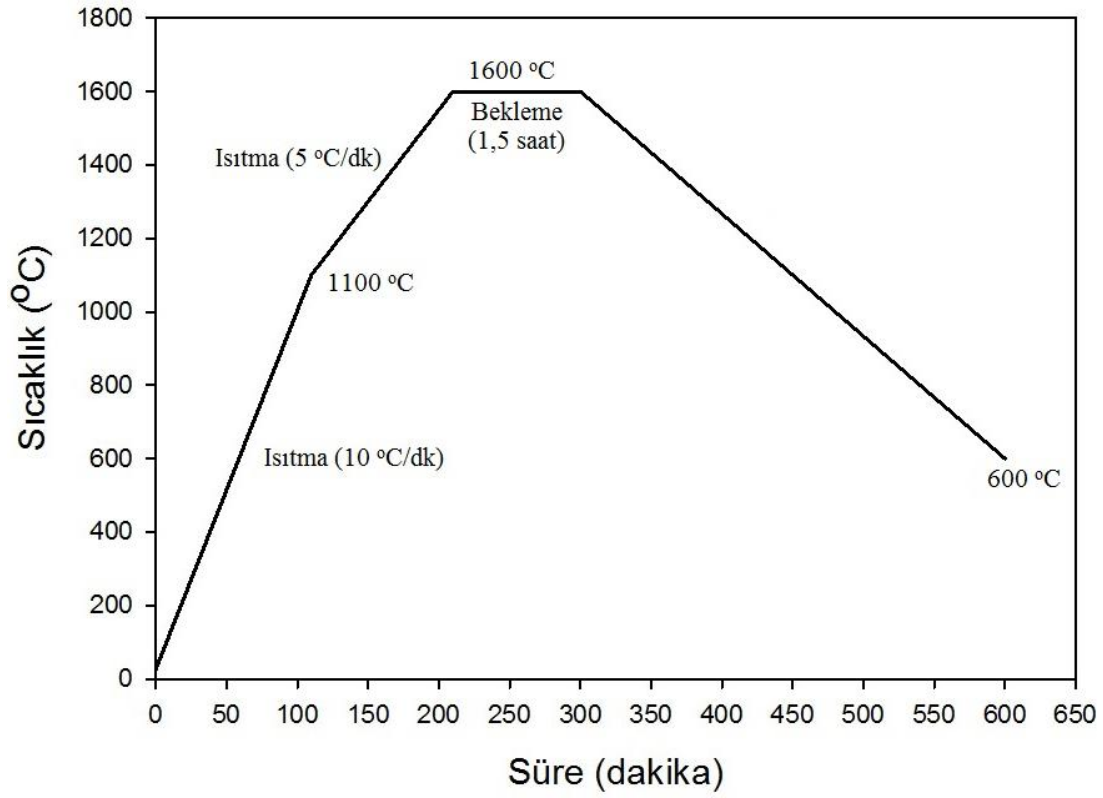


Şekil 5.8: Elektrik direnç fırını.

Birinci ve ikinci grup deneylerde katı hal redüksiyon işlemi gerçekleşmiş tozlar curuflaştırıcılarla beraber Şekil 5.9’daki grafit pota içerisine konularak ergitme deneyleri elektrik direnç fırınında gerçekleştirilmiştir. Ergitme deneyleri 1600 °C’de gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında fırın 1100 °C’ye kadar 10 °C/dakika, 1100 °C’den sonra 5 °C/dk ısıtma hızlarında ısıtılmıştır. 1600 °C ve 1,5 saat bekleme süresi için uygulanmış olan fırın ısıtma rejimi Şekil 5.10’da görülmektedir.



Şekil 5.9: Grafit pota.



Şekil 5.10: 1600 °C set sıcaklığı ve 1,5 saat bekleme süresi için uygulanan fırın ısıtma rejimi.

5.1.2.3 Halkalı değirmen

Deneylerde kullanılan hammaddelerin öğütülme işlemleri Şekil 5.11'deki halkalı değirmende gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.11: (a) Halkalı değirmen, (b) hazne.

5.1.2.4 Elek analizi cihazı

Deneyler öncesi ön hazırlık işlemleri yapılan hammaddelerin boyut tayini için elek analiz işlemleri Şekil 5.12'deki elek analizi cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.12: Elek analizi cihazı.

5.1.2.5 X ışını kırınımı cihazı

Deneyler öncesi cevherdeki manganezin hangi formda olduğunu ve redüksiyon sonrası gerçekleşen dönüşümleri tespit etmek amacıyla X ışınları analizi gerçekleştirilmiştir. X ışınları analizi Şekil 5.13'deki Philips PW 1827/91 marka XRD analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler 40 mA, 40 kW güç değerlerinde Cu K α tüp kullanılarak 10°-90° arasında 2,42°/dk.'lık hız ile numune yüzeyinde tarama yapacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.13: X ışını kırınımı cihazı.

5.1.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

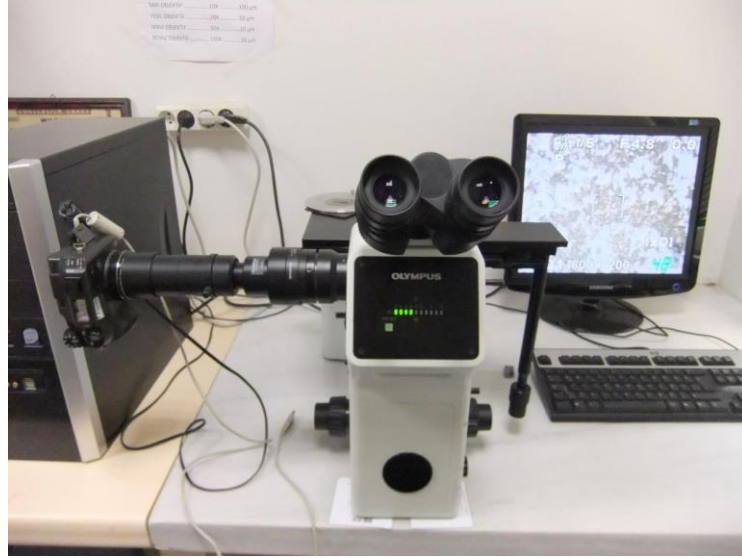
Deneyler sırasında meydana gelen kısmi ergimeler sonucunda kayıkçık yüzeyine yapışıp kalan tozların yüzey görüntülerinin alınması ve EDS analizleri taramalı elektron mikroskobu yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan Jeol JSM-5410 marka taramalı elektron mikroskobu Şekil 5.14’de görülmektedir.



Şekil 5.14: Taramalı elektron mikroskobu.

5.1.2.7 Işıık mikroskobu

Üçüncü grup deneylerde curuflaştırıcı ergitme sonucunda elde edilen metalden alınan numuneler metalografik olarak hazırlanmış ve mikro yapı incelemeleri Şekil 5.15'teki Olympus GX 71 marka ışık mikroskobu ile incelenmiştir ve fotoğraflanmıştır.



Şekil 5.15: Işıık mikroskobu.

5.1.2.8 Mikro sertlik ölçüm cihazı

Üçüncü grup deneylerde yapılan curuflaştırıcı ergitme sonucun elde edilen metalin fazlarının sertlik ölçümleri Şekil 5.16'daki Future-Tech FM 700 marka mikro sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır.



Şekil 5.16: Mikro sertlik ölçüm cihazı.

5.2 Deneylerin Yapılışı

Birinci grup deneylerde; daha önceden yapılan termodinamik incelemeler sonucunda manganez cevherinin ve demir oksitlerin redüksiyon reaksiyonlarından yola çıkılarak katı hal redüksiyonu için gereken stokiyometrik karbon miktarı hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda cevher, kok ve tufal tozları farklı stokiyometrik karbon oranlarında hazırlanarak karıştırılmıştır. Karışımlardan alınan 25 g toz kayıkçık içine konularak tüp fırında farklı sıcaklık ve sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Birinci grup deneylerde kullanılan değişkenler Çizelge 5.12’de verilmektedir. Tüp fırının girişine yerleştirilen flow metre ile argon gazı girişi kontrol edilmiş ve ayrıca çıkan gazlar da saf su içerisinde geçirilerek oluşan gaz baloncukları ile gaz çıkışı kontrol edilmiştir. Deney sonucunda soğutulduktan sonra fırından çıkarılan tozlar tartılmış ve ağırlık kaybından yola çıkılarak teorik redüksiyon oranları hesaplanmıştır. Hesaplanan teorik redüksiyon oranı, yapılan X ışınları analizleri ve kimyasal analizler sonucunda metal oksitlerin katı hal redüksiyonu için uygun koşullar belirlenmiştir.

Çizelge 5.12: Birinci grup deneylerde kullanılan değişkenler.

Değişkenler	
Sıcaklık (°C)	1100 – 1200 – 1250 – 1300
Süre (saat)	1 – 2 – 3 – 4
Stokiyometrik % C oranı	100 – 150 – 200

İkinci grup deneylerde, belirlenen koşullarda sisteme yüksek fırın baca tozu ilave edilmiş, ilgili reaksiyonlar için tekrar hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda belirlenen miktarlara göre cevher, baca tozu ve baca tozundaki karbona ilave olarak kok karıştırılarak 1200 °C’de, %200 stokiyometrik karbon oranında, 2 saat deney süresinde katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri yapılmıştır. Deney sonuçlarında teorik redüksiyon oranları hesaplanmış ve X ışını kırınımı analizleri yapılmış ve ilk aşamadaki deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Üçüncü grup deneylerde daha önce katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen tozlara, 1 baziklik oranı($\text{CaO/SiO}_2=1$) ve harmanın %5’i kadar fluşpat ilave edilerek karıştırılmıştır. Karışımlar 300 gram ağırlığında alınarak grafit pota içerisinde elektrik direnç fırınında ergitme işlemleri yapılmıştır. Ergitme

işlemleri 1600 °C'de 1,5 saat deney süresinde gerçekleştirilmiştir. Ergitme sonrası pota fırın içerisinde soğutulduktan sonra çıkarılmış, kırılarak curuf ve metal ayrımı yapılmıştır. Ayrılan curuf ve metaller tartılmış metal ve curuf miktarları belirlenmiştir. Daha sonrasında metalik kısımdan alınan numuneler metalografik olarak hazırlandıktan sonra mikro yapı incelemeleri, mikro sertlik ölçümleri ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLERDİRMELER

Daha önceden de bahsedildiği üzere deney çalışmaları üç grupta gerçekleştirilmiştir. Birinci grup deneyler manganez cevheri, tufal ve kok kullanılarak metal oksitlerin katı halde karbotermik redüksiyon koşullarının belirlenmesi, ikinci grup deneyler belirlenen koşullarda yüksek fırın baca tozu ile yapılan katı hal redüksiyon işlemleri ve üçüncü grup deneyler ise redüklenen metallerin curuflaştırıcı olarak ergitilmesidir. Bu deneylerin sonuçları da üç grupta incelenmiştir.

6.1 Birinci Grup Redüksiyon Deneylerinin Sonuçları

Birinci grup deneyler manganez cevheri, tufal ve kok karıştırılarak tüp fırında katı hal redüksiyonları argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Deneyler 1100 °C, 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda, 1, 2, 3 ve 4 saat olmak üzere farklı deney sürelerinde, %100, %150 ve %200 olmak üzere farklı stokiyometrik karbon oranlarında gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sonucunda fırından soğuduktan sonra çıkarılan tozlar tartılarak ağırlık kaybından yola çıkılarak teorik redüksiyon oranı hesaplanmıştır. Teorik redüksiyon hesabında; tozlarda meydana gelen ağırlık kaybı fırını terk eden CO olarak kabul edilmiştir. % R hesabı 6.1'deki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Redüksiyon} = \frac{\text{Giderilen oksijen ağırlığı}}{\text{Giderilebilir oksijen ağırlığı}} \times 100 \quad (6.1)$$

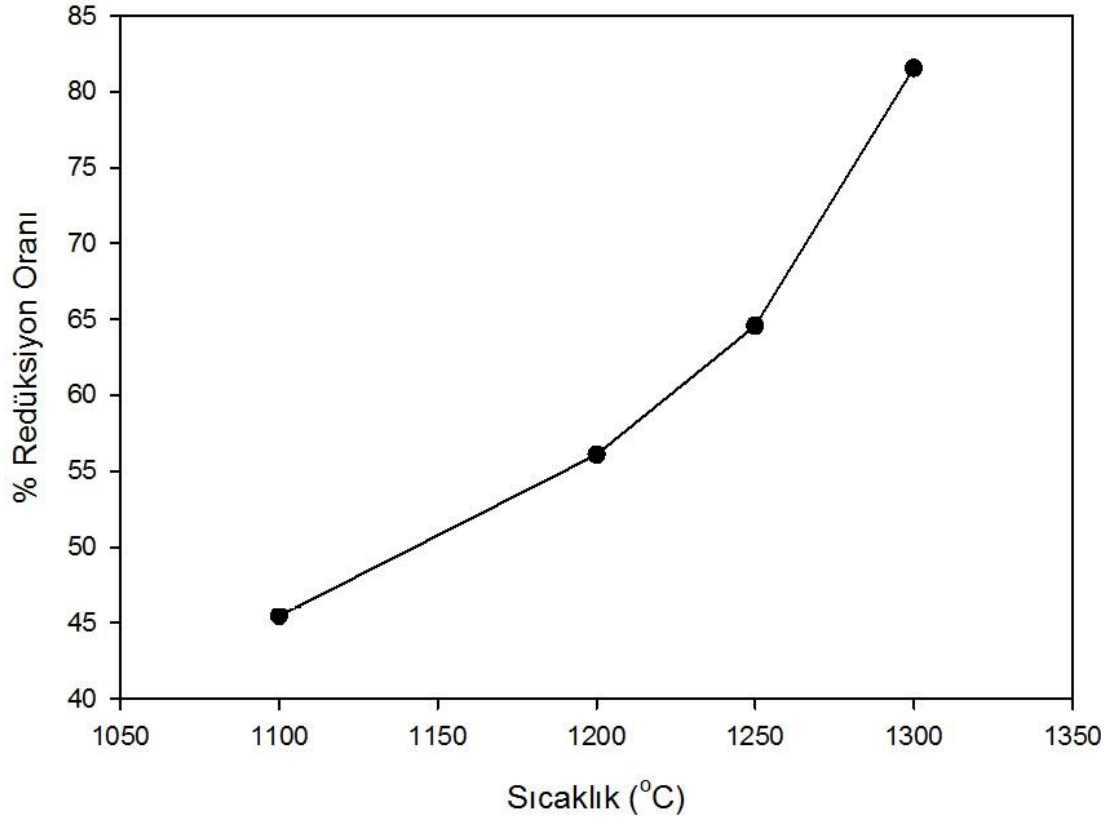
Giderilen oksijen ağırlığı fırını CO olarak terk eden oksijen miktarıdır, giderilebilir oksijen ağırlığı ise harman içerisinde çalışmış olduğumuz sıcaklıkta indirgenebilir olan oksitlerin (MnO_2 ve Fe_2O_3) bünyesinde bulunan oksijen miktarıdır. Redüksiyon hesapları yapılan tozlara X ışınları analizleri gerçekleştirilmiş ve metal oksitlerin katı hal redüksiyon şartları 1200 °C deney sıcaklığı, 2 saat deney süresi ve %200 stokiyometrik karbon miktarı olarak belirlenmiştir. Çizelge 6.1'de birinci aşamada yapılan deneylerin parametreleri ve hesaplanan teorik redüksiyon oranları verilmiştir.

Çizelge 6.1: Birinci grupta yapılan deneylerin parametreleri ve hesaplanan teorik % redüksiyon oranları.

Deneyler	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Stokiyometrik	Redüksiyon	Açıklama
			Karbon Oranı (%)	Oranı (%)	
1	1100	1	150	45,46	
2	1200	1	150	56,08	
3	1250	1	150	64,58	
4	1300	1	150	81,57	Ergime var.
5	1250	2	150	70,08	Ergime var.
6	1200	2	150	57,14	
7	1200	3	150	58,20	
8	1200	4	150	62,45	
9	1200	2	100	52,04	
10	1200	2	200	60,97	

6.1.1 Sıcaklığın redüksiyon oranına etkisi

Sıcaklığın redüksiyon oranına etkisini incelemek için 1 saat deney süresinde ve %150 stokiyometrik C oranında 1100 °C, 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'deki grafikten de anlaşılacağı gibi 1100 °C' de %45,46 olan redüksiyon oranı sıcaklıkla birlikte artmakta ve 1300 °C'de % 81,57'e ulaşmaktadır. Fakat 1300 °C'de yapılan deneyde kısmi ergimeler meydana gelmiştir ve tozun ergiyen bir bölümü kayıkçıkta kalmıştır. Bu deneyde kullanılan kayıkçığın deney sonrasındaki görüntüsü Şekil 6.2'de verilmiştir. Bu kayıkçıkta kalan kısımdan dolayı sonrasında yapılacak X ışınları analizleri açısından doğru sonuçlar vermeme ihtimali olduğu için 1300 °C, redüksiyon oranının en yüksek olduğu sıcaklık olmasına rağmen optimum deney sıcaklığı olarak seçilmemiştir. Deney süresinin tayini için 1250 °C'de farklı sürelerde deneyler devam ettirilmeye karar verilmiştir.



Şekil 6.1: %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde, redüksiyon oranının sıcaklıkla değişimi.



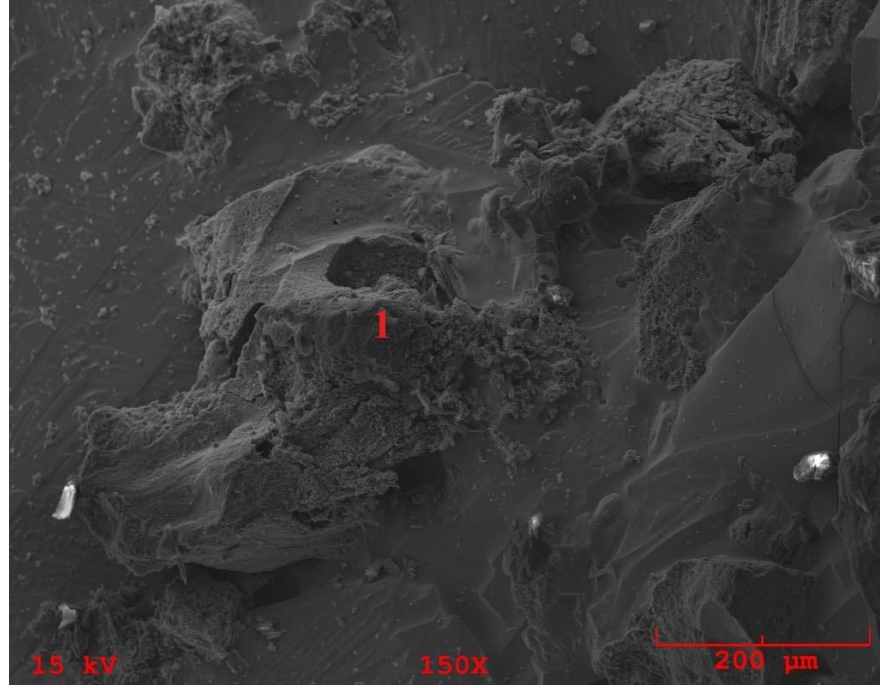
Şekil 6.2: 1300 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde kullanılan kayıkçık.

Kayıkçıkta kalan kısmın analizini yapmak için kayıkçık küçük parçalar halinde kırılmış ve taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yüzey fotoğrafları çekilmiş ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Kırılan kayıkçıktan alınan numunelerin fotoğrafı Şekil 6.3’te verilmektedir.



Şekil 6.3: 1300 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde kullanılan kayıkçıktan kırılarak alınan SEM numuneleri.

Numunelerin üzerinde kısmi ergimeler sonucu yapışıp kalan parçaların yüzeyleri incelenmiştir. Şekil 6.4’te bu yüzeylerden birinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Fotoğrafta yer alan 1 numaralı bölgenin EDS analizi yapılmıştır. 1 numaralı EDS analizi yapılan bölgenin kimyasal bileşimi Çizelge 6.2’de verilmektedir. Kimyasal bileşimden anlaşılacağı üzere kayıkçıta ergiyerek kalan kısmın büyük çoğunluğunun Mn ve Fe’den oluştuğu görülmektedir. Bu da deney sonrası elde edilen tozdaki Mn ve Fe oranlarının azalmasına neden olmuştur. Mn ve Fe’in seçici olarak azalması ile birlikte elde edilen tozda Si oranı artmıştır. Bu sonuç X ışını analizleri sonucunda SiO₂ yapısına ait pik şiddetinin artması ile sonuçlanmıştır.

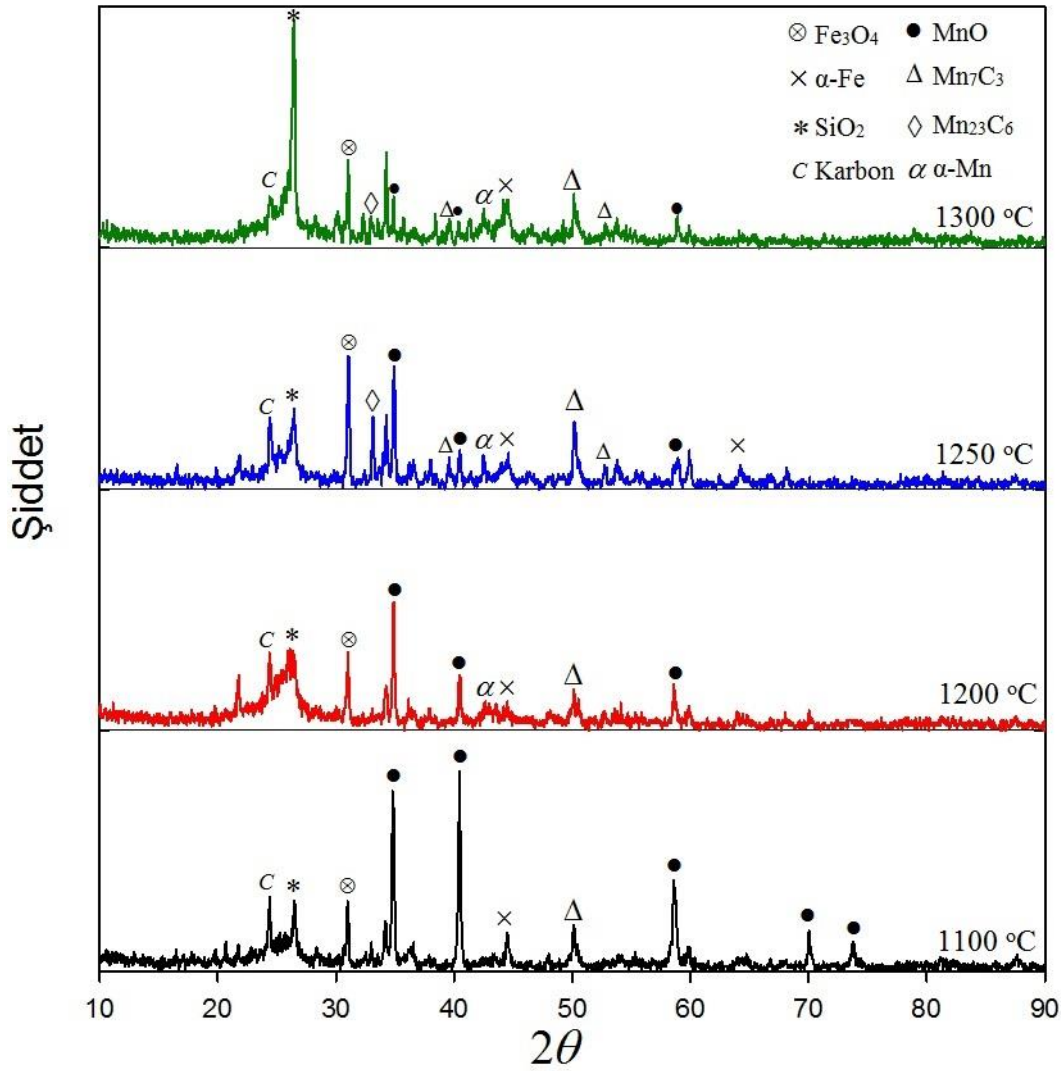


Şekil 6.4: 1300 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde kısmi ergime olan bölgenin SEM görüntüsü.

Çizelge 6.2: Şekil 6.4’teki 1 numaralı bölgenin EDS analizi

Element	Mn	Fe	Si	O
% ağı.	72,92	26,76	0,07	0,25

Şekil 6.5’te 1 saat deney süresi ve %150 stokiyometrik karbon oranında 1100 °C, 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin redüksiyon sonrası X ışını kırınımı (XRD) analizleri görülmektedir. XRD sonuçlarına göre cevherde MnO_2 formunda bulunan manganez oksitinin deneyler sonucunda redüklenerek çoğunlukla MnO olmak üzere sıcaklığın artmasıyla birlikte α -Mn, Mn_7C_3 ve $Mn_{23}C_6$ yapılarının oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık 1100 °C’den 1300 °C’ye artıkça yapıdaki MnO pik şiddetlerinin azaldığı, α -Mn, Mn_7C_3 ve $Mn_{23}C_6$ yapılarına ait pik şiddetlerinin arttığı ve bu yapılara ait yeni pikler oluştuğu görülmektedir. Ayrıca harman içerisinde Fe_2O_3 formunda bulunan demir oksitler de redüklenerek Fe_3O_4 ve α -Fe yapılarının oluştuğu görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte Fe_3O_4 pik şiddetlerinin azaldığı ve α -Fe pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum sıcaklık artışıyla birlikte redüksiyon oranının artmasıyla da uyumludur.



Şekil 6.5: %150 stokiyometrik C oranında, 1 saat deney süresinde farklı sıcaklıklarda yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri.

X ışını kırınımı analizleri, literatürde yer alan Kononov ve arkadaşlarının manganezin karbotermik katı hal redüksiyonu çalışmalarında elde etmiş oldukları XRD sonuçları ile benzer sonuçlar içermektedir [34]. Ayrıca Çil ve Yıldız'ın yapmış oldukları manganezin karbotermik redüksiyonu çalışmaları sonuçlarında redüksiyon yapıda Mn_7C_3 bileşiklerinin oluştuğunu XRD sonuçlarıyla elde etmiştir [35].

Yapılan sıcaklık tayini deneyleri sonucunda 1250 °C optimum sıcaklık olarak seçilmiş ve deney süresinin tayini için 1250 °C'de farklı sürelerde deneyler devam ettirmeye karar verilmiştir.

6.1.2 Deney süresinin redüksiyon oranına etkisi

1300 °C’de yapılan deneyde meydana gelen kısmi ergimelerden dolayı ikinci en büyük redüksiyon oranına (%64,58) ulaşılan 1250 °C’de, deney süresinin tayini için farklı sürelerde deneyler gerçekleştirilmeye karar verilmiştir. Fakat 1250 °C’de 2 saat deney süresinde yapılan katı hal redüksiyon işleminde de kısmi ergimeler meydana gelmiştir. 1250 °C’de 2 saat deney süresinde yapılan deneyde kullanılan kayıkçığın görüntüsü Şekil 6.6’de verilmektedir. Bu kayıkçık kırılarak SEM görüntüleri ve EDS analizleri için numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin görüntüleri Şekil 6.7’de verilmiştir.

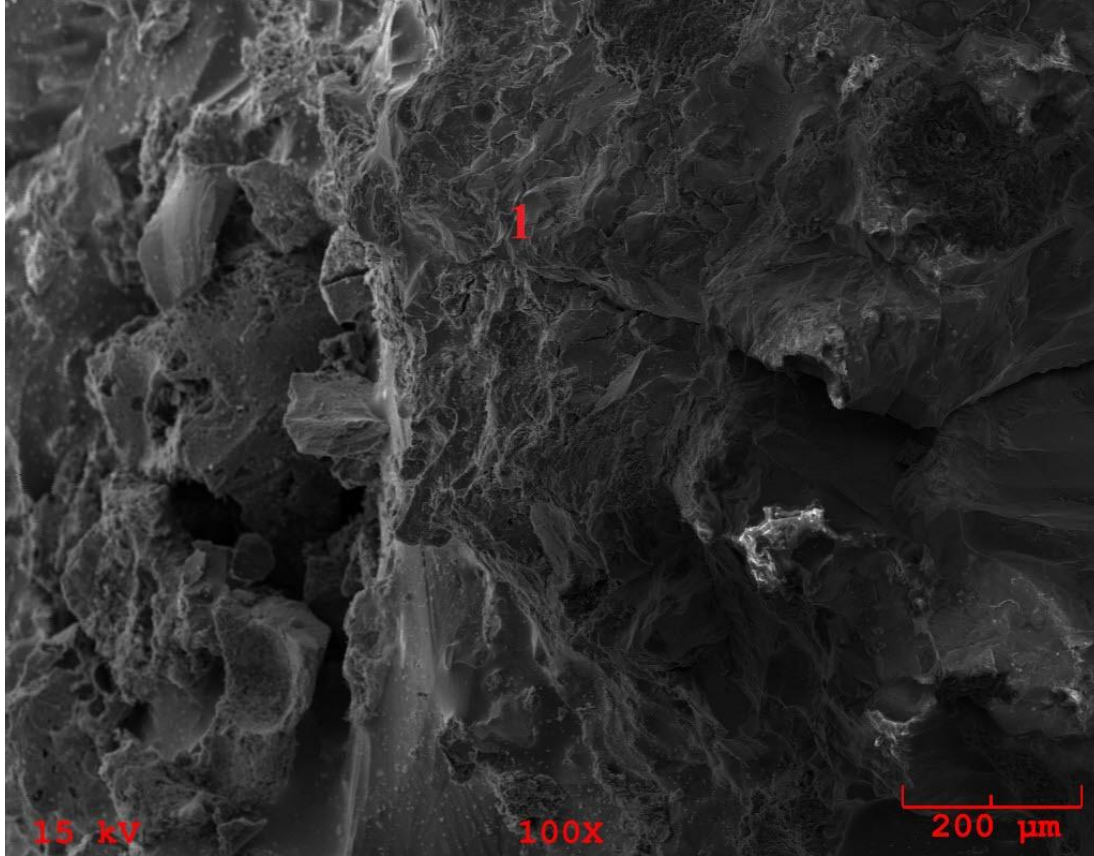


Şekil 6.6: 1250 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde kullanılan kayıkçık.



Şekil 6.7: 1250 °C’de, %150 stokiyometrik karbon oranında, 2 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde kullanılan kayıkçıktan kırılarak alınan SEM numuneleri.

Numunelerin üzerinde kısmi ergimeler sonucu yapışıp kalan parçaların yüzeyleri incelenmiştir. Şekil 6.8’de bu yüzeylerden birinin görüntüsü yer almaktadır. Fotoğrafta yer alan 1 numaralı bölgenin EDS analizi yapılmıştır. 1 numaralı EDS analizi yapılan bölgenin kimyasal bileşimi Çizelge 6.3’de verilmektedir. Kimyasal bileşimden anlaşılacağı üzere kayıkçıkta ergiyerek kalan kısmın büyük çoğunluğunun Mn ve O’dan oluştuğu görülmektedir. MnO yapısı olması muhtemeldir.



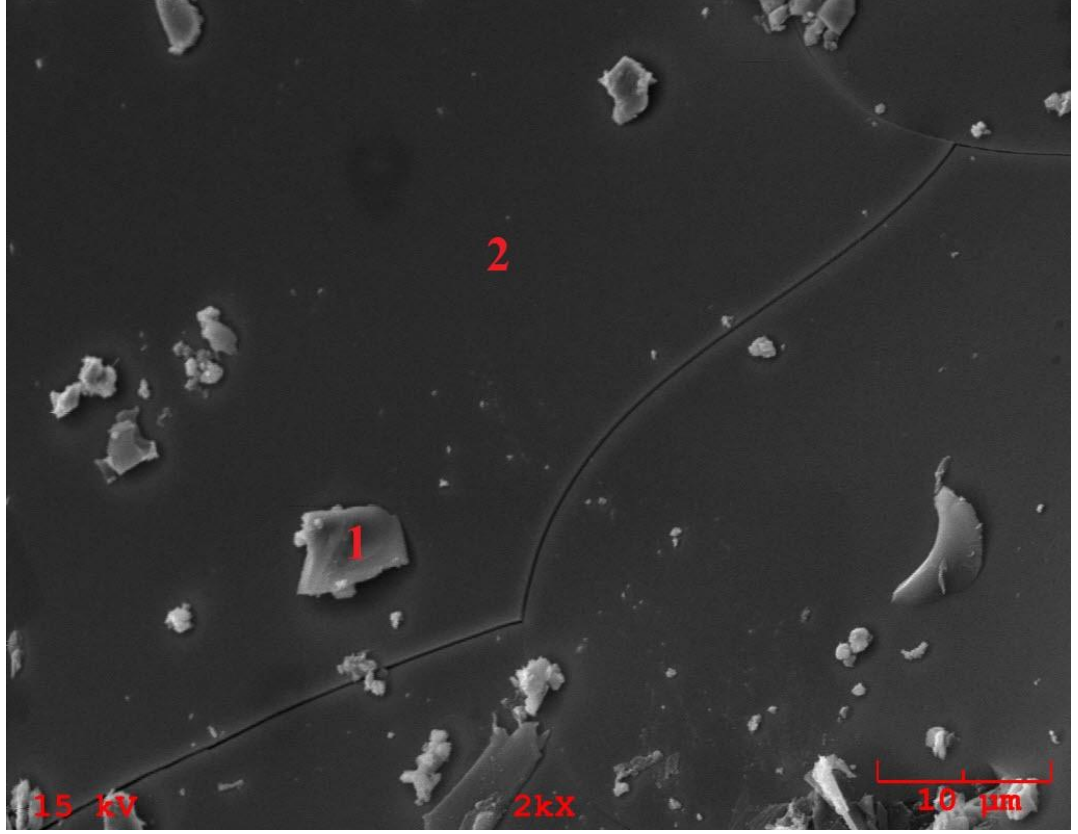
Şekil 6.8: 1250 °C’de , %150 stokiometrik karbon oranında, 2 saat deney süresinde yapılan deneyde ergime olan bölgenin SEM görüntüsü.

Çizelge 6.3: Şekil 6.8’deki 1 numaralı bölgenin EDS analizi

Element	Mn	Fe	Si	O
% ağı.	45,16	1,21	0,24	53,39

Şekil 6.9’da ergimiş yüzeylerde bulunan camsı yapının SEM görüntüsü verilmektedir. Fotoğrafta yer alan 1 ve 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri yapılmıştır. Yapılan EDS analizleri sonucunda elde edilen 1 ve 2 numaralı bölgenin

kimyasal bileşimi Çizelge 6.4'te verilmektedir. EDS analizinden anlaşılağı üzere camısı 2 numaralı bölgenin büyük oranda Mn ve Si elementlerinin oksitli yapılarından oluştuğı, 1 numaralı bölgenin ise manganezce zengin bir bölge olduğı görölmektedir.



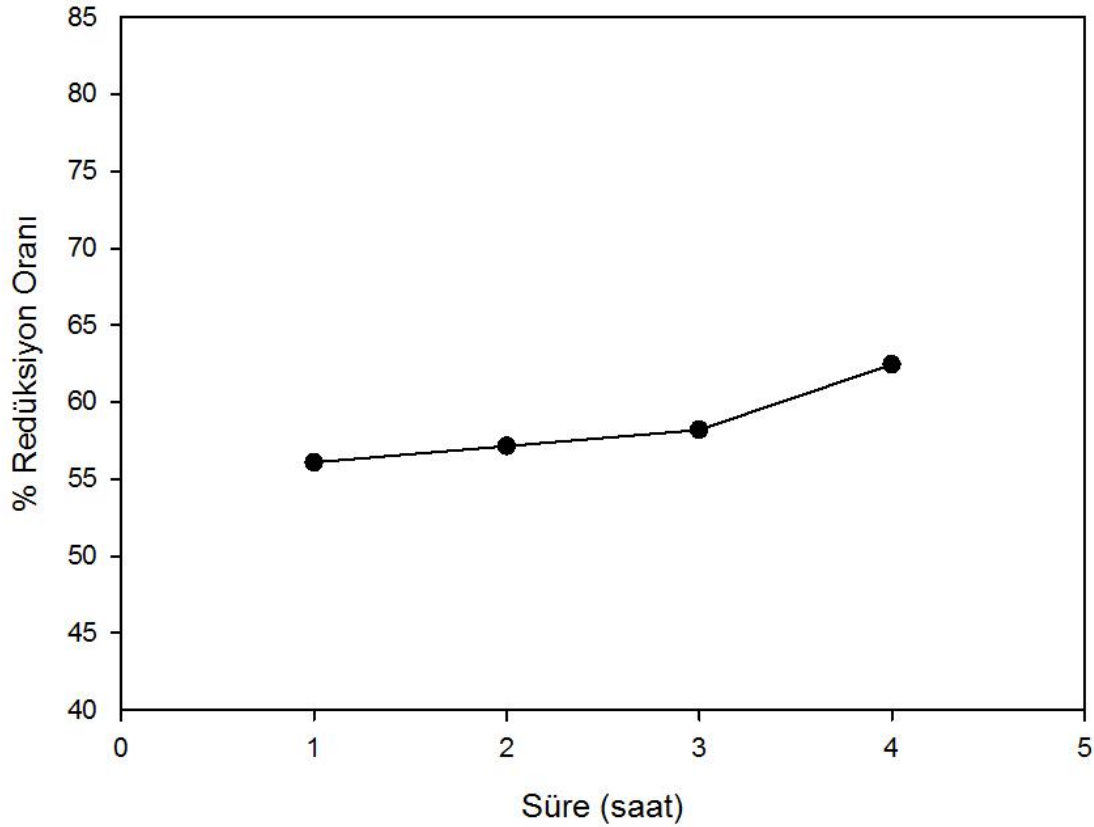
Şekil 6.9: 1250 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde yapılan deneyde ergime olan bölgedeki camısı kısmın SEM görüntüsü.

Çizelge 6.4: Şekil 6.9’daki 1 ve 2 numaralı bölgenin EDS analizi.

Element	Bölgeler (%ağ.)	
	1	2
Mn	81,84	54,16
Fe	0,00	0,78
Si	16,36	33,24
O	1,80	11,81

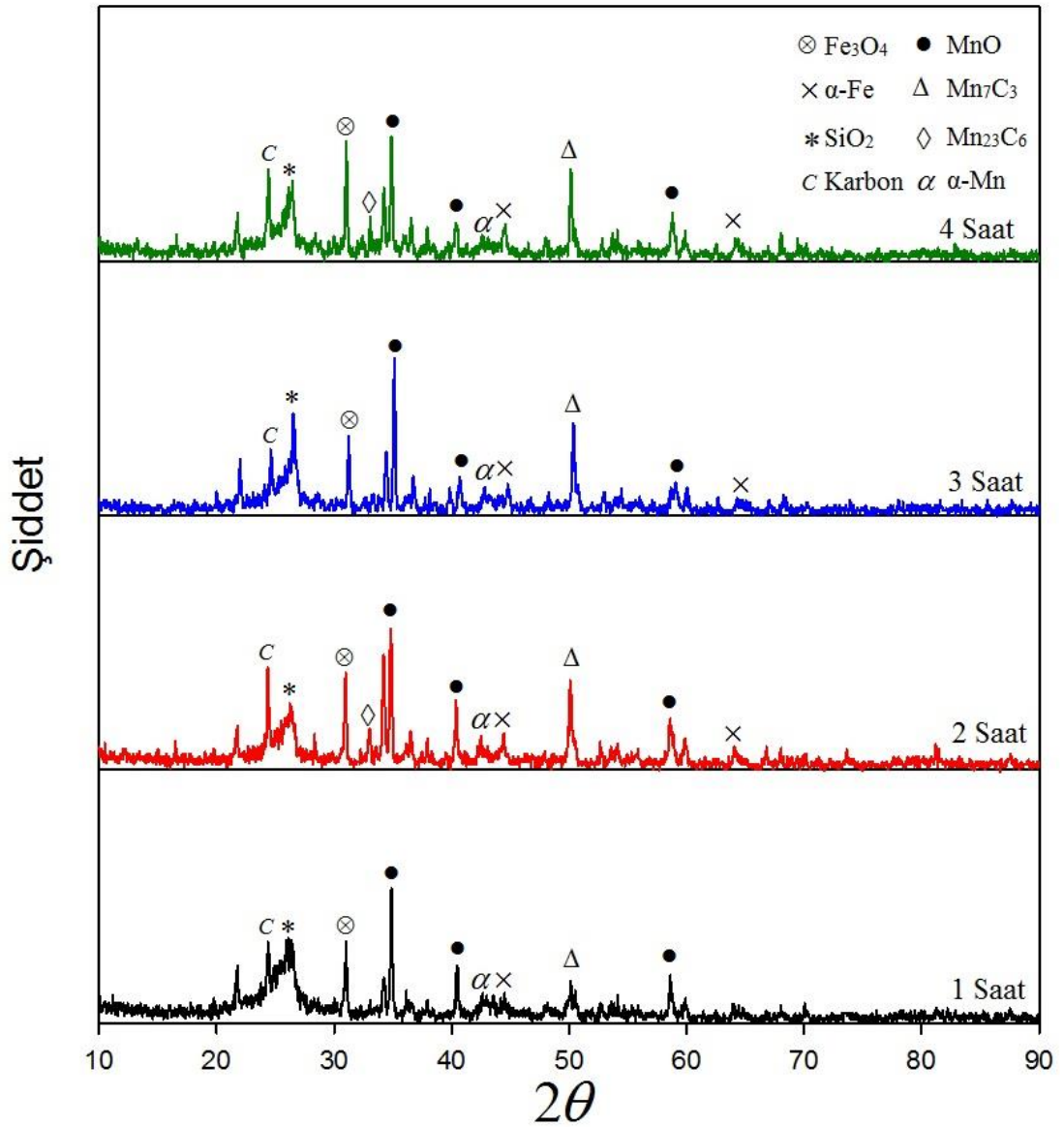
1250 °C’de 2 saat deney süresinde yapılan redüksiyon işleminde meydana gelen kısmi ergimelerden dolayı deney süresinin tayini için kullanılacak deney sıcaklığı 1200 °C kullanılmaya karar verilmiştir.

Deney süresinin redüksiyon oranına etkisini incelemek için 1200 °C’de, %150 stokiyometrik karbon oranında 1, 2, 3 ve 4 saat sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Redüksiyon oranının deney süresi ile değişiminin grafiği Şekil 6.10’da verilmektedir. Grafikten de anlaşılaçağı gibi deney süresinin artmasıyla 1 saat deney süresinde %56,08 olan redüksiyon oranı, 4 saatlik deney süresinde %62,45’e çıkmıştır.



Şekil 6.10: 1200 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında redüksiyon oranının deney süresi ile değişimi.

1200 °C’de 1, 2, 3 ve 4 saat olmak üzere farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonucunda oluşan tozların X ışını kırınımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.11’de bu deneylerin XRD paternleri görülmektedir.

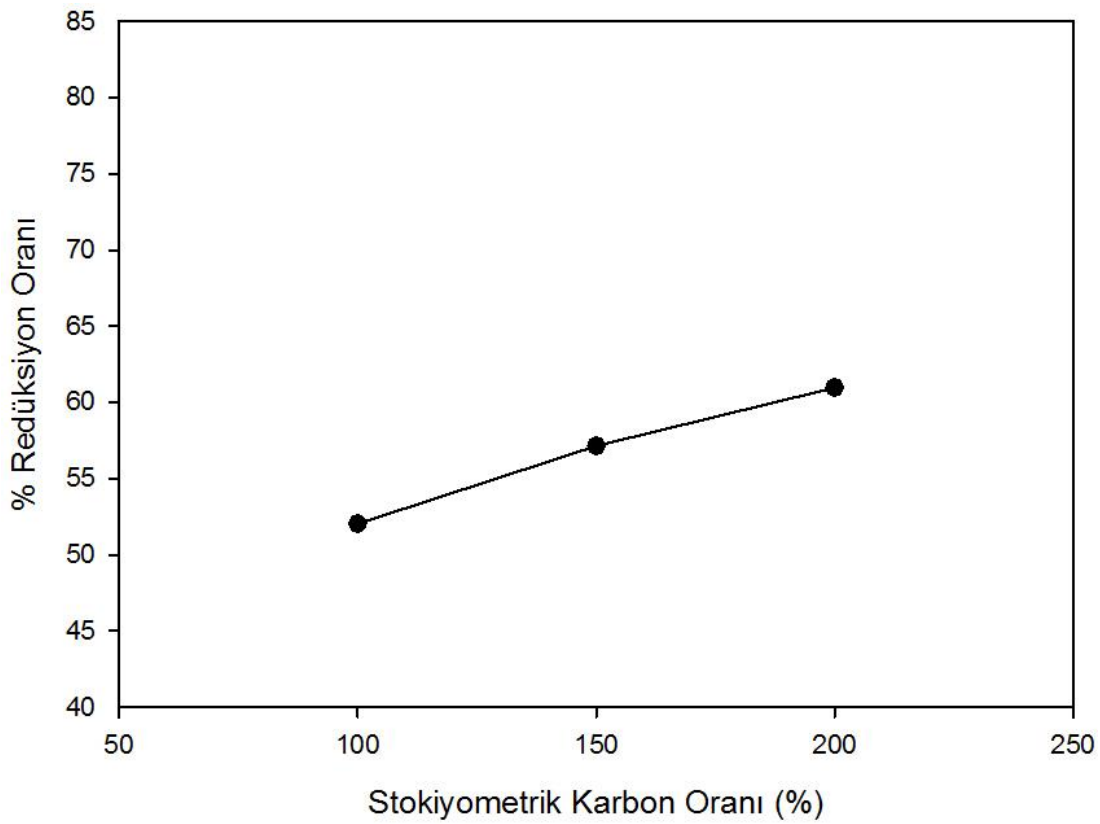


Şekil 6.11: 1200 °C’de, %150 stokiyometrik C oranında, farklı deney sürelerinde yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri.

X ışınımı analizlerinden anlaşılabacağı gibi sürenin redüksiyon oranında önemli bir etkisi görülmemektedir. Deney süresinin artmasıyla indirgenmiş manganez ve demir miktarları ve oluşan manganez karbür piklerinde önemli bir değişim görülmemektedir. Deney süresinin artmasıyla redüksiyon oranında çok az denebilecek bir değişim meydana geldiğinden dolayı 2 saatlik deney süresi, mevcut metal oksitlerin katı hal redüksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterli bir süre olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

6.1.3 Stokiyometrik karbon oranının redüksiyon oranına etkisi.

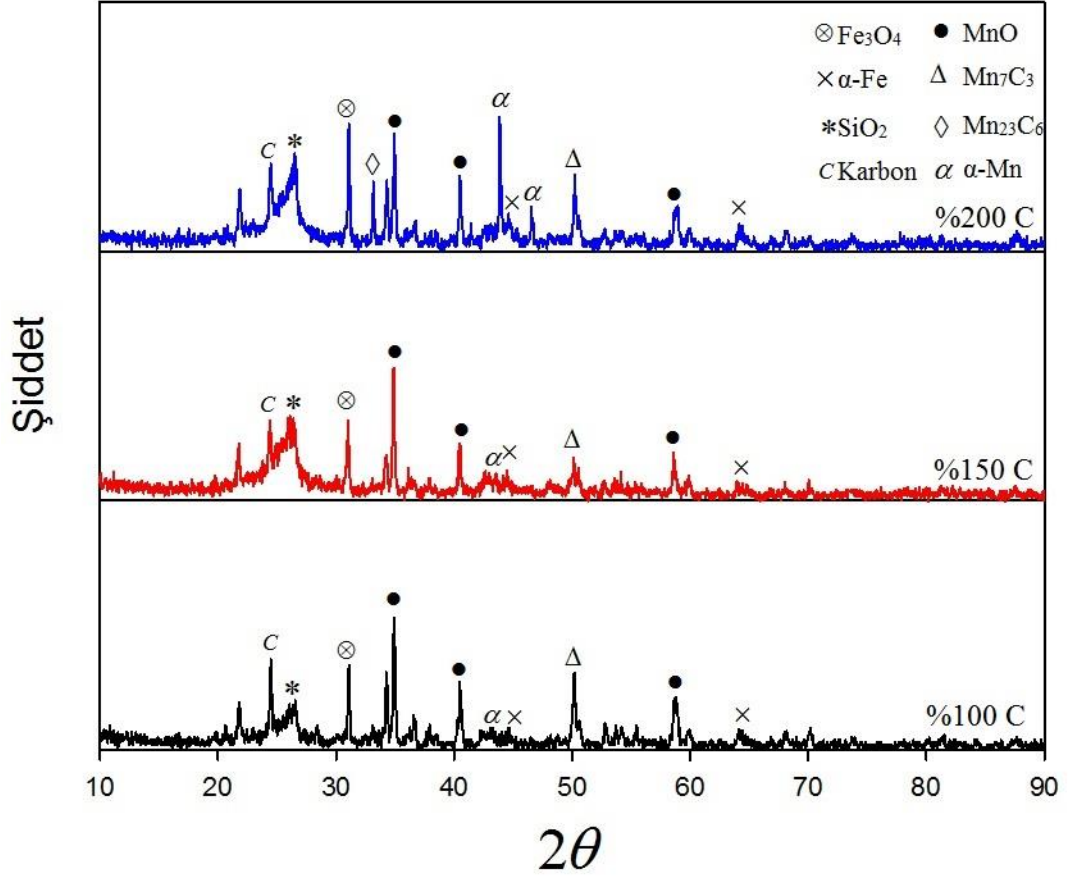
Sıcaklığın ve deney süresinin redüksiyon oranına etkileri incelendikten sonra, optimum deney koşulları olarak belirlenen 1200 °C'de 2 saat deney süresinde %100, %150 ve %200 olmak üzere farklı stokiyometrik karbon oranları kullanılarak karbon miktarının redüksiyon oranına etkisi incelemek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Redüksiyon oranının stokiyometrik karbon oranı ile değişimini gösteren grafik Şekil 6.12'de verilmektedir. Grafiğe bakıldığında %100 stokiyometrik karbon oranında %52,04 olan redüksiyon oranı, karbon miktarının artması ile artmakta ve %200 stokiyometrik karbon oranında %60,97'e ulaşmaktadır.



Şekil 6.12: 1200 °C'de, 2 saat deney süresinde redüksiyon oranının stokiyometrik C oranı ile değişimi.

1200 °C'de, 2 saat deney süresinde farklı %100, %150 ve %200 C olmak üzere farklı karbon oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda oluşan tozların X ışını kırınımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13'de bu deneylerin XRD paternleri görülmektedir. XRD analizleri sonucunda karbon oranının artmasıyla birlikte MnO ve Fe₃O₄ pik şiddetlerinin arttığı ve oluşan α -Mn, α -Fe, Mn₇C₃ yapılarının pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca %200 stokiyometrik karbon oranına ait

deneyin XRD paterninde $Mn_{23}C_6$ yapısına ait yeni bir pik olduğu görülmektedir. Bunun dışında diğer maddeler açısından önemli bir değişiklik görülmemektedir. Bu oluşum durumları karbon miktarının artışıyla hesaplanan teorik redüksiyon oranının da artmasıyla paralellik göstermektedir.



Şekil 6.13: 1200 °C’de, 2 saat deney süresinde, farklı C oranlarında yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri.

Birinci grupta yapılan deneyler sonucunda metal oksitlerin katı hal karbotermik redüksiyon şartları 1200 °C, 2 saat deney süresi ve %200 stokiometrik karbon miktarı olarak belirlenmiştir. İkinci grup deneylerde belirlenen bu şartlarda sisteme baca tozu ilave edilerek katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri devam ettirilmiştir.

Birinci grupta yapılan deneylerin teorik redüksiyon oranı hesapları ve X ışını kırınımı analizleri yapıldıktan sonra bütün deneyler sonucunda elde edilen tozlar karıştırılmıştır ve kimyasal analizi yapılmıştır. Toz karışımının kimyasal analizi Çizelge 6.5’de verilmektedir. Bu bileşimden yararlanarak üçüncü grup deneylerde

gerçekleştirilen ergitme işlemleri öncesi hazırlanacak olan harmanlara eklenecek curuflaştırıcı miktarları hesaplanmıştır.

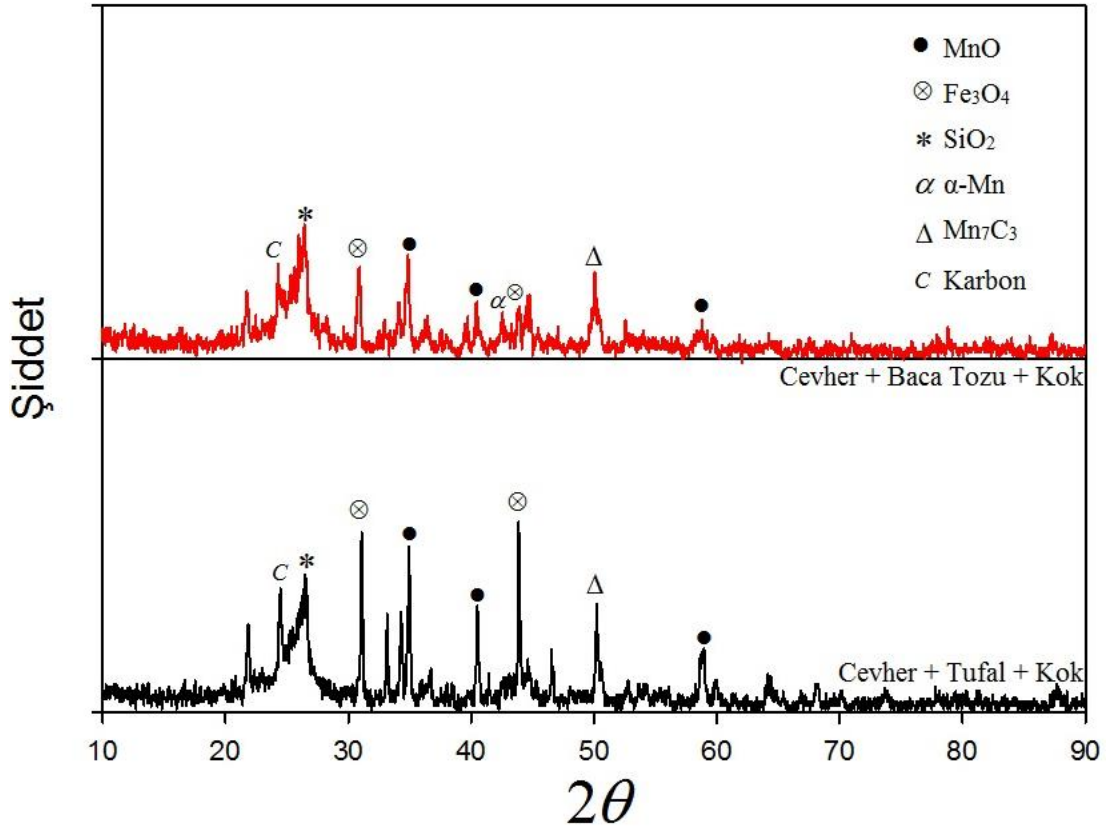
Çizelge 6.5: Birinci grupta yapılan deneyler sonucunda oluşan tozların karıştırıldıktan sonra elde edilen toz karışımının kimyasal bileşimi.

Madde	Mn	Fe	C	SiO ₂	S
% ağı.	41,95	7,08	19,16	18,06	0,55

6.2 İkinci Grup Redüksiyon Deneylerinin Sonuçları

İkinci grup deneylerde manganez kaynağı olarak manganez cevheri, demir kaynağı olarak yüksek fırın baca tozu ve kok kaynağı olarak baca tozu bileşimindeki karbona ilave olarak kok kullanılmıştır. İkinci grupta yapılan deneyler, birinci grupta belirlenen optimum koşullar olan; 1200 °C’de, %200 stokiyometrik karbon oranında, 2 saat deney süresinde gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada olduğu gibi bu aşamada da karıştırılan tozların alümina kayıkçık içerisinde, tüp fırında, argon atmosferinde katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda iki deney yapılmıştır. İlk deneyde yapılan katı hal karbotermik redüksiyon işlemi sonrası redüksiyon oranı %68,35 olarak bulunmuştur. Bu sonucun teyit edilmesi amacıyla yapılan ikinci deneyde ise redüksiyon oranı %67,10 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ilk aşamadaki deneylerle karşılaştırdığında gösteriyor ki baca tozu ile yapılan deneyde redüksiyon oranı artmıştır.

Şekil 6.14’te 1200 °C’de, %200 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde, tufal ve baca tozu olmak üzere farklı Fe kaynakları kullanılarak yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri görülmektedir. Baca tozu ile yapılan deneyde teorik redüksiyon oranının artması, X ışını kırınımı analizleriyle de doğrulanmaktadır. Analizlere göre baca tozu kullanıldığında MnO pik şiddetlerinin daha azaldığı görülmektedir. Bu durum manganez oksitlerinin bu sistemde daha iyi redüklendiği anlamına geldiği söylenebilir. Ayrıca Fe₃O₄ pik şiddetlerinin de azalması baca tozu içerisindeki demir oksitlerin redüksiyonunun daha fazla olduğunu göstermektedir. Teorik redüksiyon oranının artması ve XRD analizlerindeki bu farklılıklar baca tozu içerisindeki demir oksitlerin, tufalde bulunan demir oksitlerden daha kolay redüklenebildiğini ve karbonun da redüktan olarak daha etkili şekilde kullanılabildiğini göstermektedir.



Şekil 6.14: 1200 °C’de, %200 stokiyometrik C oranında, 2 saat deney süresinde, tufal ve baca tozu olmak üzere farklı Fe kaynakları kullanılarak yapılan redüksiyon işlemlerinde elde edilen tozların X ışını kırınımı analizleri.

İkinci grupta gerçekleştirilen deneyler sonrası elde edilen tozlar karıştırılmış ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Toz karışımının kimyasal analizi Çizelge 6,6’te verilmektedir.

Çizelge 6.6: İkinci grupta yapılan deneyler sonucunda oluşan tozların karıştırıldıktan sonra elde edilen toz karışımının kimyasal bileşimi.

Madde	Mn	Fe	C	SiO ₂	CaO	S
% ağı.	35,50	5,75	24,28	16,65	3,29	0,765

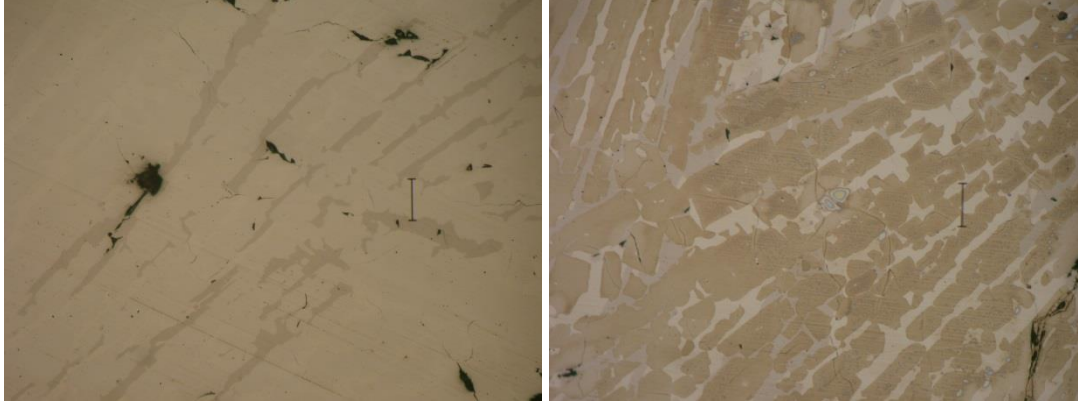
6.3 Curuflaştırıcı Ergitme Deneylerinin Sonuçları

Birinci ve ikinci grupta yapılan deneylerin teorik redüksiyon oranı hesapları ve X ışını kırınımı analizleri yapıldıktan sonra bütün deneyler sonucunda elde edilen tozlar karıştırılmıştır ve kimyasal analizi yapılmıştır. Bu bileşimlerinden yararlanarak

üçüncü grupta gerçekleştirilen ergitme deneyleri öncesi hazırlanacak olan harmanlara eklenecek curuflaştırıcı miktarları hesaplanmıştır.

Hesaplamalar sonucunda tozlara ilave olarak 1 baziklik oranını sağlamak için tozların bileşiminde bulunan SiO_2 miktarı kadar CaO 'i sağlayacak miktarda yanmış kireç ilave edilmiştir. Ayrıca curuf akıcılığını sağlamak için harmanın %5'i kadar CaF_2 ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan harman karıştırıldıktan sonra 300 g alınarak grafit pota içerisinde $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 1,5 saat deney süresinde ergitme işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlemden sonra soğutulan pota fırından çıkarılmış ve kırılarak metal- curuf ayrımı yapılmıştır. Ergime sırasında curufun köpürdüğü gözlenmiştir. Bu işlemde metalleşmenin ve metal-curuf ayrışmasının tam olarak gerçekleşmediği gözlenmiştir. Ayrılabilen metalik parçalar ve curuf tartılmıştır. Bu işlemde metalik verimin yaklaşık %74 olduğu belirlenmiştir.

Metalik parçalardan alınan numuneler metalografik olarak hazırlandıktan sonra mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonucunda dağlama öncesi ve dağlama sonrası çekilen metalin mikro yapı görüntüleri Şekil 6.15'de görülmektedir. Dağlama işlemi %5'lik nital çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.

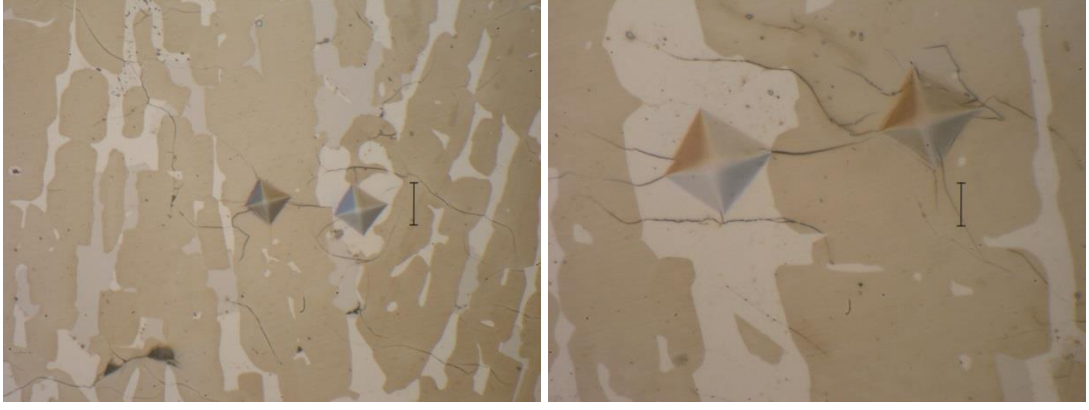


(a)

(b)

Şekil 6.15: Curuflaştırıcı ergitme işlemi sonrası oluşan metalin (a) dağlama öncesi, (b) dağlama sonrası mikro yapı görüntüleri (ölçek boyu: $50\text{ }\mu\text{m}$).

Dağlandıktan sonra mikro yapıda iki farklı fazın olduğu görülmektedir. Fazların mikrosertlik analizi yapılarak fazların sertlikleri belirlenmiştir. Şekil 6.16'da iki farklı fazın sertlik ölçümleri sonucunda oluşan vikers izleri görülmektedir.

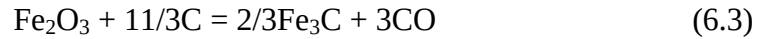
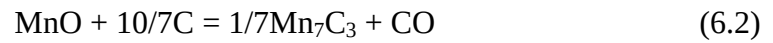


(a)

(b)

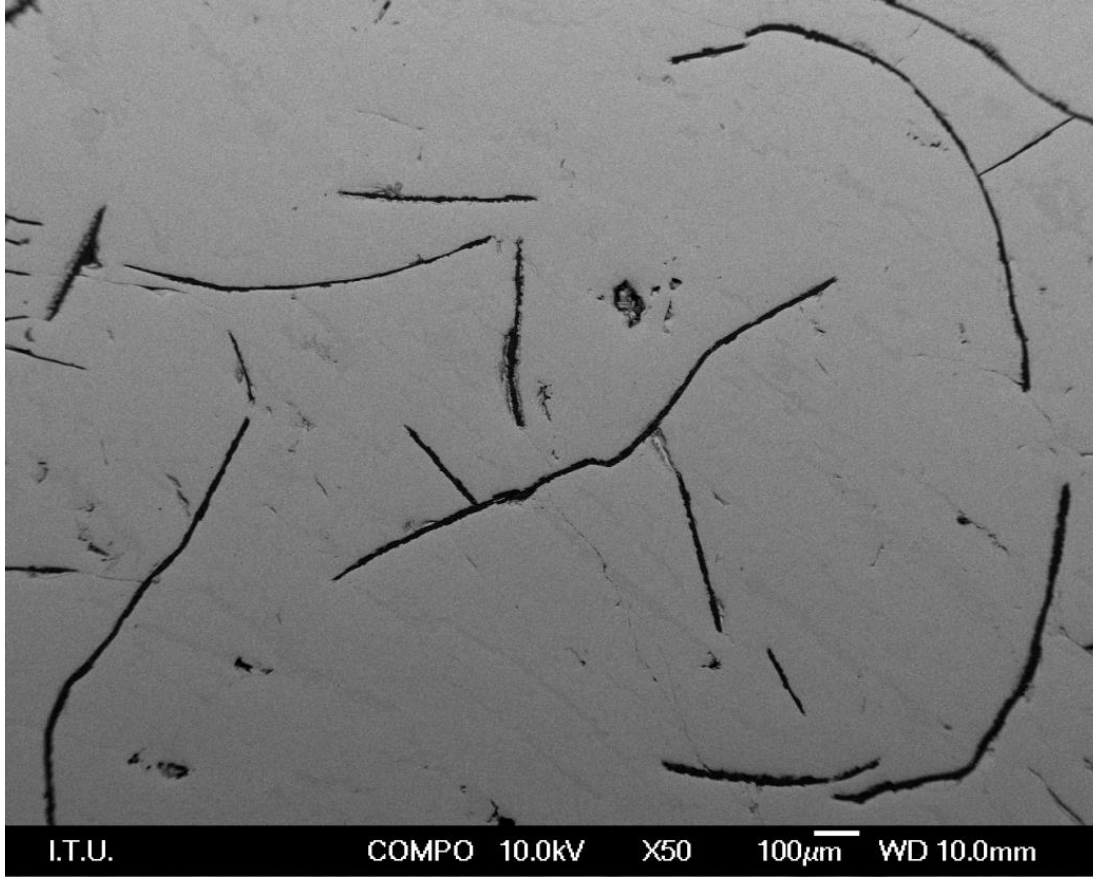
Şekil 6.16. Curuflaştırıcı ergitme işlemi sonrası oluşan metalin, dağlama sonrası yapılan sertlik ölçümleri sırasında oluşan mikro yapıdaki vikers izleri (Ölçek boyu: (a) 20 µm, (b) 10 µm).

Şekil 6.16’da olduğu gibi metalin bütün yüzeyi boyunca iki fazın sertlikleri alınmıştır. Ölçülen sertlikler sonucunda mikro yapıda görülen açık kahverengi fazın sertliği ortalama olarak 1000 HV olarak bulunmuştur. Daha açık renkli olan fazın ise ortalama sertliği 790 HV olarak ölçülmüştür. İki fazında bu seviyelerdeki yüksek sertliklere sahip olması bunların manganez ve demir karbür esaslı yapılar olduğunu göstermektedir. Deneyler öncesinde yapılan termodinamik incelemeler sonucunda manganez ve demir karbürlerin denklem 6.2 ve 6.3’teki reaksiyonlar uyarınca olması beklenir. Bu şekilde yüksek sertlikteki fazlara sahip olan metalin elde edilmesi, metalin büyük oranda Mn_7C_3 ve Fe_3C yapılarından oluşturduğunu göstermektedir.



Yapılan mikro yapı ve mikro sertlik incelemelerinden sonra ergitme sonucunda elde edilen metalik kısımdan numune alınarak metalografik olarak hazırlandıktan sonra EDS analizleri yapılarak metalin ve metal üzerinde bulunan curuf yapısının kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir. Şekil 6.17’de EDS analizi yapılan metalik bölgenin X50 büyütmedeki genel görüntüsü yer almaktadır. Çizelge 6.7’de bu bölgenin EDS analizi yer almaktadır. Metalin farklı bölgelerinden alınan EDS analizlerinde bu bileşime benzer değerler elde edilmiştir. Metal, bileşiminden anlaşılacağı gibi üretilmesi hedeflenen %80 Mn içeren ferromanganeze göre daha az manganez içermektedir. Bu sonuç, %78-83 verimlerle manganez elde edildiği anlamına gelmektedir. Metalik fazda yer alan %9,42 Si bileşimin FeMn alaşım standartlarına

göre ve üretilmesi beklenen bileşime göre daha fazla olması manganezin bu verimlerde elde edilmesinin nedenlerinden biridir. Elde edilen %7 C bileşimi yüksek karbonlu ferromanganez alaşım standartlarında belirlenen C değerleri arasındadır.

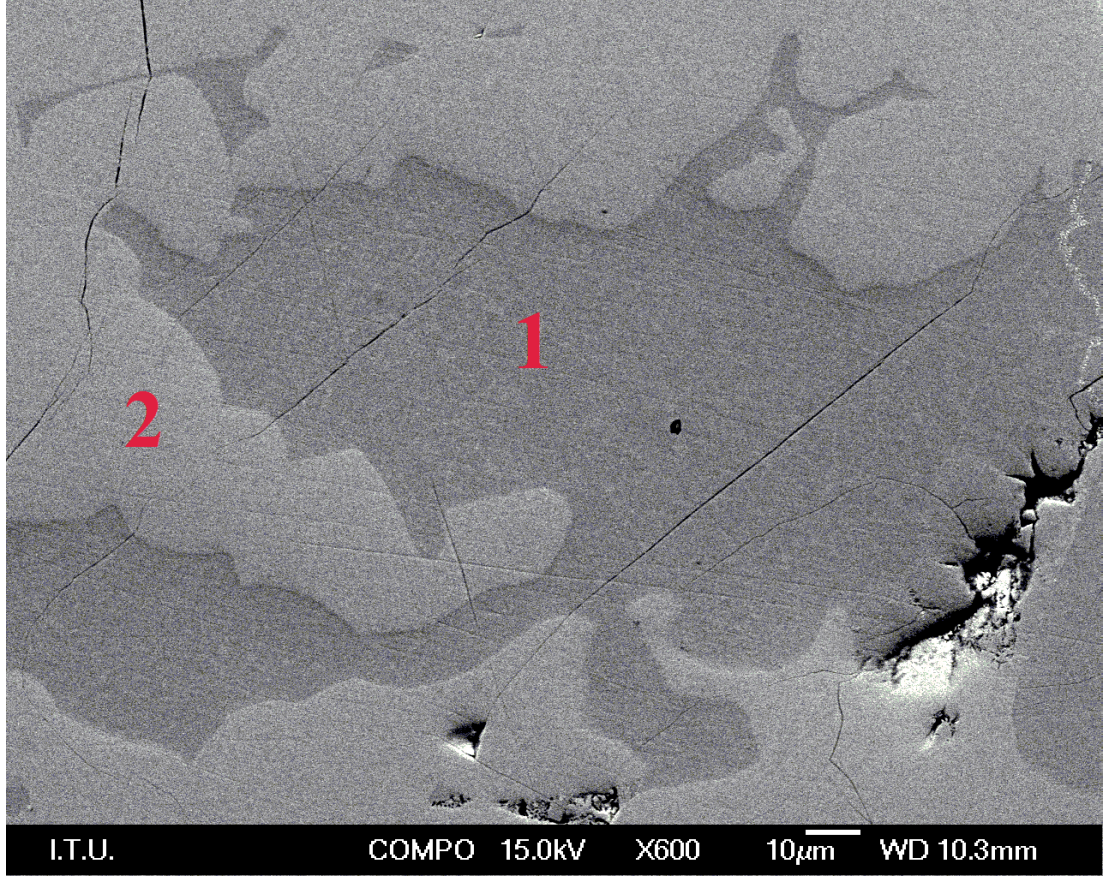


Şekil 6.17: Ergitme sonucu elde edilen metalin SEM görüntüsü.

Çizelge 6.7: Şekil 6.17’de SEM görüntüsü verilen bölgenin EDS analizi.

Element	Mn	Fe	Si	C
% ağı.	63,78	19,80	9,42	7,00

Şekil 6.18’de Metalik bölgenin farklı iki fazının SEM görüntüsü yer almaktadır. Bu bölgelerden alınan EDS analizleri Çizelge 6.8’de verilmektedir. Manganez karbür yapıları demir karbür yapılarından daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Mikro sertlik ölçümleri sonucunda elde edilen 1000 HV değerdeki sertliğe sahip yapının daha manganez oranı yüksek faz olan 2 numaralı bölge olduğu anlaşılmaktadır. 1 numaralı bölgenin sertliği de 790 HV sertlik değerine sahip olan faz olduğu anlaşılmaktadır.



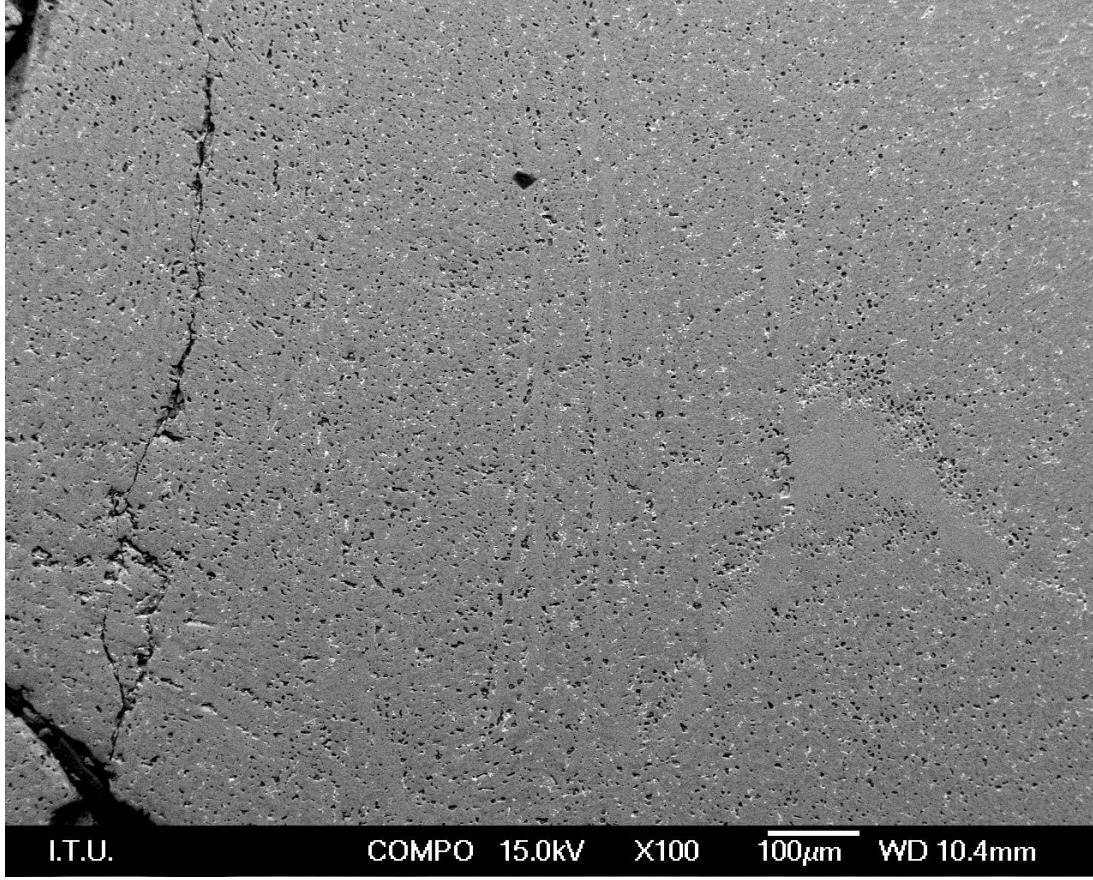
Şekil 6.18: Ergitme sonucu elde edilen metalde yer alan fazların SEM görüntüsü.

Çizelge 6.8: Şekil 6.18'deki 1 ve 2 numaralı bölgenin EDS analizi.

Element	Bölgeler (%ağ.)	
	1	2
Mn	53,20	66,16
Fe	29,20	18,01
Si	14,24	9,69
C	3,36	6,14

Şekil 6.19'da ergitme sonucu metalin bir bölgesinde yapışıp kalan curuf kalıntısının SEM görüntüsü yer almaktadır. Çizelge 6.9'da curufun EDS analizi yer almaktadır. Elde edilen kimyasal bileşimden yola çıkılarak curuf bileşiminin bazikliği hesaplanmıştır. Kalsiyumun curufta CaO ve silisyumun da SiO_2 yapısında olması gerektiği kabul edilerek yapılan hesaplama sonucunda curuf bileşiminde %44,49 oranında CaO ve %28,16 SiO_2 olduğu tespit edilmiştir. Bu oranlar 1 baziklik oranını (CaO/SiO_2) sağlamamaktadır. Bu durum metalik yapının EDS analizi sonucunda

yüksek Si oranına sahip olması ile de örtüşmektedir. Yapılan ergitme işlemi sırasında curufun köpürmesinden dolayı istenen ortam sağlanamamıştır ve Si curufa istenen seviyede geçirilememiştir.



Şekil 6.19: Ergitme sonucu metalin bir bölgesinde yapışıp kalan curuf kalıntısının SEM görüntüsü.

Çizelge 6.9: Şekil 6.19’de SEM görüntüsü verilen bölgenin EDS analizi.

Element	Ca	Si	O	F	Al	C	S
% ağı.	31,78	13,14	35,75	9,98	4,35	4,15	0,84

7. GENEL SONUÇLAR

Birinci grup deneylerde manganez ve demir oksitlerin katı hal karbotermik koşulları incelenmiştir. İkinci grup deneylerde baca tozu bileşimindeki demir oksitin indirgenebilirliği ve karbonun indirgen olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Üçüncü grup deneylerde ise ilk iki gruptaki deneylerde katı hal karbotermik redüksiyon işlemleri yapılan metal oksitlerin curuflaştırıcı ergitme işlemleri gerçekleştirilmiştir ve elde edilen FeMn alaşımının analizleri yapılmıştır.

1. Yapılan katı hal karbotermik redüksiyon işlemlerinde manganez ve demir oksitlerin redüksiyon oranı artan sıcaklıkla birlikte artmıştır ve 1300 °C’de ergimenin etkisiyle de birlikte en yüksek oranına ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta yapılan deneyde redüksiyon oranı %81,57 olarak hesaplanmıştır. Fakat gerçekleşen ergime nedeniyle tozların bazı bölümleri kayıktan alınamadığı için bu sıcaklık, katı hal redüksiyon için optimum sıcaklık olarak kabul edilmemiştir ve deney süresi tayini için 1250 °C’de farklı sürelerde deneyler devam ettirilmeye karar verilmiştir.
2. 1250 °C’de 2 saat deney süresinde yapılan deneyde redüksiyon oranı %70,08 olmakla birlikte kısmi ergimeler gerçekleştiği için deney süresi tayini 1200 °C’de farklı sürelerde deneyler yapılarak belirlenmiştir.
3. Deney süresinin redüksiyon oranına etkisini incelemek için 1200 °C’de, %150 stokiyometrik karbon oranında 1, 2, 3 ve 4 saat sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. 1 saat deney süresinde %56,08 olan redüksiyon oranı, 4 saatlik deney süresinde %62,45’e çıkmıştır. Deney süresinin artmasıyla çok az denebilecek bir değişim meydana geldiğinden dolayı deney süresinin, redüksiyon oranına önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür ve 2 saatlik deney süresi, mevcut metal oksitlerin katı hal redüksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterli bir süre olarak kabul edilmiştir.
4. Sıcaklığın ve deney süresinin redüksiyon oranına etkileri incelendikten sonra, optimum deney koşulları olarak belirlenen 1200 °C’de 2 saat deney süresinde %100, %150 ve %200 olmak üzere farklı stokiyometrik karbon oranları kullanılarak karbon miktarının redüksiyon oranına etkisi incelemek için deneyler gerçekleştirilmiştir.

%100 stokiyometrik karbon oranında %52,04 olan redüksiyon oranı, karbon miktarının artması ile artmakta ve %200 stokiyometrik karbon oranında %60,97'e ulaşmaktadır. Karbon miktarının artışı ile en yüksek redüksiyon oranına ulaşılan %200 stokiyometrik karbon oranını optimum koşul olarak kabul edilmiştir.

5. Redüksiyon hesapları yapılan tozlara X ışını kırınımı analizleri gerçekleştirilmiş ve metal oksitlerin katı hal redüksiyon şartları 1200 °C deney sıcaklığı, 2 saat deney süresi ve %200 stokiyometrik karbon miktarı olarak belirlenmiştir.

6. X ışını kırınımı analizleri sonucunda redüksiyon sonrası mangan oksit bileşiklerinin indirgenerek MnO, α -Mn, Mn_7C_3 ve $Mn_{23}C_6$ yapılarının oluştuğu tespit edilmiştir.

7. Birinci aşamada metal oksitlerin katı hal redüksiyon şartları olarak belirlenen 1200 °C deney sıcaklığı, 2 saat deney süresi ve %200 stokiyometrik karbon miktarı koşullarda sisteme baca tozu dahil edilerek mangan cevheri ve kok ile birlikte redüksiyon işlemleri devam ettirilmiştir. Birinci aşamada bu koşullarda yapılan deneyde elde edilen %60,97'lik redüksiyon oranı, sisteme baca tozu ilave edilmesiyle birlikte %67,10-68,35'lik redüksiyon oranlarına yükselmiştir.

8. Ergime sırasında curufun köpürdüğü gözlenmiştir. Bu işlemde metalleşmenin ve metal-curuf ayrışmasının tam olarak gerçekleşmediği gözlenmiştir. Fakat uygun ergitme fırınları kullanılarak ergitme işlemlerinin gerçekleşebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu işlemde metalik verimin yaklaşık %74 olduğu ve Mn veriminin ise %78-83 arasında olduğu belirlenmiştir.

9. Metalik parçalara yapılan mikro yapı analizleri sonucunda yapıda iki farklı faz olduğu tespit edilmiştir. Yapılan mikro sertlik ölçümleri sonucunda bu fazlardan birinin sertliği ortalama olarak 1000 HV iken diğerinin sertliği ortalama 790 HV olarak ölçülmüştür. Bu derecede yüksek sertlikte fazların olması yapının büyük oranda Mn_7C_3 ve Fe_3C karbür yapılarından oluştuğunu göstermektedir.

10. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, yüksek fırın baca tozu bileşimindeki demirin kazanılabileceğinin ve karbonun da indirgen olarak kullanılabileceğinin sonucuna ulaşılmıştır. Bu doğrultuda yüksek fırın baca tozlarının ferromangan üretiminde belirli koşullarda değerlendirilebileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **World Steel Association**, (2015). Annual crude steel production per country and region 1980-2014.
- [2] **Birleşik Metal İşçileri Sendikası**, (2003). Demir-Çelik sektörü, Birleşik Metal-İş yayınları, no:2/2003, İstanbul.
- [3] **Baidin, O. P., Rostozsky, V. I, Esozobor, D. E.** (1992). Organization of wasteless technology in blast furnace operations, *Journal of Environmental Control and Rational Utilization of Natural Resources*, Donetsk, vol. 1517, No 2, 32-36.
- [4] **Avrupa Birliği Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol**, (2001). Demir ve çelik üretiminde en iyi teknolojiler referans dökümanı, (Demir Çelik Üreticileri Derneği, 2007 Çev.), Ankara.
- [5] **Nayak, N. P.** (2008). *Characterization and utilization of solid wastes generated from Bhilai Steel Plant* (Doktora tezi). Department of Mining Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, India.
- [6] **El-Hussing, N. A., Shalabi, M. E. H.** (2010). Effect of recycling blast furnace flue dust as pellets on the sintering performance, *Science of Sintering*, 42, 269-281.
- [7] **Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., Biswal, S. K., Mohapatra, B. K., Misra, V. N.** (2002). Effective utilization of blast furnace flue dust of integrated steel plants, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol. 2, No. 2, 1303-0868, 61-68.
- [8] **Gasik M.** (2013). *Handbook of Ferroalloys Theory and Technology*, Elsevier, USA.
- [9] **Bhardwaj, B. P.** (2008). *The Complete Book on Ferroalloys*, Nıır Project Consultancy Services, India.
- [10] **Corathers, L. A.** (2015). Mineral commodity summaries 2015- Manganese, U.S. Department of Interior, U.S., Geological Survey.
- [11] **Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı**, (2001). Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Metal madenler alt komisyonu diğer metal madenler çalışma grubu raporu-Manganez, Ankara.
- [12] **Uzkut, İ.** (1971). Türkiye manganez madenciliği ekonomisi ve geleceği, Clausthal Teknik Üniversitesi, Almanya.
- [13] **Gültekin, A. H.** (1997). Manganez yataklarının köken tespitinde minerolojik ve kimyasal veriler, İstanbul Teknik Üniversitesi, *Jeoloji Mühendisliği*, Sayı 50, İstanbul.

- [14] **Arı, M. E.** (1996). *Tavas manganez cevherlerinden laboratuvar tipi ark fırınında ferromanganez / ferrosilikomanganez üretim koşullarının belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] **Elyutin, V. P., Pablov, Y. A., Levin, B. E., Alekseev, F. M.** (1968). Elektrometalurji, (Tulgar, H. E., Çev.) s. 104-175, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- [16] **Odabaş, M., Çay, Y., Kılınç, E.** (2014). *Yüksek fırınlarda enerji verimliliği analizi: Kardemir A.Ş. örneği*, ISITES2014, Karabük, Türkiye.
- [17] **Akıl, C.**, (2007). *Optimization of conditions to produce manganese and iron carbides from Denizli-Tavas manganese ore by solid state reduction* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [18] **Rossemeyr, L.** (1970). Manganese alloy production in a large submerged arc furnace, *Elektric Furnace Proceedings*, 28, 121-123.
- [19] **Goel, R. P.** (1994). Thermodynamic considerations in the production of bulk ferro alloys (Fe-Mn, Fe-Cr and Fe-Si), *In: 4th Refresher Course on Ferro Alloys*, Jamedepur.
- [20] **Olsen, S. E., Olsen, S., Tangstad, M., Lindstad, T.** (2007). *Production of Manganese Ferroalloys*, Tapir Academic Press.
- [21] **Wang, M., Sundman, B.** (1992). Thermodynamic assestment of the Mn-O system, *Metallurgical Transactions*, Vol. 23B, 821-831.
- [22] **Dressel, W.M., Kenworthy, H.** (1961). Thermal behavior of manganese minerals in controlled atmospheres, *U.S.B.M., Rep.*, no 576.
- [23] **Gaskell, D. R.** (1940). *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Scripya Publishing Company, Washington, D. C.
- [24] **Karapetyants, M. K.** (1974). *Examples and Problems in Chemical Thermodynamics*, MIR Publishers, (Leib, G., 1976, Trasnlated), Moscow.
- [25] **Samsonov, G. V.** (1973). *The Oxide Handbook*, (Turton, C. N., Turton, T. I., Translated), IFI/PLENUM, USA.
- [26] **Aytekin, V.** (1989). *Metalurji Termodinamiği*, İTÜ Metalurji Fakültesi Ofset Baskı Atelyesi, İstanbul.
- [27] **Dikeç, F., Aydın, S.** (1991). *Çözümlü Metalurji Termodinamiği Problemleri*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [28] **Grimsley, W. D., See, J. B., King, P. P.** (1977). The mechanism and rate of reduction of Mamatwan manganese ore fines by carbon, *J. South African Inst. Of Min. And Metallurgy*, 51-62.
- [29] **Çardaklı, İ. S.** (2010). *Production of high carbon ferromanganese from a manganese ore located in Erzincan* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [30] **İmer, S. T.** (1997). *Smelting of high carbon ferromanganese from Denizli-Tavas manganese ore* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

- [31] **Emeksiz, F.** (1991). *Smelting of high carbon ferromanganese from Denizli-Tavas manganese ore* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [32] **Keskinkılıç, E.** (2001). *Smelting of silicomanganese from Denizli-Tavas manganese ore* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [33] **Kalfaoğlu F.** (1997). *Solid state carbothermic reduction of Denizli-Tavas manganese ore* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [34] **Kononov, R., Ostrovski, O., Ganguly, S.** (2007). Carbothermal solid state reduction of manganese ores, *Innovations in Ferro Alloy Industry*.
- [35] **Çil, G., Yıldız, K.** (2014). Carbothermal reduction of calcined and mechanically activated manganese carbonate ore, *The Online Journal of Science and Technology*, Vol 4, No 3.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : İbrahim Özdemir
Doğum Tarihi ve Yeri : 22.12.1990- Sivas
E-posta : ozdemir.ibrahim@hotmail.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Yavuz, P., Yeşilçubuk, A., Kaya, O., Gülbahar, E., Özbay, S.S., Özdemir, İ., Ürgen, M., 2014: Improving Tribological Behaviour of Al-Si Alloy/Cast Iron Tribo-Pairs, 2. *Yüzey İşlemleri Sempozyumu*, 25-27 Haziran, İstanbul, Türkiye.