

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PIROLUZİT CEVHERİNİN
 $MnSO_4$ 'A DÖNÜŞTÜRÜLMESİNİN İNCELENMESİ

Ahmet YARTAŞI

1589/119

Yönetici: Prof.Dr. M.Muhtar KOCAKERİM

Yüksek Lisans Tezi

Ö Z E T

Bu çalışmada, Erzurum-Oltu bölgesinden alınan Piroluzit cevheri sülfürik asit çözeltileri ile liç edilerek Mangan Sülfat'a dönüştürülmüş, çözünmenin kinetik ve mekanizması incelenmiştir.

Denemelerde, tane boyutu, sülfürik asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametre olarak seçilmiştir.

Sülfürik asit çözeltilerinde, piroluzitin çözünme hızı, asit konsantrasyonu, sıcaklığın artmasıyla ve katı/sıvı oranı, tane boyutunun küçülmesiyle artmıştır. Karıştırma hızının ise çözünürlüğü etkilemediği görülmüştür.

Bu çözünürlük değerlerinden çıkılarak, reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuş, Aktivasyon enerjisi $7,932 \text{ Kkal mol}^{-1}$ ve Arrhenius sabiti $14,0 \text{ cm. dak}^{-1}$ 'dir.

SUMMARY

In this work, the pyrolusite ore obtained from Oltu-Erzurum was converted to MnSO_4 by treating aqueous H_2SO_4 solutions, the kinetics and mechanism of the dissolution were studied.

In experiments, particle size, the concentration of H_2SO_4 solution, solid-to-liquid ratio, stirring speed and temperature were chosen as parameters. Dissolution rate of pyrolusite in H_2SO_4 solution increased with increasing acid concentration and temperature, and with decreasing particle size and solid-to-liquid ratio. It was found, that the stirring speed has not a significant effect on reaction rate.

The dissolution rate is determined to be controlled by surfacial chemical reactions on the solid particles. The Activation energy and Arrhenius constant of dissolution is found out to be $7,932 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $14,0 \text{ cm.min}^{-1}$, respectively.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez yöneticim Sayın Prof.Dr. M.Muhtar KOCAKERİM'e şükran borçluyum.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında değerli yardımlarından dolayı, Doç.Dr. Sabri ÇOLAK'a, Yrd.Doç.Dr.Mahir ALKAN'a, Arş.Gör.Ahmet EKMEKYAPAR'a ve tezin hazırlanmasında emeği geçen tüm arkadaşlara teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos 1989

Ahmet YARTAŞI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	1
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR VE SİMGELER	vi
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	12
2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.	12
2.2. Sülfürik Asidin Genel Özellikleri	13
2.3. Denemelerin Yapıldığı Düzenek	14
2.4. Denemelerde Kullanılan Parametreler	15
2.5. Denemelerin Yapılışı	15
2.6. Denemelerden Sonra Elde Edilen Çözeltilerin Analizi	15
2.7. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	16
2.7.1. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması.	16
2.7.2. İndikatör Çözeltisinin Hazırlanması	17
2.7.3. Tampon Çözelti Hazırlanması	17
3. DENEL KISIM	18
3.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi	18
3.2. Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi.	20
3.3. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi	22
3.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi	24
3.5. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi	26
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	29
4.1. İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi.	29
4.1.1. Tane Boyutunun Etkisi	29
4.1.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi	29

	<u>Sayfa</u>
4.1.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi	30
4.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi	30
4.1.5. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	30
4.2. Çözünme Reaksiyonları	31
4.3. Çözünme Kinetiği.	32
4.4. Sonuç	37
KAYNAKLAR	38

KISALTMALAR VE SİMGELELER

- t : Zaman (dak)
- X_B : Katı parçacığın dönüşme kesri
- ρ_B : Katının ortalama yoğunluğu 4,76 (g. cm⁻³)
- R : Tanecik yarıçapı (cm)
- b : 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı
- C_A : Akışkanın konsantrasyonu (mol cm⁻³)
- M_B : Katının molekül ağırlığı (g. mol⁻¹)
- k_g : Akışkan ve tanecik arasındaki kütle transfer katsayısı
- k_s : Yüzey reaksiyonu hız sabiti (cm. dak⁻¹)
- De : Difüzyon katsayısı (m². dak⁻¹)
- E : Aktiflenme enerjisi (kkal mol⁻¹)
- A : Arrhenius sabiti (cm. dak⁻¹)

1. GİRİŞ

Mangan doğada az bulunan bir elementtir. Yerkabuğunun yaklaşık % 0.08' ini oluşturur. Mangan cevherleri genellikle yeryüzeyine yakın yerlerde bulunup, farklı boyut ve tenördeki yataklarda düzensiz kütleler biçiminde teşekkül ederler (1, 2).

Mangan minerolojisi çok karışık olup, yüzden fazla mangan minerali vardır. En önemli mangan mineralleri Piroluzit (MnO_2) ve Psilomelan ($4MnO_2 (Mn, Ba, K) O \cdot nH_2O$)'dır.

Bunlar az çok saf mangan oksitleridir. Önemli mangan cevherlerinin özellikleri aşağıda kısaca verilmiştir (3-5).

PIROLUZİT (MnO_2) : Bu cevher genellikle başka mangan minerallerinin değişiminden oluşur. Doğada gevşek ve sert olarak rastlanabilen bu mineralin rengi açık gri, çizgisi siyah, sertliği 2-6 ve özgül ağırlığı 4.8' dir. Tetragonal sistemde kristallenir.

Piroluzit cevheri, hidroklorik asit ile muamele edildiği zaman klor çıkar. Piroluzit cevheri, % 63.2 Mn, % 36.8 O ve çok az miktarda su içerir.

PSILOMELAN : $4MnO_2 (Mn, Ba, K) O \cdot nH_2O$ genel formülü ile gösterilen cevher, değişik bileşimlerde % 45-60 mangan ihtiva eden bir oksittir. Genellikle piroluzit ile bulunan bu cevherin rengi mavimsi siyah, çizgisi siyah-siyahımsı kahverengidir. Sertliği en çok 5.5 olabilir. Özgül ağırlığı 4.2'dir. Genellikle yumrulu stalaktit ve kabuk şekillerinde bulunur.

MANGANİT : ($MnO (OH)$) formülü ile gösterilen cevher, rombik sistemde kristalleşir. Rengi siyahımsı, çizgisi kahverengi olup, sertliği 4, özgül ağırlığı 4.3'tür. Kolay kırılabilen yarı cilalı olup, genellikle üzeri değişir ve piroluzit oluşur. Bileşiminde % 62.5 Mn vardır. Üfleçte erimez, $200^{\circ}C$ 'de suyu uçar. Saf halde ender rastlanabilen cevher, genellikle piroluzite dönüşmüş olarak bulunur.

HAUSMENİT : Mn_3O_4 formülü ile gösterilir. Buna, Mangan-2- Manganitte denilebilir. Tetragonal sisteme sahip olup, rengi kahverengi nüanslı demir siyahı, çizgisi kahverengidir. Sertliği 5.5, özgül ağırlığı 4.7'dir. Kristallori piramit şeklindedir.

POLİONİT : Tetragonal sistemde kristalleşir. Rengi gri, çizgisi siyah olup, sertliği 7 ve özgül ağırlığı 5'dir. Kristalleri çok ender ve ufaktır.

Hemen, hemen bütün mangan cevherleri bir miktar demir içerir. Mangan oranı azaldıkça demir oranı artar. Mangan cevherleri, çeşitli ülkelerde demir ve mangan miktarlarına göre sınıflandırılmış iseler de en çok uygulanan sınıflandırma şu şekildedir (3).

- 1) Mangan cevheri : % 35 Mn ve daha fazla Mn,
- 2) Demirli Mangan Cevherleri : % 10-15 Mn,
- 3) Mangan'lı Demir Cevherleri : % 5-10 Mn içerir.

Mangan cevherlerini kullanım alanlarına göre şu şekilde sınıflandırmak mümkündür:

- 1- Metallurjik Cevherleri : % 46 mangan içeren bu cevher ferromangan üretiminde kullanılır.
- 2- Kimyasal veya batarya dereceli cevher : Bu cevher % 82-87 mangan içerir. Bu cevherin içinde O_2 oranı fazla olmalı (MnO_2 kadar faydalıdır). SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe düşük olmalıdır. Kimyasal cevherin özel olarak saflaştırılmış çeşidi batarya endüstrisinde kullanılır.
- 3- Cam endüstrisinde kullanılacak olan cevherler mümkün olduğu kadar demirsiz olmalıdır. Cevher % 84 MnO_2 kapsamalıdır. Fakat bazı amaçlar için cevherin % 72 MnO_2 oranı da kabul edilebilir.

Bugün dünyanın en büyük mangan üreticisi S.S.C.B. olup Ukrayna'daki (Nikopol) ve Kafkasyadaki önemli yataklardan, dünya üretiminin yarısını teşkil eden 13 milyon ton/yıl civarında mangan üretirler. Söz konusu cevherler % 28-35 Mangan ihtiva ederler. Flotasyon işlemleri sonucunda bu mangan miktarı % 50'ye yükselir.

Diğer önemli mangan yatakları ise Hindistan'ın merkez bölgesinde, Güney Afrika'da, Brezilya'da ve Fas'ta işletilmektedir (2).

Mangan cevheri rezervi 1.83 milyar ton, bunun dışındaki rezerv, yani muhtemel-mümkün rezerv ise 1.44 milyar tondur.

Türkiye'nin rezerv durumu ise, Devlet Planlama Teşkilatı'nın 1978 yılında, özel ihtisas komisyonu raporuna göre, 179.000 tonu görünür, 4.620.000 tonu muhtemel ve 485.000 tonu mümkün olmak üzere toplam olarak 5.284.000 tonu bilinen mangan rezervi vardır.

M.T.A. Enstitüsü tarafından 1979 yılı içinde yapılan çalışmalar sonucunda hesaplanan görünür rezerv 313.000 tona yükselmiştir (3).

Piroluzit en çok çelik üretiminde çeliğin özelliklerini iyileştirmede kullanılır. Bu amaçla kullanılan madde ferromangan adı verilen alaşımdır (1).

% 80'e kadar mangan içeren ferromangan, piroluzit, demiroksit ve kömür karışımının yüksek fırında indirgenmesiyle elde edilir. Mangan kayıpları bir elektrik fırını kullanılarak önemli derecede azaltılabilir. Elektrik fırınlarında yürütülen saflaştırma işleminin diğer bir avantajı da düşük karbonlu bir ürünün elde edilebilmesidir (1,2).

Yüksek oranda bulunan mangan, çeliğe özel bir sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık verir (1).

Çelikteki çok az miktardaki mangan, çelikteki oksijen ve kükürtle reaksiyona girip, onları MnO_2 ve MnS şeklinde uzaklaştırır (6).

MnO_2 'in diğer kullanım alanları da kısaca şu şekildedir. Bakır, çinko, alüminyum, kurşun ve kalayın çeşitli alaşımlarında kullanılır. Oksijen,

brom ve klorun eldesinde oksitleyici olarak, Potasyumpermanganat şeklinde dezenfektan olarak, boyalar içinde kurutucu olarak, camın rengini açıcı olarak, cam, çömlek ve tuğla yapımında da renklendirici olarak kullanılır (5).

Bundan başka, MnO_2 bol miktarda kuru pil yapımında da kullanılmaktadır.

Piroluzit cevherinin sülfürik asit çözeltilisinde çözündürülmesi bir liçing olayıdır. Liçing işleminde arzu edilen şey cevherdeki metalin, çözücüde çözünebilir hale gelmesi ve bu arada safsızlıkların çözünmemesidir. Liçing işleminde kullanılan çözeltiler; asitler ve bazlar olmakla beraber, en çok sülfürik asit ve bazı tuzlar kullanılmaktadır. Sülfürik asitin tercih edilmesindeki sebepler şöyle sıralanabilir (7).

- a) Çözme özelliğinin uygun oluşu,
- b) Her yerde, her zaman temin edilebilmesi,
- c) Fiyatının ucuz olması.

Liçing reaktiflerinin seçimi birçok etkene bağlıdır (8).

1. Liçing işlemine tabi tutulacak malzemenin kimyasal ve fiziksel karakteri,
2. Reaktifin maliyeti,
3. Reaktifin korozyon yapabilme özelliği ve dolayısıyla konstrüksiyon malzemesinin maliyeti,
4. İstenen elemente karşı reaktifin seçici olma özelliği,
5. Geri kazanabilme özelliği.

Liçing işlemlerinde kullanılan reaktiflerden birkaçını şu şekilde verebiliriz (8).

Su : Kalsine edilmiş ürünlerin liçinginde kullanılır.

Asitler : Okside olmuş cevherler, sulandırılmış H_2SO_4 'de kolaylıkla çözümlenirler.

Bazlar : Amonyak çözeltileri çözünen amin oluşturan metallerin, cevherlerden direkt olarak elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Cevherlerin liçinginde kullanılan değişik liçing metodları şunlardır (7).

- a) Yerinde Liç : Maden sahalarında, cevheri hiç bir taşıma, yığma gibi bir işleme tabi tutmaksızın yapılan liç işlemi olup, reaksiyonların ilerleyebilmesi için çok uzun zamana ihtiyaç vardır. Uzun zaman ve verimin düşük olmasından dolayı geçerliliğini yitirmiş bir yöntemdir.
- b) Yığın halinde Liç : Maden sahalarında belirli boyutlardaki cevher yığınlar haline getirilip, asitli çözeltilerle yapılan liç işlemidir. İşlem süresi birkaç seneyi bulmaktadır. Ekseriya cevher parçaları 150 mm'nin altına kırılmak suretiyle kullanılmaktadır.
- c) Tank veya Havuzda Liç : 25^M - 5 mm. boyutlar arasında kırılmış cevher tanklarda 20-40 saatlik bir zaman süresinde liç edilebilmektedir. Bu işlemde çözelti tanktaki cevher üzerine püskürtmek suretiyle verilmektedir.
- d) Hareketli Liç : Bu liç işlemi, özel liç tanklarında (Pachuca) kesikli veya sürekli olarak yapılabilir. Bilhassa ince cevherler için, zaman süresinin kısa ve veriminin yüksek olması bakımından tercih edilmektedir.

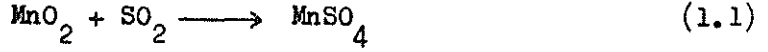
Bu tiplerden başka, basınç altında, liçing işlemi vardır. Bu işlem sadece sülfürlü bakır cevherlerine uygulanır (8).

Mangan cevherlerinin liçingi ile ilgili birkaç temel proses aşağıda verilmiştir (9).

- a) Amonyum Sülfat ile Liçing : Mangan içeren demir cevherleri için geliştirilmiştir. Cevher önce indirgeyici bir kavurmaya tabi tutulur ve sonra amonyum sülfat çözeltisi ile liç edilir. Bunun sonucunda mangan sülfat ve amonyak oluşur. Çözeltideki mangan, çözeltiden hava oksidasyonu ile MnO(OH) halinde çöktürülür.
- b) Sülfat Asidi ve Kükürt Dioksit ile Liçing : Bu metod, mangan-2-oksidin sülfat asidinde çözünmesine dayanır. Mangandioksit ve yüksek oksitler, önce indirgen ortamda kavrulur ve mangan-2-okside dönüştürülür.

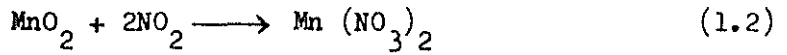
lürler. Bu indirgen kavurma, kok, petrol veya petrol gazları ile yapılır. Manganın iki değerlikten daha yüksek olduğu mangan oksitleri, kükürt dioksit ile liç edilerek, mangansülfat elde edilir. Mangan sülfat konsantre ve kalsine edilerek metalurjiye elverişli zenginlikte bir ürün elde edilir.

Sülfat asidi ile liç, elektrolitik mangan elde edilmesinde değişik şekilde kullanılır. Mangan dioksit, kükürt dioksit ile gayet kolay reaksiyon verir.



Karbonat içeren mangan cevherlerinin kükürt dioksit ile liçinginde, kükürt dioksidin sülfata yükseltgenmesi için gerekli oksijen, yani hava, gaza ilave edilir. Teşekkül eden mangan sülfat çözeltisi buharlaştırılır ve kalsine edilir.

- c) Azot dioksit veya Nitrat Asidi ile Liçing : Bu metotta bir indirgen kavurma yoktur. Çünkü mangan dioksit, azot oksitle reaksiyon vererek mangan-2-nitrat oluşur. Oluşan mangan-2-nitrat çözeltisi buharlaştırılıp



kalsine edilerek nitrat bozundurulur ve teşekkül eden azot oksitler, tekrar kullanılır. Aynı şekilde liçing için, nitrat asidi de kullanılabilir.

Akışkan-Katı Katalitik Olmayan Reaksiyonlar :

Bir reaktör tasarımı yapılırken, reaksiyon kinetiği iyi bilinmelidir. Reaksiyon hızı, reaktörün kapasitesini ve verimliliğini belirler. Reaksiyon hızını ve dolayısıyla proses hızını etkileyen faktörler hakkında elde edilebilecek bilgiler yardımıyla prosesin kontrolü mümkün olur (10).

Bir reaksiyonun hızı veya başka bir ifadeyle bir türün başka bir türe dönüşme hızı ve bu dönüşmenin mekanizması kimyasal kinetiğin konusudur. Kimyasal kinetik, reaksiyonu etkileyen faktörleri araştırır, reaksiyonun hızını ölçer ve bulunan değerleri izah eder.

Kimyasal kinetikte, reaksiyonlar, içinde oluştukları fazın tipine ve sayısına göre iki kısma ayrılır.

1. Homojen Reaksiyonlar : Katı reaktantın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğe kolaylıkla nüfuz edebildiği hallerde, akışkan ve katı arasındaki reaksiyonun katı faz içinde homojen şekilde meydana geldiği ve homojen reaksiyonun hızı kontrol ettiği düşünülebilir. Böyle reaksiyonların hızı, homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile ifade edilir (11,12).

2. Heterojen Reaksiyonlar : Burada; reaksiyonun meydana gelmesi için en azından iki faz gereklidir. Heterojen reaksiyonlarda katalitik olan ve katalitik olmayan reaksiyonlar olarak incelenir. Katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar katı-akışkan (gaz veya sıvı), sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-katı sistemleri şeklinde olabilirler (10,13). Katı-akışkan katalitik olmayan reaksiyon sistemleri endüstride çok önemli olup; kimya ve metalurji sanayilerinde yaygın olarak kullanılır. Demir oksitinin indirgenmesi, demirin su buharı ile oksidasyonu, cevherlerin kavrulması ve eritilmesi, katı yakıtların yanması, kömürün gazlaştırılması gibi örnekler verilebilir.

Bir heterojen reaksiyonun hızını etkileyen faktörleri şu şekilde yazabiliriz (13).

1. Kütle transfer faktörleri veya akışkan fazın difüzyon karakteristik-

- leri,
2. Fazların temas şekilleri,
 3. Kütlesel hız, türbülans derecesi gibi akışkan dinamiği ile ilgili faktörler,
 4. Fazlar arasındaki arayüzey alanı,
 5. Reaksiyon kabının geometrisi,
 6. Aktivasyon enerjisi, reaktant konsantrasyonları gibi kimyasal kinetik faktörleri,
 7. Sıcaklık ve basınç.

Akışkan-katı sistemlere ait reaksiyonlarda meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz (10).

1. Akışkanın, taneciğin etrafını saran filminden geçerek katı yüzeyine difüzyonu,
2. Akışkanın, reaksiyon esnasında tanecik yüzeyinde meydana gelen kül veya ürün tabakasından katı reaktant yüzeyine difüzyonu,
3. Bu reaksiyon yüzeyinde, akışkan ile katı arasındaki reaksiyon,
4. Akışkan ürünlerin külden geçerek katı yüzeyine difüzyonu,
5. Akışkan ürünlerin, akışkan filminden geçerek akışkan reaktant içine difüzyonu.

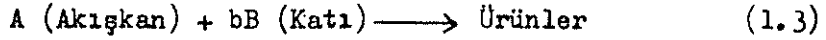
Bu basamakların reaksiyona karşı dirençleri genellikle birbirinden farklı olur. Bu gibi durumlarda, direnci en yüksek basamağın, diğer bir deyimle en yavaş basamağın, hızı kontrol eden basamak olduğu kabul edilir. Çoğu zaman 4. ve 5. basamaklar reaksiyona karşı gösterilen dirence katkıda bulunmazlar ve bu nedenle de hesaplamalarda ihmal edilirler.

Bu durumda katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonları üç tipte olabilir.

Eğer reaksiyon en yavaş basamak 1. basamak ise, bu reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü, 2. basamak ise, kül (veya ürün) filminden difüzyon kontrollü, 3. basamak ise kimyasal reaksiyon kontrollü o-

olarak tanımlanır.

Reaksiyon sırasında taneciklerin boyutu aynı kalabilir ve küçülebilir. Taneciklerin boyutu aynı kaldığı takdirde tanecik etrafında bir reaksiyon ürünü tabakası oluşur. Bu halde, reaksiyon hızı yukarıda sayılan üç dirençten biri veya daha fazlası ile kontrol edilebilir. Eğer tanecik küçülüyor ve kül tabakası oluşmuyor ise reaksiyon hızı üzerinde kül difüzyon etkisi söz konusu olmaz. Bu halde, hız diğer dirençlerin biri veya ikisiyle kontrol edilebilir. Genel olarak, gerek boyutu sabit kalan tanecikler için, gerekse küçülen tanecikler için reaksiyonun hızının sadece bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir ve diğerleri ihmal edilir. Her bir direnç gözönüne alınarak,



şeklindeki bir reaksiyon hızı kontrol etmesi halinde türetilen integrale hız denklemleri Tablo 1.1'de verilmiştir (10).

Tablo 1.1. Sabit Boyutlu Tanecik Modeli İçin Hız İfadeleri

Durum	Kontrol Eden Basamak	Hız Denklemi
Sabit Boyutlu Parçacıklar	Akışkan filmi	$t/t^* = X_B$ (1.4)
	içinden difüzyon	$t^* = \rho_B R/3 b k_g C_A M_B$ (1.5)
	Kül filminden	$t/t^* = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ (1.6)
	difüzyon	$t^* = \rho_B R^2/6 b D_e C_A M_B$ (1.7)
	Kimyasal reaksiyon	$t/t^* = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ (1.8)
		$t^* = \rho_B R/b k_s C_A M_B$ (1.9)

Piroluzit cevherinin gerek asitli ortamda, gerekse başka değişik ortamlarda, $MnSO_4$ üretimi ve çözünürlüğünün kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmalardan aşağıda birkaçı verilmiştir.

Bir katı ile hareketli bir sıvının kimyasal etkileşmesi sırasında kütle transferi incelenmiştir. Bu inceleme sonunda, katı, sıvı ve gaz fazı içeren bir heterojen sistemde difüzyon kinetiği için, deneysel verilerden, bir ampirik eşitlik türetilmiştir. Sistem kalsiyum karbonat, magnezyum ve manganın, sulu hidroklorik asit çözeltilerindeki reaksiyonu içermektedir (14).

Diğer bir çalışmada, H_2SO_4 ile piroluzit cevherinin liçingini etkileyen faktörler incelenmiştir. % 88.9 MnO_2 içeren cevher HCl ve H_2SO_4 ile liç edilmiş, 1M H_2SO_4 ile liçingin en iyi sonucu verdiği bulunmuştur. İki saat ve $70^\circ C$ 'de yapılan liçingde elde edilen mangan yüzdesi % 93.8'dir (15-17).

İndirgenmemiş mangan cevherlerinin liçingi de incelenmiştir. Bu incelemede, indirgenmemiş mangan cevherlerinin, sülfürik asit içinde çok az liçing edilme kabiliyeti gösterdiği görülmüştür. % 34,1 Mn içeren cevheri 2 saat, $1000^\circ C$ 'de grafit ile indirgendikten sonra, $115-155^\circ C$ 'de 15 dakika, 10 psi basınçta, bir otoklavda liç edildiğinde, Mn kazanımı % 98 olmuştur (18).

Mangan cevherlerinin SO_2 ile liç edilmesi konusu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (19-23).

Zn tozları mevcudiyetinde, piroluzitin (% 80-100 meş) % 25'lik H_2SO_4 içinde çözünürlleştirilmesi kinetiği incelenmiştir (24). Diğer bir çalışmada, konsantre sfalerit ve piroluzitin sülfürik asit içinde, aynı anda liçingi araştırılmıştır (25).

Değişik bir çalışma olarak, HCl ile Mangan nodüllerinin kinetiği incelenmiştir (26,27).

Piroluzitin, SO_2 ile indirgenmesi için akışkan-yatak sistemi uygulandığı bir incelemede MnO_2 ile SO_2 arasındaki heterojen katı-gaz reaksiyonu

akışkan-yatak sisteminde, $MnSO_4$ üretimi amacıyla araştırılmıştır (28).

Başka değişik bir çalışma olarak, sulu SO_2 çözeltileri içinde MnO_2 'in çözünme hızları, gerek H_2SO_4 'li ortamda ve gerekse H_2SO_4 'siz ortamda, dolgulu kolon kullanarak ve oksijenin bulunduğu ortamda incelenmiştir (29).

Bu çalışmada piroluzitin H_2SO_4 ile reaksiyonu incelenmiş; reaksiyon hızına, tane boyutu, H_2SO_4 asidi konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Araştırmada kullanılan piroluzit cevheri, Erzurum'un Oltu yöresinden temin edilmiştir. Cevher laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırıldıktan sonra, Retsch Mühle marka laboratuvar tipi bir öğütücü ile öğütülmüştür. Sonra ASTM tip elekler ile -18+40, -40+60, -60+80 ve -80+100 meş'lik fraksiyonlara ayrılmıştır.

Piroluzit cevherinin analizinde standart gravimetrik ve volumetrik yöntemler kullanılmış; demir ve magnezyumun kantitatif tayini SHİMAZU marka atomik absorpsiyon cihazı ile de yapılmıştır.

Analiz sonucunda, kullanılan cevherin Tablo 2.1.'deki gibi bileşime sahip olduğu bulunmuştur.

Tablo 2.1. Çalışmada Kullanılan Piroluzit Cevherinin Kimyasal Bileşimi

<u>Bileşen</u>	<u>%</u>
MnO ₂	89,91
SiO ₂	8,60
Fe ₂ O ₃	0,11
MgO	0,03
Kızdırma Kaybı	1,35
<u>Toplam</u>	<u>100,00</u>

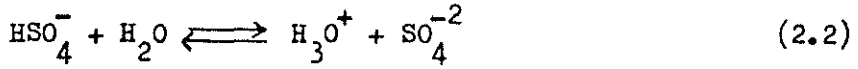
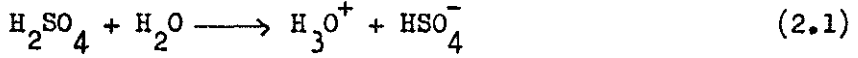
Tablo 2.1.'deki sonuçlardan, kullanılan cevherin büyük bir kısmının MnO₂'den oluştuğunu göstermektedir.

Yapılan tüm denemelerde kullanılan sülfürik asit ve diğer kimyasal maddeler Merck yapımı yüksek saflıkta maddelerdir.

2.2. Sülfürük Asidin Genel Özellikleri

Sülfürük asidin formülü H_2SO_4 olup, bir mol SO_3 ve bir mol H_2O 'nun birleşmesinden oluşur. Kuvvetli bir asit olan sülfürük asit, suda çok çözüdür.

Sülfürük asit ile suyun çözünme reaksiyon mekanizması şu şekildedir.



Birinci reaksiyon tamamen sağa doğrudur. Bu reaksiyona göre H_2SO_4 tamamen iyonlarına ayrılmış durumdadır. İkinci reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, iyonlaşma sabiti $K = 1,2 \cdot 10^{-2}$ 'dir (30).

Saf H_2SO_4 $290^\circ C$ 'de kaynar, % 98,5'lik H_2SO_4 'in kaynama noktası ise $336^\circ C$ olup bu noktada azetropik bir karışım mevcuttur (31).

Çalışmada kullanılan sulu H_2SO_4 asit yoğunlukları Tablo 2.2.'de verilmiştir (32).

Tablo 2.2. Çalışmada Kullanılan Sulu Sülfürük Asit Çözeltilerinin Yoğunlukları

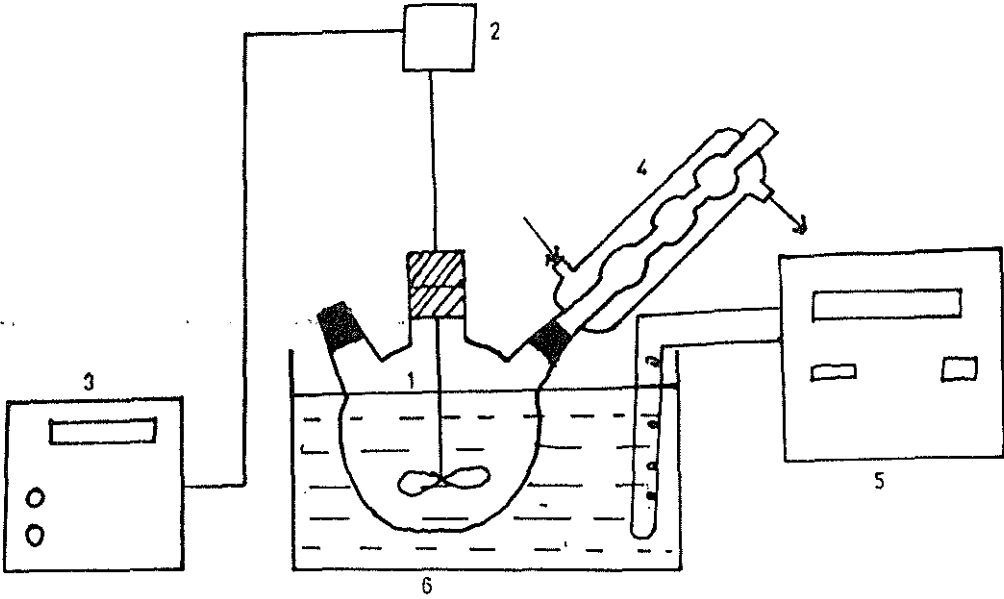
% Sülfürük Asit	Yoğunluğu (g/cm^3)
30	1.2185
40	1.3028
50	1.3951
70	1.6105
98	1.8361

2.3. Denemelerin Yapıldığı Düzenek

Denemeler, 250 ml'lik üç boyunlu cam reaksiyon kabı içerisinde yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından, reaksiyon kabının bir boynuna bir geri soğutucu monte edilmiştir.

Karıştırma işlemi IKA-WERK marka, RE 162 tipi hız kontrollü bir mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır.

Ayrıca, reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için, HAAKE D8 marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Reaksiyon kabının diğer boyun kısmından ise, sulu H_2SO_4 çözeltisi ve numune koymak için yararlanılmıştır. Reaksiyon esnasında burası bir mantar tıpa ile kapalı tutulmuştur. Denemelerin yapıldığı düzenek Şekil 2.1.'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Denemelerin Yapıldığı Düzenek

1. Reaksiyon kabı, 2. Mekanik karıştırıcı, 3. Hız Kontrol cihazı, 4. Soğutucu, 5. Sabit sıcaklık sirkülatörü, 6. Sabit Sıcaklık banyosu

2.4. Denemelerde Kullanılan Parametreler

Denemelerde kullanılan parametreler ve seçilen değerler Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Denemelerde Kullanılan Parametreler ve Değerleri

Parametre	Seçilen Parametre Değerleri
Tane Boyutu (meş)	-18+40, -40+60, -60+80, -80+100
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	12, 30, 45, 60, 70
Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	1/100, 2/100, 4/100
H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu (%)	30, 40, 50, 70
Karıştırma Hızı (dak ⁻¹)	300, 500, 700

2.5. Denemelerin Yapılışı

Denemeler 250 ml'lik üç boyunlu cam reaksiyon kabında, sabit sıcaklıkta ve geri soğutucu altında, mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak yapılmıştır. Herbir deneme başlangıcında reaksiyon kabına 100 ml sülfürik asit çözeltisi konup, sıcaklık dengesi sağlandıktan sonra belirli oranda katı ilave edilmiş ve istenilen süre boyunca sabit bir hızla karıştırılmıştır. Süre sonunda belirli miktarda çözelti örneği alınıp, G4 tipi cam krozedden vakum uygulanarak hızlı bir şekilde süzölmüş ve bu süzüntüden belirli miktarda alınıp mangan analizi için, 100 ml'lik balon jojelerde seyreltik H₂SO₄ ile 100 ml'ye tamamlanıp saklanmıştır.

2.6. Denemeden Sonra Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Denemeden sonra elde edilen çözeltilerde, Mn⁺² kantitatif olarak analiz edilmiştir. Bu tayinde kompleksometrik metod kullanılmıştır (33). Metod şu şekildedir. Mangan-II tuzu çözeltisinden 100 ml'lik bir numune, 250 ml'lik bir erlene alınır. Çözelti zaman zaman çalkalanarak kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. O₂'nin çıkması için 5-10 dk. bu şekilde bek-

letilen çözeltiye, 0,4 gram kadar hidroksilamin hidroklorür konur. Çözelti asidikse, birkaç damla seyreltik NaOH çözeltisi ile nötralleştirilir. Bundan sonra çözeltiye 3 ml trietanolamin, 2 ml tampon çözeltisi, 3-4 damla Eriochrom Black-T konur ve renk kırmızıdan maviye dönünceye kadar 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Dönüşüm oranlarının tespiti çözeltiye geçen Mn^{+2} iyonu tayin edilerek bulunmuştur.

Bu tayinde 0,1 M titrasyon çözeltisi EDTA (Etilen Diamin Tetraasetikasit)'nin 1 ml'si 5,493 mg mangana karşılık gelmektedir. Buna göre, katı örnekten çözeltiye geçen Mn miktarı;

$$W_{Mn} = M \cdot S \cdot 54,93 \cdot 10^{-3}$$

formülü ile hesaplanmaktadır.

Burada;

W : Çözeltiye geçen Mn miktarı (g)

M : Titrasyon çözeltisinin molaritesi (Mol/L)

S : Titrasyon çözeltisinin harcanan miktarı (ml)

Böylece, çözünen Mn kesri;

$$X_{Mn} = \frac{\text{Çözeltiye geçen Mn miktarı}}{\text{Başlangıçta örnekteki Mn miktarı}}$$

olacaktır.

2.7. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması (33)

2.7.1. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması

37,225 gram EDTA, bir 1000 ml'lik balon jöje içerisinde bir miktar damıtık suda çözüldükten sonra litreye tamamlanarak 0,1 M EDTA çözeltisi elde edilmiştir.

2.7.2. İndikatör Çözeltisinin Hazırlanması

0,30 gram Eriochrome Black-T ve 1 gram Sodyum borat birlikte 50 ml, Metanol içinde çözülerek hazırlanmıştır.

2.7.3. Tampon Çözelti Hazırlanması

560 ml derişik amonyak çözeltisine, 67 gram amonyum klorür ilave edilip toplu hacim saf su ile litreye tamamlanmıştır.

3. DENEL KISIM

Piroluzit cevherinin sülfürik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine; tane boyutu, sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

3.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

Tane boyutunun etkisi $-18+40$, $-40+60$, $-60+80$ ve $-80+100$ meş'lik fraksiyonlar ile incelenmiştir.

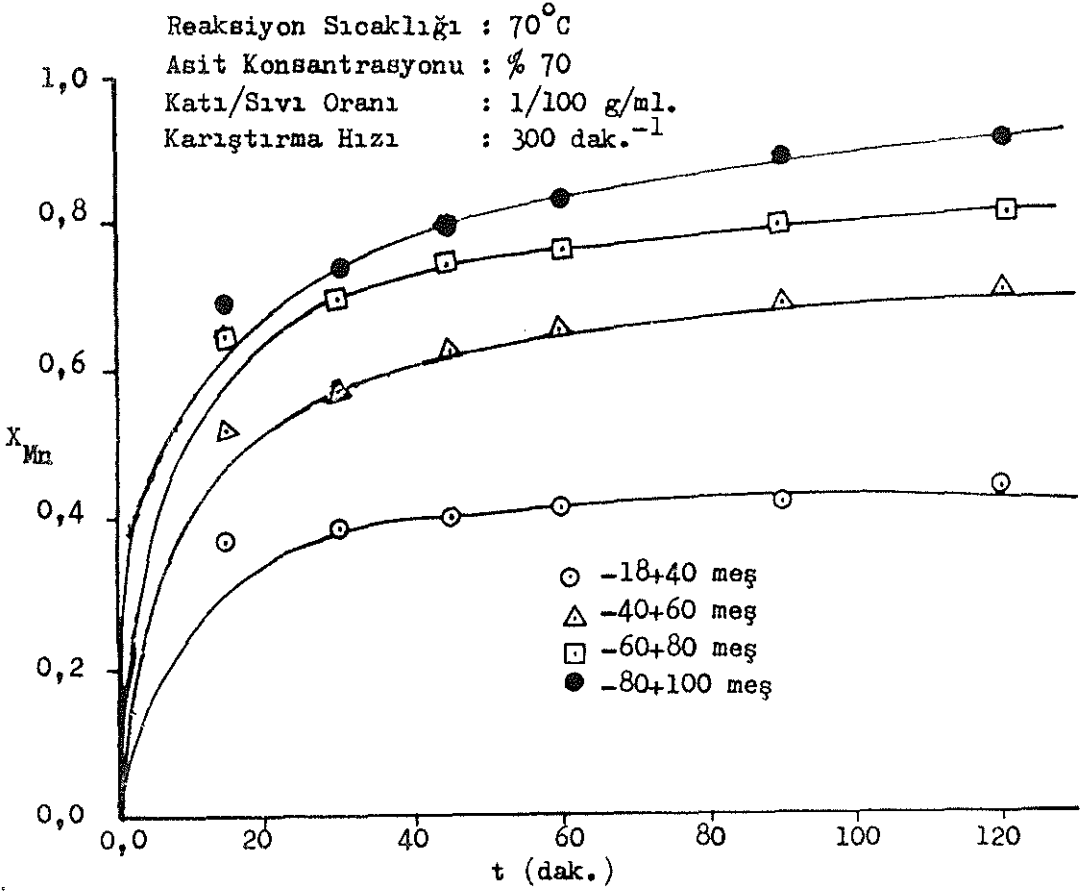
Denemelerde asit konsantrasyonu ağırlıkça % 70, sıcaklık 70°C , katı/sıvı oranı 1/100 (g/ml) ve karıştırma hızı 300 dak^{-1} olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1.'de verilmiştir. Bu tablodaki sonuçlar Şekil 3.1.'de grafik olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.1. ve Şekil 3.1.'den görüldüğü gibi, tane boyutu, çözünme hızını etkilemektedir. Tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır.

Tablo 3.1. Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Asit Konsantrasyonu : % 70
 Reaksiyon Sıcaklığı : 70°C
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100 g/ml
 Karıştırma Hızı : 300 dak⁻¹

Tane Boyutu (meş)	Zaman (dak)	Çözültüye Geçen Mn Miktarı (g)	Dönüşüm Kesri X_{Mn}
-18+40	15	0,2151	0,3786
	30	0,2229	0,3925
	45	0,2301	0,4050
	60	0,2386	0,4200
	90	0,2414	0,4250
	120	0,2528	0,4450
-40+60	15	0,2956	0,5203
	30	0,3281	0,5775
	45	0,3545	0,6240
	60	0,3702	0,6517
	90	0,3914	0,6870
	120	0,4020	0,7076
-60+80	15	0,3668	0,6457
	30	0,3960	0,6971
	45	0,4194	0,7383
	60	0,4307	0,7581
	90	0,4543	0,7997
	120	0,4600	0,8097
-80+100	15	0,3932	0,6921
	30	0,4222	0,7432
	45	0,4514	0,7946
	60	0,4748	0,8358
	90	0,5020	0,8837
	120	0,5168	0,9097



Şekil 3.1. Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

3.2. Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi

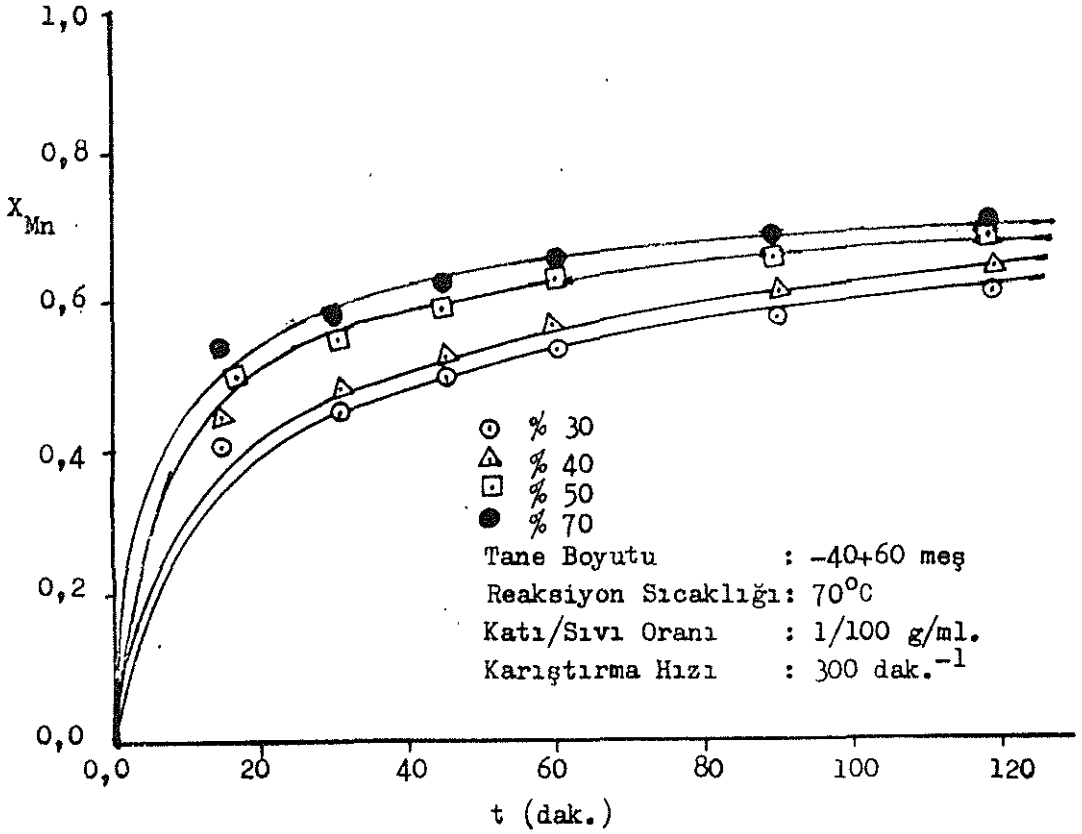
Sülfürik asit konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi % 30, % 40, % 50 ve % 70 konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir.

Denemelerde, örneğin -40+60 meş'lik fraksiyonu, sıcaklık 70°C, katı/sıvı oranı 1/100 (g/ml) ve karıştırma hızı 300 dak⁻¹ olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 3.2.'de verilmiştir. Bu tablodan elde edilen sonuçlar Şekil 3.2.'de grafik olarak gösterilmiştir. Tablo ve şekilden anlaşılacağı gibi, asit konsantrasyonu arttıkça, çözünme hızı artmaktadır.

Tablo 3.2. Çözünme Hızı Üzerine Asit Konsantrasyonu Etkisi

Tane Boyutu : -40+60 meş
 Reaksiyon Sıcaklığı : 70°C
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100 (g/ml)
 Karıştırma Hızı : 300 dak⁻¹

Asit Konsantrasyonu (%)	Zaman (dak)	Çözeltiye Geçen Mn Miktarı (g)	Dönüşüm Kesri X_{Mn}
30	15	0,2326	0,4094
	30	0,2562	0,4510
	45	0,2854	0,5024
	60	0,3027	0,5328
	90	0,3265	0,5747
	120	0,3495	0,6152
40	15	0,2475	0,4357
	30	0,2678	0,4714
	45	0,2912	0,5126
	60	0,3143	0,5533
	90	0,3377	0,5944
	120	0,3608	0,6351
50	15	0,2912	0,5126
	30	0,3145	0,5536
	45	0,3377	0,5944
	60	0,3552	0,6252
	90	0,3727	0,6561
	120	0,3843	0,6765
70	15	0,2956	0,5203
	30	0,3281	0,5775
	45	0,3545	0,6240
	60	0,3702	0,6517
	90	0,3914	0,6870
	120	0,4020	0,7076



Şekil 3.2. Çözünme Hızı Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi

3.3. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi

Katı/Sıvı oranının çözünme hızına etkisi, katı örneğin -40+60 meş'lik fraksiyonu için 1/100, 2/100 ve 4/100 katı/sıvı oranlarında incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70°C, asit konsantrasyonu % 70 ve karıştırma hızı 300 dak⁻¹'de sabit tutulmuştur.

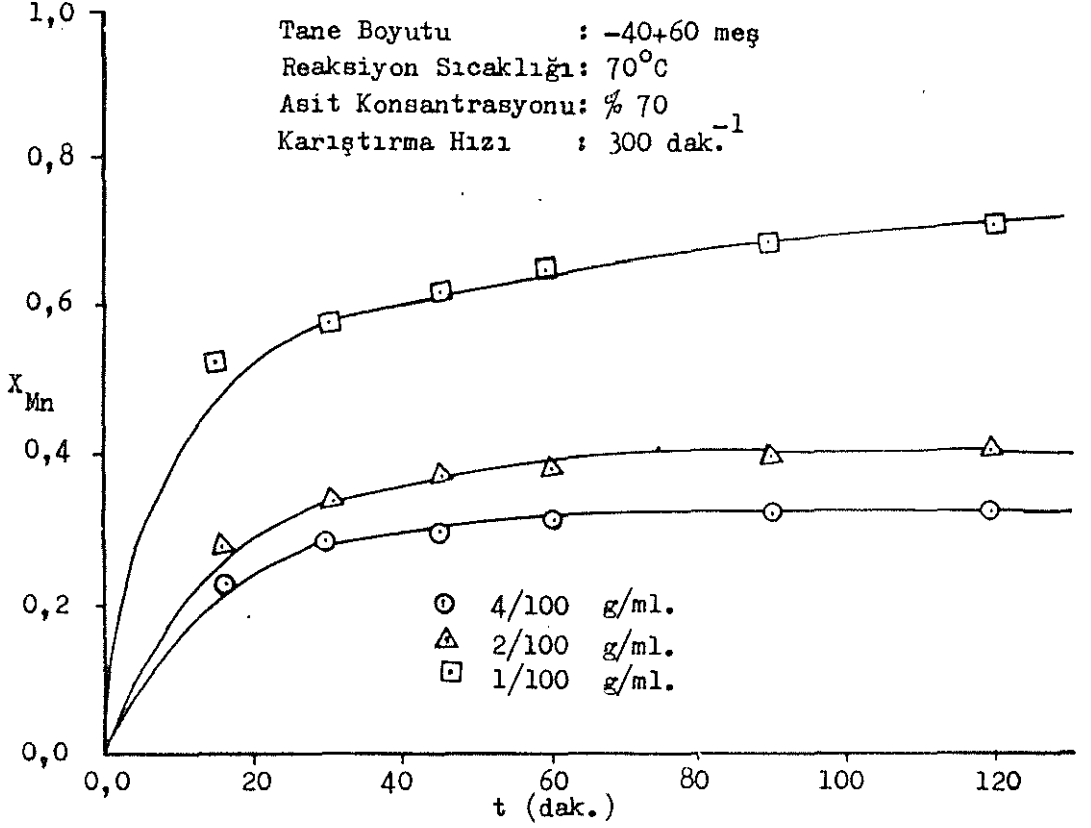
Yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 3.3.'de ve bu tablodan elde edilen sonuçlar Şekil 3.3.'de grafik olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Çözünme Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Tane Boyutu : -40+60 meş
 Reaksiyon Sıcaklığı : 70°C
 Asit Konsantrasyonu : % 70
 Karıştırma Hızı : 300 dak⁻¹

Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	Zaman (dak)	Çözeltiye Geçen Mn Miktarı (g)	Dönüşüm Kesri X_{Mn}
1/100	15	0,2956	0,5203
	30	0,3281	0,5775
	45	0,3545	0,6240
	60	0,3702	0,6517
	90	0,3914	0,6870
	120	0,4020	0,7076
2/100	15	0,1569	0,2762
	30	0,1921	0,3382
	45	0,2111	0,3716
	60	0,2164	0,3809
	90	0,2245	0,3952
	120	0,2298	0,4045
4/100	15	0,1460	0,2570
	30	0,1623	0,2857
	45	0,1690	0,2975
	60	0,1786	0,3144
	90	0,1813	0,3191
	120	0,1840	0,3239

Tablo 3.3. ve Şekil 3.3.'deki grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranı azaldıkça, çözünme hızı artmaktadır.



Şekil 3.3. Çözünme Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

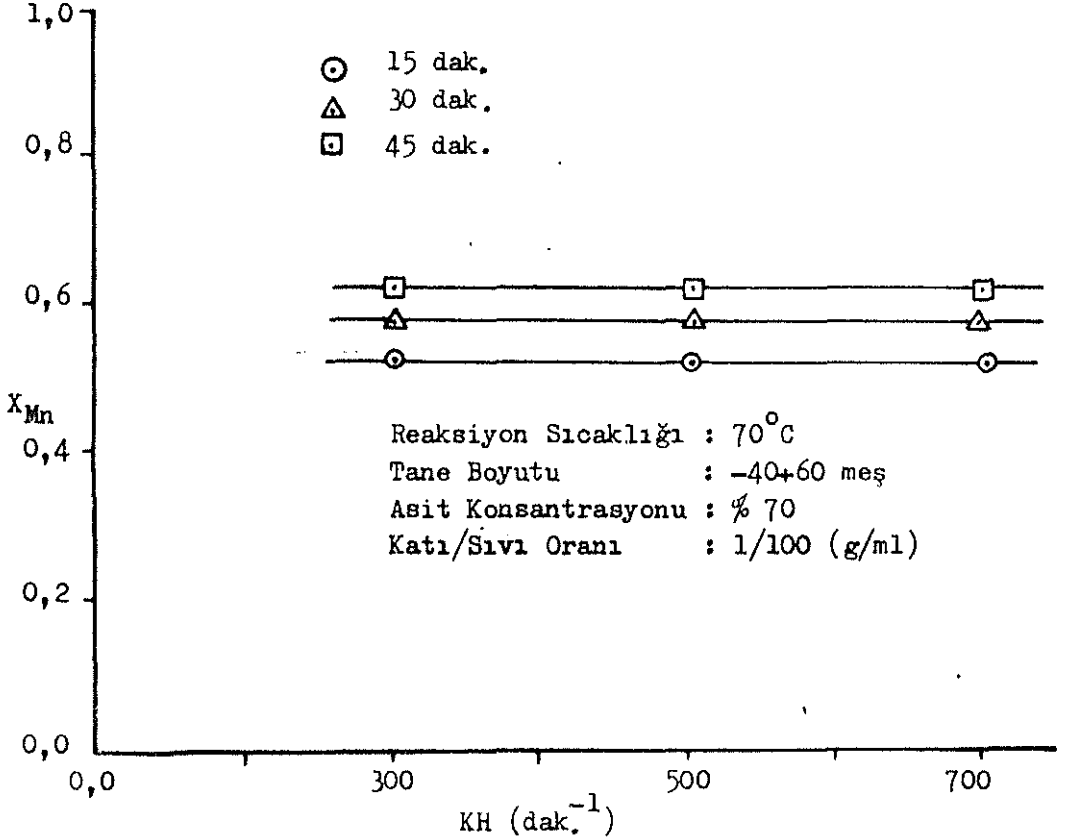
3.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi

Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi 300, 500 ve 700 dak.⁻¹ karıştırma hızlarında, -40+60 meş'lik fraksiyonda incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70°C, asit konsantrasyonu % 70 ve katı/sıvı oranı 1/100 (g/ml)'de sabit tutularak yapılmıştır. Yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.4.'de verilmiştir. Ayrıca bu sonuçlar, Şekil 3.4.'de grafik olarak gösterilmiştir. Bu tablo ve şekil incelendiğinde, karıştırma hızının, çözünme hızı üzerine bir etki yapmadığı görülmektedir.

Tablo 3.4. Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Tane Boyutu : -40+60 meş
 Reaksiyon Sıcaklığı : 70°C
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100 (g/ml)
 Asit Konsantrasyonu : % 70

Karıştırma Hızı (dak ⁻¹)	Zaman (dak)	Çözeltiye Geçen Mn Miktarı (g)	Dönüşüm Kesri. X _{Mn}
300	15	0,2956	0,5203
	30	0,3281	0,5775
	45	0,3545	0,6240
500	15	0,2956	0,5203
	30	0,3284	0,5781
	45	0,3548	0,6245
700	15	0,2956	0,5203
	30	0,3284	0,5781
	45	0,3549	0,6247



Şekil 3.4. Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

3.5. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi

Reaksiyon sıcaklığının etkisi 12, 30, 45, 60 ve 70°C'de incelenmiştir. Bu denemelerde -40+60 meş'lik cevher örneği kullanılmıştır. Katı/sıvı oranı 1/100 (g/ml), ağırlıkça % 70'lik H₂SO₄ ve karıştırma hızı 300 dak⁻¹'da sabit tutulmuştur.

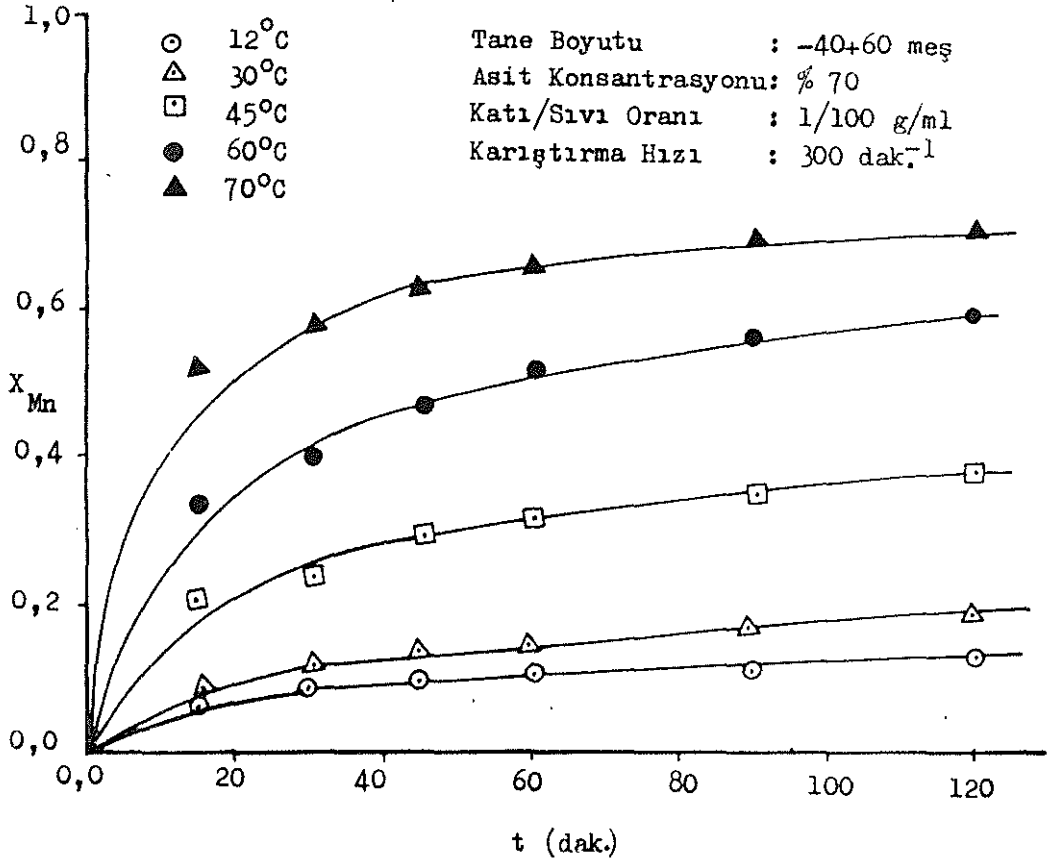
Elde edilen sonuçlar Tablo 3.5.'de verilmiştir. Bu tablodan elde edilen sonuçlar Şekil 3.5.'de grafik olarak verilmiştir.

Tablo 3.5. ve Şekil 3.5.'den anlaşılacağı üzere, reaksiyon sıcaklığı arttıkça, çözünme hızı da artmaktadır.

Tablo 3.5. Çözünme Hızı Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Tane Boyutu : -40+60 meş
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100 (g/ml)
 Asit Konsantrasyonu : % 70
 Karıştırma Hızı : 300 dak⁻¹

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Zaman (dak)	Çözeltiye Geçen Mn Miktarı (g)	Dönüşüm Kesri X_{Mn}
12	15	0,0379	0,0667
	30	0,0487	0,0857
	45	0,0532	0,0937
	60	0,0577	0,1016
	90	0,0631	0,1111
	120	0,0695	0,1223
30	15	0,0478	0,0841
	30	0,0632	0,1113
	45	0,0776	0,1366
	60	0,0848	0,1493
	90	0,0937	0,1649
	120	0,1028	0,1810
45	15	0,1123	0,1977
	30	0,1353	0,2382
	45	0,1665	0,2931
	60	0,1809	0,3184
	90	0,1948	0,3429
	120	0,2128	0,3746
60	15	0,1909	0,3360
	30	0,2224	0,3915
	45	0,2648	0,4661
	60	0,2907	0,5117
	90	0,3233	0,5691
	120	0,3382	0,5953
70	15	0,2956	0,5203
	30	0,3281	0,5775
	45	0,3545	0,6240
	60	0,3702	0,6517
	90	0,3914	0,6870
	120	0,4020	0,7076



Şekil 3.5. Çözünme Hızı Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi

4.1.1. Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun, çözünme hızı üzerine etkisi $-18+40$, $-40+60$, $-60+80$ ve $-80+100$ meş'lik fraksiyonlar için incelenmiştir. Denemelerde reaksiyon sıcaklığı 70°C , asit konsantrasyonu ağırlıkça % 70, katı/sıvı oranı $1/100$ (g/ml) ve karıştırma hızı 300 dak^{-1} değerlerinde sabit tutulmuştur.

Tablo 3.1.'deki sonuçlardan elde edilen Şekil 3.1.'den görüldüğü gibi, tane boyutu $-18+40$ meş'ten başlayıp, $-80+100$ meş'e doğru değıştikçe çözünme hızı artmaktadır. Birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı, tane boyutu küçüldükçe artar.

Bundan dolayı, katı parçacık ile reaksiyona girecek olan reaktanın birbirleri ile karşılaşmaları daha çok olacaktır, böylece çözünme hızı da artacaktır.

4.1.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Ağırlıkça % 30, % 40, % 50 ve % 70'lik asit konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır.

Denemelerde, $-40+60$ meş'lik fraksiyon kullanılmış ve reaksiyon sıcaklığı 70°C , katı/sıvı oranı $1/100$ (g/ml), karıştırma hızı 300 dak^{-1} 'de sabit tutulmuştur.

Tablo 3.2.'deki sonuçlardan yararlanarak elde edilen Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi, asit konsantrasyonu arttıkça, çözünme hızı artmaktadır. Sülfürik asidin katı üzerinde etkili olan iyonu H_3O^+ 'dir. Bu da, sülfürik asidin suda çözünmesi ile oluşan iyon olup, asidin yüksek konsantrasyonlarında ortamda daha çok bulunacaktır. Dolayısıyla, H_3O^+ iyonu

katı üzerinde daha fazla etkili olacaktır ve böylece katının çözünmesi artacaktır.

4.1.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının etkisi 1/100, 2/100 ve 4/100 oranlarında, -40+60 meş'lik fraksiyonda incelenmiştir. Denemelerde, reaksiyon sıcaklığı, 70°C, asit konsantrasyonu % 70 ve karıştırma hızı 300 dak⁻¹'de sabit tutulmuştur.

Tablo 3.3.'den ve Şekil 3.3.'den görüldüğü üzere katı/sıvı oranının küçülmesi ile çözünme hızının arttığı görülmektedir.

Bunun nedeni muhtemelen şu şekildedir. Katı/sıvı oranının küçük değerlerinde, belirli hacim içindeki katı miktarı az olacağından, katının sıvı içerisindeki hareketi daha fazla olacaktır. Bu durum ise, katı ile sıvı arasındaki çarpışma sayısını arttırır. Bu durum ise katı ile sıvı reaktan arasındaki reaksiyon hızını arttırır. Dolayısıyla katı/sıvı oranının azalması çözünme hızını arttırır.

4.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisi 300, 500 ve 700 dak⁻¹'de -40+60 meş'lik fraksiyon için incelenmiştir. Denemeler, reaksiyon sıcaklığı 70°C, asit konsantrasyonu % 70 ve katı/sıvı oranı 1/100 (g/ml)'da sabit tutularak yapılmıştır.

Tablo 3.4. ve Şekil 3.4.'den görüldüğü gibi, karıştırma hızının artırılması, çözünme hızı üzerine herhangi bir etki yapmamaktadır.

Karıştırma hızının, çözünme hızını etkilemesi, reaksiyonun kimyasal kontrollü olarak yürüdüğünü göstermektedir.

4.1.5. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

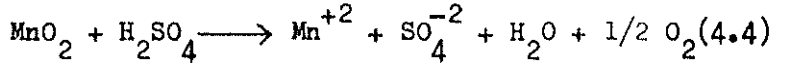
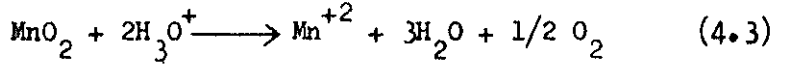
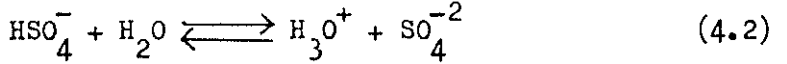
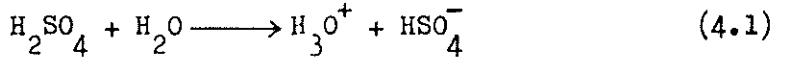
Reaksiyon sıcaklığının etkisi, 12, 30, 45, 60 ve 70°C sıcaklıklarda, -40+60 meş'lik fraksiyonda incelenmiştir. Ayrıca, asit konsantrasyonu

ağırlıkça % 70, katı/sıvı oranı 1/100 ve karıştırma hızı 300 dak^{-1} 'da sabit tutulmuştur.

Tablo 3.5.'deki sonuçların grafik olarak verildiği Şekil 3.5.'den görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça, katının çözünme hızı da hızlı bir şekilde artmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü sıcaklıkla reaksiyon hızı doğru orantılı olarak değişmektedir.

4.2. Çözünme Reaksiyonları

Piroluzit cevheri kuvvetli asitlerde kolaylıkla çözünmektedir. Sülfürik asit çok kolaylıkla sulu çözeltilerde iyonlarına ayrıştığı için, ortamdaki aktif H_3O^+ iyonu piroluzite etki ederek O_2 gazı çıkmasına neden olur. Çözünme olayını aşağıdaki reaksiyon mekanizması ile ifade edebiliriz.



4.3. Çözünme Kinetiği

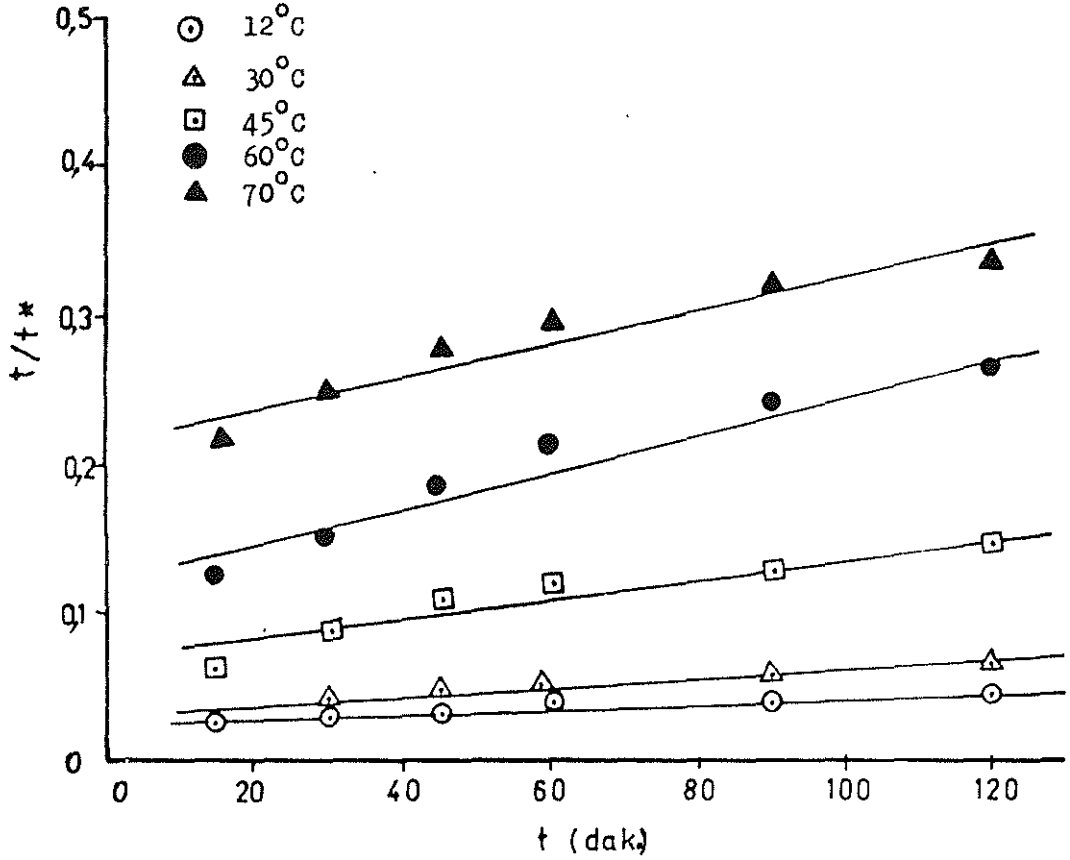
Piroluzitin, sülfürik asit çözeltileri içinde çözünme kinetiği, heterojen reaksiyon modelleri gözönüne alınarak incelenmiştir. Bu amaçla Tablo 3.5.'deki sonuçlara göre Tablo 1.1.'de verilen t/t^* değerleri t 'ye karşı grafik edilerek hız kontrol basamağı ve hız denklemini araştırılmıştır. Bu araştırmanın sonucunda, Tablo 1.1.'deki kimyasal kontrollü reaksiyonlara ait (1.8) nolu denklemi ile uygun doğrular elde edilmiş ve böylece çözünmenin kimyasal kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.

Ayrıca, karıştırma hızının da, çözünme üzerine etki yapmaması, reaksiyonun kimyasal kontrollü yürüdüğünü doğrulamaktadır.

Tablo 3.5.'deki sonuçların (1.8) nolu denkleme göre t/t^* değerleri Tablo (4.3.1.)'de ve bu değerlerden elde edilen grafik Şekil 4.3.1.'de gösterilmiştir. Şekil 4.3.1.'deki doğruların eğiminden $1/t^*$ ve buradan t^* bulunduğundan sonra (1.9) nolu denklemini kullanarak k_s değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.3.1. Çeşitli Sıcaklıklar İçin t/t^* Değerleri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	t (dak)	X_{Mn}	t/t^*
12	15	0,0667	0,0228
	30	0,0857	0,0294
	45	0,0937	0,0323
	60	0,1016	0,0351
	90	0,1111	0,0385
	120	0,1223	0,0426
30	15	0,0841	0,0289
	30	0,1113	0,0386
	45	0,1366	0,0479
	60	0,1493	0,0525
	90	0,1649	0,0583
	120	0,1810	0,0645
45	15	0,1977	0,0708
	30	0,2382	0,0867
	45	0,2931	0,1092
	60	0,3184	0,1199
	90	0,3429	0,1306
	120	0,3746	0,1448
60	15	0,3360	0,1276
	30	0,3915	0,1526
	45	0,4661	0,1886
	60	0,5117	0,2125
	90	0,5691	0,2447
	120	0,5953	0,2603
70	15	0,5203	0,2172
	30	0,5775	0,2496
	45	0,6240	0,2782
	60	0,6517	0,2964
	90	0,6870	0,3210
	120	0,7076	0,3363



Şekil 4.3.1. Çeşitli Sıcaklıklar İçin t 'ye Karşı t/t^* Grafiği

-40+60 meş'lik fraksiyonla 12, 30, 45, 60 ve 70°C sıcaklıklarda yapılan denemelere ait sonuçlara göre (1.8) denklemi ile verilen t/t^* değerleri t 'ye karşı grafik edilmişlerdir. Bu şekilde elde edilen Şekil 4.3.1.'deki doğruların eğiminden, her sıcaklık için $1/t^*$ ve buradan t^* değerleri hesaplandıktan sonra (1.9) denklemi yardımıyla k_s değerleri hesaplanmıştır. Bu hız sabitleri Tablo 4.3.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.3.2. Farklı Reaksiyon Sıcaklıkları İçin Elde Edilen Hız Sabitleri

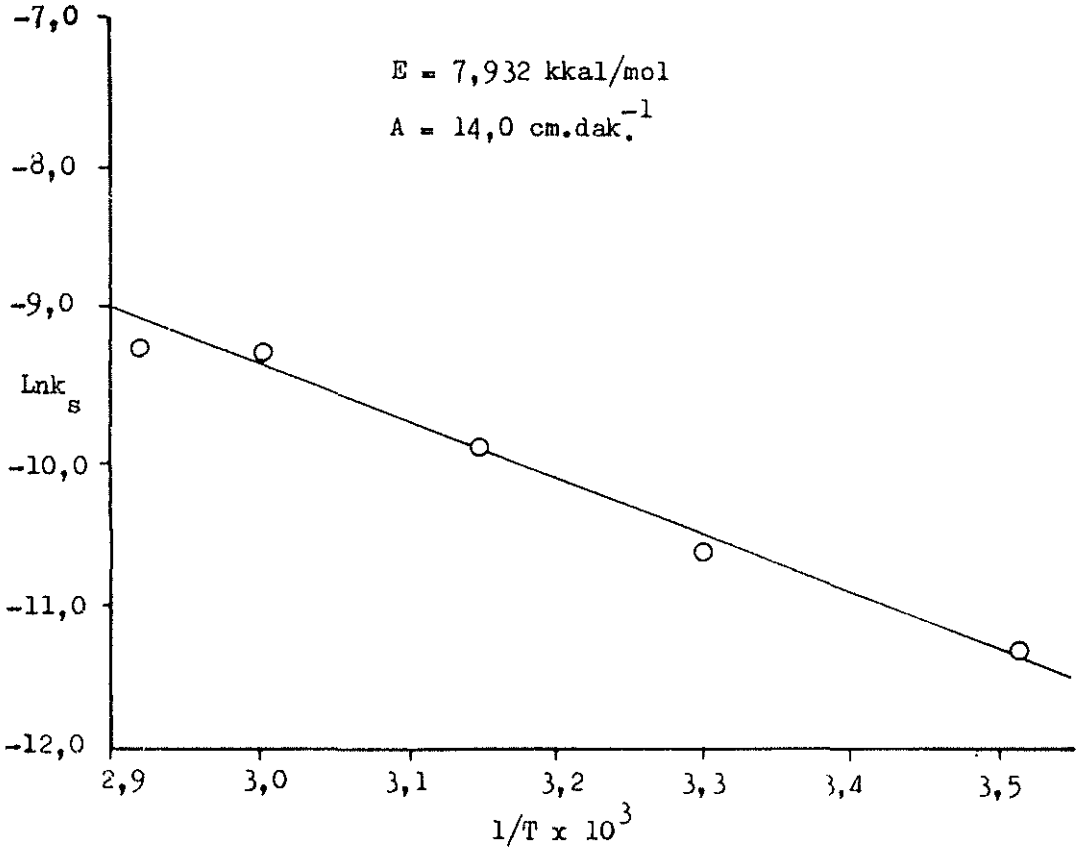
t (°C)	R x 10 ² (cm)	C x 10 ³ mol.cm ⁻³	Eğim x 10 ⁴	k _s x 10 ⁵ cm . dak ⁻¹
12	1.69	11.5	1.724	1.25
30	1.69	11.5	3.19	2.31
45	1.69	11.5	6.77	4.9
60	1.69	11.5	12.82	9.28
70	1.69	11.5	13.65	9.87

Arrhenius denklemi gözönüne alınarak Tablo 4.3.1.'deki hız sabitlerinin logaritmaları 1/T'ye karşı grafik edilmiştir. Şekil (4.3.2.) elde edilen doğrudan Aktiflenme enerjisi 7,932 kkal.mol⁻¹ ve Arrhenius sabiti 14,0 cm.dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Böylece herhangi bir sıcaklıktaki hız sabiti Arrhenius denklemine göre,

$$k_s = 14,0 (\exp (-3992/T))$$

şeklinde verilebilir.



Şekil 4.3.2. $\ln k_s$ 'nin $1/T$ 'ye Karşı Grafiği

4.4. Sonuç

Piroluzit cevherinin sulu sülfürik asit ile znme hızı; tane boyutunun, katı/sıvı oranının küçülmesiyle ve asit konsantrasyonunun, sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Karıştırma hızı ise znmeye herhangi bir etki yapmamıştır.

Elde edilen sonuçlardan akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyon modellerine göre piroluzit ile sulu sülfürik asit reaksiyon sisteminin, kimyasal reaksiyon kontrollü olarak davrandığı bulunmuştur. Ayrıca, karıştırma hızının znmeye etki yapmaması da bunu doğrulamaktadır.

znme için, Aktiflenme enerjisi $7,932 \text{ kkal.mol}^{-1}$ ve Arrhenius sabiti $14,0 \text{ cm.dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Demir, M., Demirci, Ş. ve Usanmaz, A., 1980. Anorganik Kimya ve Uygulaması, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul (1. Baskı), s 344-351.
2. Tulgar, H.E., 1974, Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi II, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul, Sayı: 1000, s 509-517.
3. M.T.A. Enstitüsü, 1980, Türkiye Manganez Envanteri, M.T.A. Enstitüsü Yayınları, Ankara, No: 180, s 1-24.
4. Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1952, Encyclopedia of Chemical Technology, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York, Volume 8, p 719-759.
5. Cornelius, S. and Hurlbut, JR., 1959, Dana's Manual Of Mineralogy, Toppan Company, Ltd., Tokyo (17th ed.), p 297-299.
6. Şenvar, C. ve Edgür, E., 1978, Üniversite Kimyası, Cilt 2, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara (3. Baskı), s 263.
7. Cankut, S., 1972, Ekstraktif Metalurji, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, s 257-263.
8. Ekmeçyapar, A., 1985, Karbonatlı Bakır Cevherlerinin Sulu Ortamda Klor Gazı ile Çözünürleştirilmesi ve Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Yüksek Lisans Tezi.
9. Ün, R., 1968, Metal Kimyası Dersleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fen Fakültesi, No: 86, İstanbul, s 518-544.
10. Levenspiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons Inc., New York (2nd ed.), p 357-377.
11. Bronikowski, T., 1984, Model selection for aqueous slurry coal desulphurization, Fuel, 63 (1), 116.
12. Wen, C.Y., 1968, Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models, Industrial and Engineering Chemistry, 60 (9), 34.
13. Perry, R.H., 1984, Perry's Chemical Engineers Handbook, Mc Graw-Hill, Inc., New York (Sixth ed.), Chap. 4, p 6-10.
14. Aksel'rud, G.A., Dubynin, A.I., Gumnitskii, Y.M., and Zielinski, M., 1974, Mass transfer during the chemical interaction of a solid with a moving liquid, complicated by liberation of gas phase, Inzh-Fiz. Zh., 26 (1), 64-7; Chem. Abs. 80-147328 y.
15. Nwoko, V.O., 1979, Leaching of manganese pyrolusite ore and electrodepositions of manganese from purified leach solution, Chem. Technol. Dev. Countries, Int. Conf. Ed. by Antonie Beenackers, A.C.M. Niger Soc. Chem. Eng., 175.

16. Djaja, S., and Purwadaria, S., 1976, Production of manganese Sulfate from manganese ore of Karangnunggal, Laporan-Lembaga Metall. Nas., 10/LMN/76 (in Indonesian).
17. Nwoko, V.O., 1980, Leaching of manganese pyrolusite ore and electro-deposition of manganese from purified leach-solution, Chem. Age India, 31 (3), 265.
18. Lele, A.B., Chowdhury, R.J., and Seshadri, V., 1980, Studies on leaching behavior of prereduced manganese ore, Trans. Indian Inst. Met., 33 (2), 170.
19. Dzhaparidze, P.N., and Kelbakiani, N.V., 1981, Study of the kinetics of stripping manganese slurries by sulfur dioxide, Zh. Prikl. Khim. 54 (9), 1969; Chem. Abs. 96-38753 t.
20. Kelbakiani, N.V., and Kapanadze, M.G., 1981, Study of the chemistry of the interaction of sulfur dioxide with manganese-containing products in the slurries of the Chiatura manganese deposit, Soobshch. Akad. Nauk. Gruz SSR, 103 (2), 345; chem Abs. 97-9592 e.
21. Prafulla, R.R., and Sharad, G.D., 1987, Leaching of MnO_2 with mixed non-aqueous solvent dimethyl sulfoxide-sulfur dioxide, J.Chem. Tech. Biotechnol, 42, 167.
22. Kanungo, S.B., and Das, R.P., 1988, Extraction of metals from manganese nodules of the Indian ocean by leaching in aqueous solution of sulfur dioxide, Hydrometallurgy, 20 (2), 135.
23. Giorgini, M., Andreussi, P., Bartolozzi, M., and Tartarelli, R., 1977, The reaction between sulfur dioxide and manganese dioxide, Chim. Ind., 59 (8), 545 (in Italian).
24. Metha, Y.L., Shanker, R., and Rao, A.P., 1983, Kinetics of the dissolution of pyrolusite by zinc in aqueous sulfuric acid, Trans. Indian Inst. Met. 36 (4-5), 358.
25. Elli, E., 1976, Simultaneous leaching process of concentrated sphalerite and pyrolusite ore in sulfuric acid, Laporan-Lembaga Metall. Nass. 10/LMN/76 (in Indonesia).
26. Sakai, N., Shoji, Y., Asada, T., Chid, T., and Shimoizaka, J., 1984, Kinetics of manganese nodule leaching with hydrochloric acid, Nippon Kogyo Kaishi, 100 (1152), 91 (in Japanese).
27. Gorichev, I.G., Marov, L.V., and Vainman, S.K., 1980, Determination of reaction order using hydrogen ions in the dissolution of manganese, iron, nickel, and copper oxides in inorganic acids, Kinet. Katal., 21 (6), 1416 (in Russian).

28. Tuğtepe, M., Orbay, M., Kasgoz, A., Kuyulu, A., and Baban, Z., 1985. Application of the fluidized-bed system to the reduction of pyrolusite by sulfur dioxide, *Chim. Acta. Turc* 13 (1), 1.
29. Asai, S., Negi, H., and Konishi, Y., 1986. Reductive dissolution of manganese dioxide in aqueous sulfurdioxide solutions, *Can.J. Chem. Eng.* 64 (2), 237.
30. Gündüz, T., 1975, *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:4 Ankara, s 203.
31. Terem, H.N., 1977, *Anorganik Sınıf Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Kimya Fakültesi, No: 29, İstanbul (4. baskı), s 173-177.
32. Weast, R.C., Astle, M.J., and Beyer, W.H., 1984, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Florida (65th ed.), p B110-B113.
33. Gündüz, T., 1984. *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No: 3, Ankara (3. baskı), s 174-177.