

**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜŞÜK TENÖRLÜ MANGAN CEVHERİNİN FLOTASYON VE
MANYETİK AYIRMA YLA ZENGİNLEŞTİRİLEBİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Oğuzhan KUĞUOĞLU
(201292111049)**

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yakup CEBECİ

**SİVAS
EKİM 2015**

Oğuzhan KUĞUOĞLU'nun hazırladığı ve “**Düşük Tenörlü Mangan Cevherinin Flotasyon Ve Manyetik Ayırmayla Zenginleştirilebilirliğinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Yakup CEBECİ**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ünal AKDEMİR**
Cumhuriyet Üniversitesi

Doç. Dr. İbrahim SÖNMEZ
Hitit Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu’nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)’nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

19/10/2015

Oğuzhan Kuğuoğlu

ÖZET

DÜŞÜK TENÖRLÜ MANGAN CEVHERİNİN FLOTASYON VE MANYETİK AYIRMA YLA ZENGİNLEŞTİRİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Oğuzhan KUĞUOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yakup CEBECİ

2015, 108 + xv sayfa

Bu çalışmada, Sivas-Hafik yöresinden bir mangan cevherinin zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Zenginleştirme çalışmalarında flotasyon ve manyetik ayırma yöntemleri kullanılmıştır. Cevherin mineralojik incelenmesi başlıca mangan minerallerinin braunit ve bixsit olduğunu, gangınsa büyük ölçüde kuvarstan oluştuğunu göstermiştir. Flotasyon çalışmaları farklı pH değerlerinde farklı toplayıcılar (oleik asit, Na oleat, Aero 801, Aero 825, Aero 845, HDTMA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek tenörlü konsantre (% 9,82) % 38,82 verimle, pH 5'te, % 5 katı oranı, -180 µm tane iriliği ve 5000 g/t Na oleat miktarında elde edilmiştir. Minerallerin benzer flotasyon davranışı göstermesi nedeniyle, flotasyonda herhangi bir seçicilik sağlanamamıştır. Başka bir ifadeyle üzerinde çalışılan bu cevherin, çalışılan koşullarda zenginleştirilemeyeceği ortaya konmuştur.

Manyetik zenginleştirme çalışmalarında; tane iriliği, manyetik alan şiddeti ve yıkama (konsanreyi yıkama) süresinin tenör ve verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. En iyi bulgular (-1000 µm tane iriliği) 12000 gauss alan şiddeti ve 20 sn yıkama süresinde elde edilmiştir. Elde edilen konsantrenin aynı koşullarda temizlenmesi sonucunda; % 6,71 Mn içerikli cevherden % 26,85 Mn tenörlü konsantre, % 58,02 Mn kazanım verimiyle üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mangan, Braunit, Manyetik ayırma, Flotasyon.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CONCENTRATION POSSIBILITIES OF MANGANASE ORE BY FLOTATION AND MAGNETIC SEPARATION

Oğuzhan KUĞUOĞLU

Master of Science Thesis, Department of Mining Eng.

Supervisor: Prof. Dr. Yakup CEBECİ

2015, 108 + xv pages

In this study, the concentration of a manganese ore from Sivas – Hafik district was investigated. Flotation and magnetic separation methods were used in concentration studies. Mineralogical examination of ore indicated that major manganese minerals were braunite and bixbyite and the gangue composed mainly of quartz. Flotation studies were carried out at various pH values by using different collectors (oleic acid, sodium oleate, Aero 801, Aero 825, Aero 845, HDTMA). The concentrate with maximum grade (9.82 % Mn) were obtained at pH 5, 5% solid by weight, -180 μ m and 5000 g/t Na oleate with a recovery 38,92 % . Any selectivity could not be reached due to similar flotation behaviour of minerals. In another words, it was found out that the ore couldn't be concentrated by flotation at the studied conditions.

The effects of particle size, magnetic-field intensity and washing time on grade and recovery were investigated in magnetic separation studies. Optimum results were obtained at -1mm particle size, 12000 gauss field intensity and 20 seconds washing time. The concentrate obtained at these conditions was cleaned at the same conditions and a concentrate containing 26,85 % Mn were obtained with 58,02 % recovery from an ore containing 6,71 %.

Key Words: Manganese ore, braunite, magnetic separation, flotation.

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Yakup CEBECİ'ye çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren Prof. Dr. Ünal AKDEMİR'e, Prof. Dr. Ahmet GÖKÇE'ye, Emrah AKAY'a, Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ'ye, Sekili Madencilğe ve deneylerimin her aşamasında yardımını esirgemeyen Feramuz Çiftçi'ye:

Maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜRLER.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER DİZİNİ.....	xv

1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	2
1.2 Manganın Kullanım Alanları.....	4
1.3 Doğada Yaygın Olarak Bulunan Mangan Mineralleri	6
1.4 Mangan Yatakları	7
1.4.1 Volkanik ve volkano – sedimanter birimler içindeki mangan yatakları ...	7
1.4.2 Ofiyolitik ve epiofiyolitik kayaçlar ile ilişkili yataklar.....	7
1.4.3 Taneli tortul kayaçlarla ilişkili yataklar	8
1.4.4 Karbonatlı kayaçlarla ilişkili (Morocco Tipi) mangan yatakları	8
1.4.5 Lateritik mangan yatakları	8
1.4.6 Okyanus tabanlarındaki güncel manganlı yumrular	9
1.4.7 Bataklık ve göl ortamlarında oluşmuş mangan yatakları.....	9
1.4.8 Metamorfik mangan yatakları	9
1.5 Braunit	10
1.6 Manganın Üretim ve Tüketim Verileri.....	11
1.6.1 Dünya mangan cevheri üretimi.....	11
1.6.2 Dünya mangan tüketimi	12
1.6.3 Dünya ferromangan ve silikomangan üretimi.....	13
1.6.4 Türk demir çelik sektöründe tüketilen mangan ürünleri	13
1.7 Manganın Türkiye ve Dünya Rezervleri	15
1.7.1 Dünya mangan cevheri rezervleri	15
1.7.2 Türkiye mangan rezervleri	16
1.8 Mangan Konsantrelerinde Aranan Özellikler.....	17
1.8.1 Metalurjik mangan konsantreleri	17
1.8.2 Batarya ve kimya sanayii konsantreleri	19
1.9 Manganın Zenginleştirme Yöntemleri	20
1.9.1 Tavuklama ile mangan zenginleştirilmesi.....	20
1.9.2 Mekanik özellik farkına dayalı mangan zenginleştirilmesi.....	20
1.9.3 Gravite ile mangan zenginleştirilmesi.....	21
1.9.4 Flotasyonla mangan zenginleştirme	22
1.9.5 Manyetik özellik farkı ile mangan zenginleştirme.....	27
1.9.6 Kalsinasyon ve liç ile mangan zenginleştirme	30
1.9.7 Mangan cevherlerinin zenginleştirilmesi ile ilgili uygulamadan örnekler	31
2. MATERYAL VE METOD	36
2.1 Materyal.....	36
2.1.1 Mangan numunesi	36
2.1.2 Deneylerde kullanılan reaktifler.....	39

2.2 Metod.....	41
2.2.1 Mangan örneklerinin hazırlanması.....	41
2.2.2 Analizler.....	43
2.2.3 Deneylerin yapılışı	50
3. BULGULAR	52
3.1 Flotasyon deney bulgularının değerlendirilmesi	53
3.1.1 Ön flotasyon deneyleri	53
3.1.2 Toplayıcı reaktif cinsini ve pH'ın flotasyona etkisi.....	56
3.1.3 Toplayıcı reaktif miktarının flotasyona etkisinin incelenmesi.....	68
3.1.4 Katyonik toplayıcı ile yapılan deney bulgularının incelenmesi	74
3.1.5 Diğer flotasyon deneyleri	77
3.2 Manyetik ayırma deneylerinin bulguları	79
3.2.1 Manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi	79
3.2.2 Temizleme ve süpürme devrelerinin incelenmesi.....	90
3.2.3 Yıkama süresinin manyetik ayırmaya etkisi	92
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	93
4.1 Tartışma.....	93
4.1.1 Flotasyon deney bulgularının tartışılması	93
4.1.2 Manyetik zenginleştirme deney bulgularının tartışılması.....	97
4.2 Sonuçlar.....	101
4.2.1 Flotasyon deneyleri sonuçları	101
4.2.2 Manyetik zenginleştirme deney sonuçları.....	103
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	5
Şekil 1.2	23
Şekil 1.3	33
Şekil 1.4	34
Şekil 1.5	35
Şekil 2.1	37
Şekil 2.2	37
Şekil 2.3	38
Şekil 2.4	41
Şekil 2.5	42
Şekil 2.6	43
Şekil 2.7	44
Şekil 2.8	45
Şekil 2.9	46
Şekil 2.10	47
Şekil 2.11	48
Şekil 2.12	49
Şekil 2.13	50
Şekil 2.14	51
Şekil 3.1	54
Şekil 3.2	55
Şekil 3.3	59
Şekil 3.4	60
Şekil 3.5	61
Şekil 3.6	62
Şekil 3.7	63
Şekil 3.8	64
Şekil 3.9	65
Şekil 3.10	65

Şekil 3.11	pH'a bağlı olarak (Aero 801 , -180µm) tenör ve verim değişimi	66
Şekil 3.12	pH'a bağlı olarak (Aero 825 , -180µm) tenör ve verim değişimi	66
Şekil 3.13	pH'a bağlı olarak (Aero 845 , -180µm) tenör ve verim değişimi.....	67
Şekil 3.14	pH 5'de 1500 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825, Aero 845).....	69
Şekil 3.15	pH 8,5'de 1500 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825,Aero 845).....	70
Şekil 3.16	pH 5'de 3000 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825, Aero 845).....	71
Şekil 3.17	pH 8,5'de 3000 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825, Aero 845).....	72
Şekil 3.18	Toplayıcı reaktif (NaOleat) miktarına bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-180µm, pH 5)	73
Şekil 3.19	Katyonik toplayıcı (HDTMA) miktarına bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-100µm, pH 9)	75
Şekil 3.20	Katyonik toplayıcı (HDTMA) ile yapılan deneylerde pH seviyesine bağlı olarak tenör ve verim değişimi.....	76
Şekil 3.21	Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-1000µm)	81
Şekil 3.22	Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-500µm)	82
Şekil 3.23	Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-180µm)	83
Şekil 3.24	Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-100µm)	84
Şekil 3.25	Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-75µm)	85
Şekil 3.26	Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (8340 gauss)	86
Şekil 3.27	Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (10000 gauss)	86
Şekil 3.28	Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (12000 gauss)	87
Şekil 3.29	Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (14000 gauss)	87
Şekil 3.30	Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (16000 gauss)	88
Şekil 3.31	Tane iriliğine bağlı olarak tenör değişimi (topluca).....	88
Şekil 3.32	Tane iriliğine bağlı olarak verim değişimi (topluca).....	89
Şekil 3.33	Temizleme ve süpürme devresi akım şeması	90
Şekil 3.34	Yıkama süresine bağlı olarak tenör ve verim değişimi.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Manganın atomik özellikleri (Url 4)..... 3
Çizelge 1.2	Manganın clark sayısı, çeşitli kayaç türlerindeki ve ortamlardaki bollukları (Gökçe 2009)..... 3
Çizelge 1.3	Doğada yaygın olarak bulunan mangan mineralleri (DPT, 2001)..... 6
Çizelge 1.4	Dünya mangan cevheri/konsantresi üretimi x1000 ton (USGS, 2014)..... 11
Çizelge 1.5	Dünya mangan tüketimi (metal içeriği) x1000 ton (Indian Bureau of Mines, 2014)..... 12
Çizelge 1.6	Demir çelik sektörümüzde kullanılan mangan ve alaşımları (DPT, 2012)..... 13
Çizelge 1.7	Dünya mangan (metal içeriği) rezervleri x1000 ton (USGS, 2015) 15
Çizelge 1.8	Mn görünür rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (Tolymbekov vd., 2008)..... 15
Çizelge 1.9	Türkiye mangan cevheri rezervleri (DPT, 2001; Ayaz, 2012) 16
Çizelge 1.10	Bazı mangan minerallerinin manyetik duyarlılıkları (Drzymala, 2007)..... 29
Çizelge 2.1	Deneylerde kullanılan % 6,88 Mn tenörlü cevherin kimyasal kompozisyonu 38
Çizelge 2.2	-1000 µm mangan örneğinin elek analiz sonuçları 43
Çizelge 2.3	-500 µm mangan örneğinin elek analizi sonuçları..... 44
Çizelge 2.4	-180 µm mangan örneğinin elek analizi sonuçları..... 45
Çizelge 2.5	-100 µm mangan örneğinin elek analizi sonuçları..... 46
Çizelge 2.6	-75 µm mangan örneğinin elek analizi sonuçları..... 47
Çizelge 2.7	Flotasyon deney koşulları..... 50
Çizelge 3.1	Sadece bastırıcı kullanılarak yapılan ön deneylerin bulguları 54
Çizelge 3.2	Bastırıcı ve köpürtücü kullanılarak yapılan ön deneylerin bulguları 55
Çizelge 3.3	pH 2’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri 59
Çizelge 3.4	pH 4’te farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri 60
Çizelge 3.5	pH 6’da farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri 61
Çizelge 3.6	pH 8’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri 62
Çizelge 3.7	pH 8,5’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri 63
Çizelge 3.8	pH 12’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri 64
Çizelge 3.9	pH 5’te 1500 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi 69
Çizelge 3.10	pH 8,5’te 1500 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi 70
Çizelge 3.11	pH 5’te 3000 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi 71
Çizelge 3.12	pH 8,5’te 3000 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi 72
Çizelge 3.13	pH 5’te NaOleat miktarının flotasyona etkisi..... 73

Çizelge 3.14	pH 9’da katyonik toplayıcı miktarının flotasyona etkisi.....	75
Çizelge 3.15	500 g/t reaktif miktarında katyonik toplayıcı ile yapılan deneylerde pH’ın etkisi	76
Çizelge 3.16	Diğer flotasyon deneylerinin bulguları	78
Çizelge 3.17	-1000 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi	81
Çizelge 3.18	-500 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi	82
Çizelge 3.19	-180 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi	83
Çizelge 3.20	-100 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi	84
Çizelge 3.21	-75 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi	85
Çizelge 3.22	Temizleme ve süpürme devreleri ürünleri	91
Çizelge 3.23	Yıkama süresinin manyetik ayırmaya etkisi.....	92

SİMGELER DİZİNİ

F	x doğrultusunda taneye etkiyen kuvvet (N)
K_p	Tanenin manyetik duyarlılığı (kütle bazında)
K_m	Ortamin manyetik duyarlılığı (kütle bazında)
M	Tanenin kütlesi (g)
H	Taneye etkiyen manyetik alan şiddeti (gauss)
K	Konsantrenin kütlesi (g)
k	Konsantrenin tenörü (%)
B	Beslemenin kütlesi (ton)
b	Beslemenin tenörü (%)
C	Konsantre kütlesinin besleme kütlesine oranı (ondalık değer)
c	Konsantre tenörü (%)
f	Besleme tenörü (%)
m	Değerli mineralin içerdiği metal miktarı (%)

1. GİRİŞ

Sanayileşmenin etkisi ile hammadde ihtiyacının çığ gibi büyüdüğü 20. ve 21. yüzyılın en önemli üretim ve tüketim maddelerinden birisi çeliktir. 1900 yılı dünya ham çelik üretimi 28,3 milyon ton seviyesinde iken bu rakam 1950 yılında 191,6 milyon ton ve 1975 yılında ise 645,6 milyon tona çıkmıştır. 2013 yılında dünya ham çelik üretimi 1646,6 milyon ton seviyesine tırmanmıştır (url 1). Çelik olmaksızın günümüz teknolojisi ile bir yaşam alanı düşünülemez. Bu kıymetli ürünün ham maddelerinden birisi olan mangan, her geçen gün piyasa tarafından daha fazla talep edilmektedir. 2005 yılında üretilen mangan cevheri miktarı 30,9 milyon ton iken 2011 yılında 47,3 milyon ton'a yükselmiştir (India Bureau of Mines, 2014). Mangan yalnızca çelik üretimde kullanılan bir element değildir, birçok farklı endüstri ham madde olarak mangana ihtiyaç duymaktadır. Batarya ve kimya sanayi tarafından tüketilen mangan miktarı metalürji sanayinden sonra ikinci kalemi oluşturmaktadır. Örneğin; dünyada yılda 20 milyarın üzerinde kuru pil tüketildiği belirtilmektedir (url 2).

Talepteki bu artış işletilmesi kolay ve ekonomik olan yüksek tenörlü mangan yataklarını tüketmek durumundadır. Giderek azalan yüksek tenörlü mangan yataklarına paralel olarak, düşük tenörlü mangan yataklanmaları kıymetlenmekte olup işletmeye alınabilirlikleri araştırılmaya başlanmıştır.

Genel olarak mangan cevheri, demirli mangan cevheri ve manganlı demir cevheri olarak sınıflandırılmıştır. Buna göre en az %35 mangan içeren cevhere; mangan cevheri denir. %10 – 35 arasında mangan içerenlere demirli mangan cevheri ve % 5 – 10 arasında mangan içeren cevherlere; manganlı demir cevheri denilmektedir (U.S. Bureau of Mines, 2014).

Bu çalışmada, Sivas Hafik Bölgesi Esenli Köyü ocağı çok düşük tenörlü mangan cevherinin zenginleştirilmesi ve satılabilir ürün üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla cevher değişik boyutlara öğütülerek minerallerin serbestleşmesinin sağlanması amaçlanmış ve öğütülen malzemeye flotasyon ve manyetik ayırma yöntemleri uygulanmıştır.

1.1 Genel Bilgiler

Yer kabuğunda % 0,1 oranında bulunan mangan elementi 1774 yılında keşfedilmiştir. Johann Gahn tarafından keşfedilen mangan veya manganез, ismini şuan Yunanistan sınırları içerisinde bulunan “*Magnesia*” bölgesindeki kayalardan almıştır. Tarihteki kullanımı taş devrine kadar uzanmaktadır. Siyah renkteki mangandioksit boyar madde olarak mağara resimleri çizmek için kullanılmıştır. İyi bir oksitleyici olan mangandioksit, daha sonraki çağlarda Antik Yunan ve Mısır medeniyetlerinde cam yapımında renksizleştirici olarak kullanılmıştır. Manganın bu özelliğinden günümüzde de faydalanılmaktadır (url 3). Ayrıca antik savaşçıların silahlarında da manganca zengin çelik kullanıldığı görülmüştür. Bu özellikler uzun yıllar unutulmuşsa da 19. yüzyılın başlarında manganın çelik üzerindeki etkileri tekrar gün yüzüne çıkmış ve çelik üretiminde olmazsa olmaz bir konuma yerleşmiştir. Günümüzde mangan yaygın bir şekilde alaşım elementi olarak, metalürji sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca mangan kimya, batarya, ziraat (toprak ıslahı) gibi birçok sektörde kullanılmaktadır (url 3; Fan ve Yang, 1999; Grieco vd., 2014).

Atom numarası 25 olan mangan, elementlerin periyodik tablosunda 4.periyot 7B grubunda yer almaktadır ve bu nedenle bir geçiş elementidir. Ayrıca mangan elektron diziliminde çiftleşmemiş elektron içermesi nedeniyle paramanyetik özellik gösteren bir elementtir. Tübitak’ın (2014) hazırlamış olduğu elementlerin periyodik cetveline göre Mangan’ ın atomik özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir (url 4).

Mangan yer kabuğunda bulunduğu ortama göre farklı oranlarda belirlenmiştir. Çizelge 1.2’de manganın clark sayısı ve çeşitli ortamlardaki bollukları verilmiştir (Gökçe, 2009; Krauskopf, 1979’dan; Rose vd., 1979’ dan).

Çizelge 1.1 Manganın atomik özellikleri (Ürl 4)

Simgesi	Mn
Grubu	7 B
Atom Numarası	25
Bağıl Atom Kütlesi	54,9380
Oda Sıcaklığında	Katı
Erime Noktası	1244 ° C
Kaynama Noktası	1962 ° C
Yoğunluğu	7,43 g/cm ³
Keşfi	1774
Atom Çapı	1,79 Å
Elektronegatiflik	1,55
Elektron Dizilimi	1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁶ d ⁵ 4s ²
Yükseltgenme Basamağı Sayısı	7, 6, 4, 2, 3
Radyoizotopları	Yok

Çizelge 1.2 Manganın clark sayısı, çeşitli kayaç türlerindeki ve ortamlardaki bollukları (Gökçe, 2009)

Clark sayısı	1000 ppm
Ultramafik kayaçlarda	1040 ppm
Mafik kayaçlarda	1500 ppm
Granitik kayaçlarda	390 ppm
Kireçtaşlarında	1100 ppm
Şeyllerde	850 ppm
Toprakta	320 ppm
Bitki külü	6700 ppm
Akarsular	15 ppb
Deniz suyunda	50 ppb

1.2 Manganın Kullanım Alanları

Manganın birçok endüstriyel kullanım alanı bulunmaktadır. Günümüzde dünya mangan tüketiminin büyük bir kısmı cevherden karşılanmaktadır. Şekil 1.1.'de manganın kullanım alanları şematik olarak gösterilmiştir. (Ateşok, 1983; Çilingir, 1996; DPT, 2001; url 3).

Manganın tüketim alanlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

1- Metalurji sanayiinde

Manganın metalürji sanayinde başlıca kullanım alanı çelik üretimidir. Mangan çelik üretiminde çeliğin mukavemetini, sertleştirme tabakası derinliğini ve korozyona karşı dayanımını arttırmaktadır. Ayrıca çeliğin bükülmesini ve şekillendirilmesini kolaylaştırmaktadır. Metalurji sanayinde mangan genel olarak aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır;

- Metallerin oksijensizlendirilmesi ve kükürtsüzleştirilmesinde
- Ferro - Mangan üretimi
- Siliko - Mangan üretimi
- Farklı metallerle değişik özelliklerde alaşımlar yapar
- Yüzey kaplama ve boyama

2- Batarya sanayiinde

3- Boya sanayiinde

4- Cam sanayiinde

5- Seramik sanayiinde

6- İçten yanmalı motor yakıtlarına katkı olarak

7- Bilgisayar sanayiinde

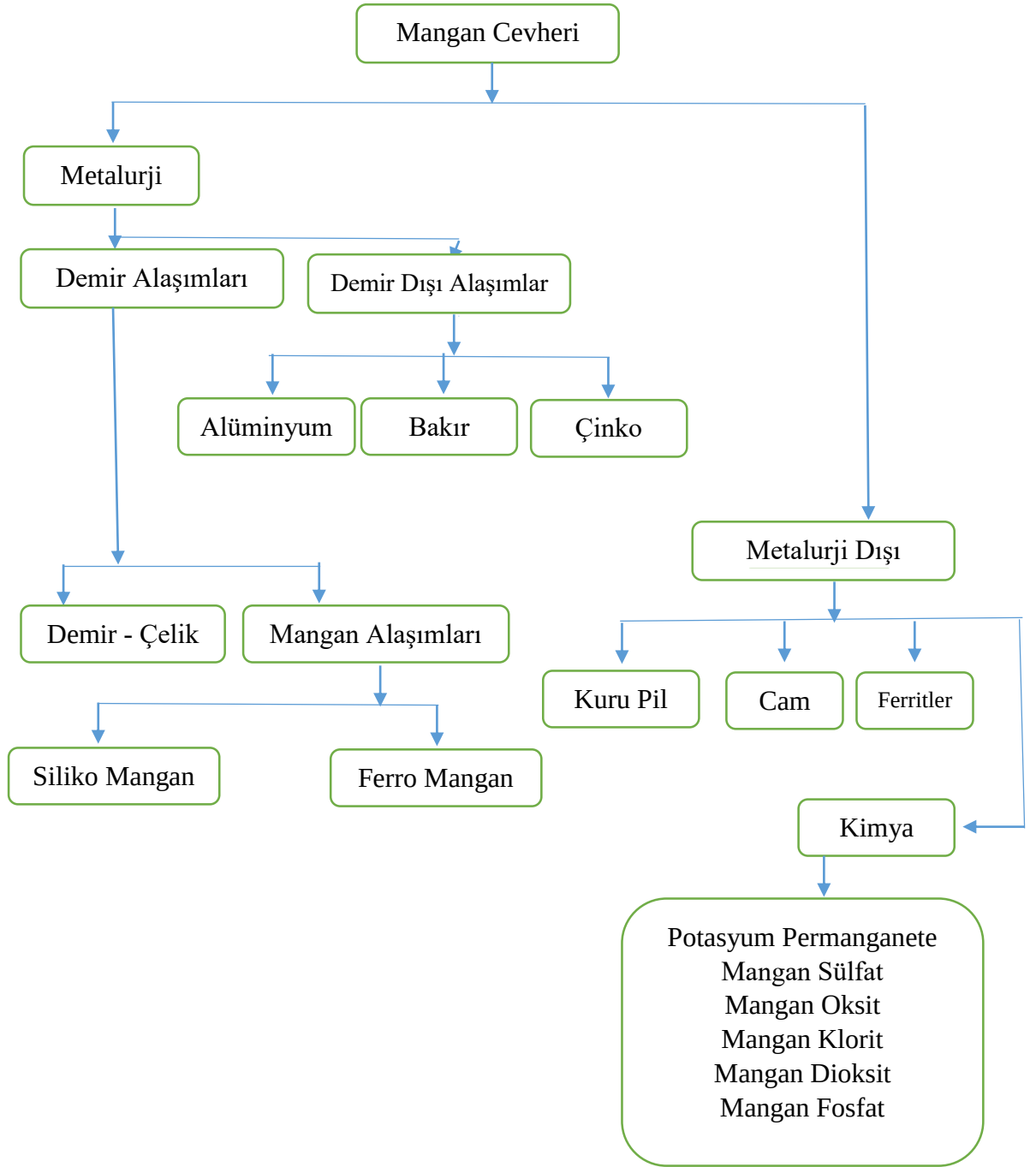
- Yarı iletken üretimi

8- Ziraat (Toprak ıslahı)

9- Hayvancılık (Yem katkısı)

10- Eczacılık

Yukarıdaki liste daha da uzatılabileceği gibi başlıca kullanım alanları bu şekildedir. Başta demir – çelik ve metalürji sanayii olmak üzere birçok alanda kullanılan mangan günümüz teknolojisinin sürekli ihtiyaç duyduğu hammaddedir (Ateşok, 1983; Çilingir, 1996; DPT, 2001; url 3; url 5).



Şekil 1.1 Mangan cevherinin uygulama alanları (Indian Bureau of Mines, 2014).

1.3 Doğada Yaygın Olarak Bulunan Mangan Mineralleri

Yapılarında mangan ihtiva eden 300’den fazla mineral bulunduğu belirtilmektedir (DPT, 2001). Doğada yaygın olarak bulunan başlıca mangan mineralleri ve özellikleri Çizelge 1.3’de verilmiştir.

Çizelge 1.3 Doğada yaygın olarak bulunan mangan mineralleri (DPT, 2001)

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	Mn%	Sertlik	Yoğunluk g/cm ³
Pirolüsit	MnO ₂	Çelik grisi – Siyah	63.2	6 – 7	5
Ramsdellit	MnO ₂	Koyu gri – Siyah	63	3	4.7
Polianit	MnO ₂	Siyah – Çelik	...	6 – 6.5	5
Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	Siyah – Çelik	62	4	4.3
Kriptomelan	KMn ₈ O ₁₆	Siyah – Çelik	45 – 60	5 – 6	4.3
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₈ .2H ₂ O	Siyah – Koyu gri	35 – 60	5 – 6	4.4 – 4.7
Hausmanit	MnMn ₂ O ₄	Kahverengi	72	4.8	4.7 – 5
Braunit	3Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	Kahverengi	50 – 60	6 – 6.5	4.7 – 4.9
Biksibit	(Fe,Mn) ₂ O ₃	Siyah	30 - 40	6	5
Jakopsit	MnFe ₂ O ₄	Siyah	24	6	4.8
Hollandit	BaMn ₈ O ₁₆	Siyah – Çelik grisi	24	6	4.5 – 5
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	Siyah – Çelik grisi	24	5.2 – 5.6	4.5 - 5
Rodokrosit	MnCO ₃	Kırmızı – Pembe	48	3.5 – 4.5	3.3 – 3.6
Rodonit	MnSiO ₃	Pembe	42	5.5 – 6.5	3.4 – 3.6
Alabanit	MnS	Demir siyahı	Değ.(63.2)	3.5 – 4	3.95
Wad	Değişken	Siyah	Değişken	5 – 6	3 – 4.28

Çizelge 1.3’de verilen minerallerden, ekonomik olarak değerlendirilebilenler genellikle manganoksitlerdir. Sülfürlü ve silikatlı minerallerin değerlendirilebilirlikleri çok sınırlı iken sülfürlü mineraller neredeyse hiç değerlendirilemez (Çilingir, 1996; Grieco vd., 2014).

Ekonomik mangan mineralleri için pratik bir yaklaşım olarak yoğunluklarının 5 g/cm³’den küçük, 3 g/cm³’den büyük olması gerektiği ifade edilmektedir. Ayrıca ekonomik olarak en önemli mangan minerallerinin pirolüsit, manganit, pisilomelan, wad, hausmanit ve rodokrosit olduğu belirtilmektedir (Çilingir, 1996).

1.4 Mangan Yatakları

Mangan yatakları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Gökçe, 2009).

1.4.1 Volkanik ve volkano – sedimanter birimler içindeki mangan yatakları

Bu tip oluşumlar, andezitik ve bazaltik volkanik kayaçların yer aldığı volkanik ve volkanosedimanter birimler içinde, genel olarak küçük boyutlu mangan yatakları oluşturur. Yaygın olarak hidrotermal süreçlerin etkisi belirgin olup, gerek su altı volkanizması sırasında sinejenetik olarak, gerekse daha sonrasında epijenetik olarak gelişen sıcak sulu çözeltilerle çevredeki volkanik kayaçlardan çözülen Mn iyonlarının Eh' ın yükseldiği ve asidikliğin azaldığı bölgelerde oksitli yapılar şeklinde çökmesi sonucu oluşuklarının düşünüldüğüne değinilmiştir. Ayrıca düzensiz dış şekilli ve masif içyapılı kütleler halinde gözlenirler. Fakat yer yer, tabakalı, stratabound, stockwork ve damar tipi değişik yataklanma şekilleri gösterebildiklerine de değinilmiştir (Gökçe, 2009).

Bu tip yataklar düşük demir tenörlerine sahiptirler (% 4 – 6) ve Fe/Mn oranları 1/3, 1/4 civarındadır. Fosfor ve kükürt seviyeleri oldukça aşağı seviyededir. Buna rağmen mangan tenörleri % 25 – 40 seviyelerindedir. Yataklanmalardaki SiO₂ oranları (%15 – 20) oldukça yüksektir. Parça cevher üretimine uygun bu cevherleşmenin, kompakt ve iri taneli olabilmesine rağmen konsantrelerinin yüksek SiO₂ içerebileceği belirtilmiştir. Küçük rezervli oldukları için, küçük boyutlu madencilikle işletilip tavuklama ile zenginleştirmeye uygun olduklarına değinilmektedir. (Çilingir, 1996).

1.4.2 Ofiyolitik ve epiofiyolitik kayaçlar ile ilişkili yataklar

Küçük boyutlu zenginleşmelerin gözlemlendiği bu yataklanma şeklinde, özellikle bazaltik ve gabroik kayaçlar, hidrotermal süreçlerden kimyasal kalıntı tipi süreçlere kadar birçok farklı süreç etkisi ile oluşabilir (Gökçe, 2009).

Hidrotermal etkiler ile oluşmuş olanları, genel olarak düzensiz dış şekilli ve devamlılıkları fazla olmayan zenginleşmeler şeklindedir. Kimyasal kalıntı tipi süreçler etkisi ile meydana gelen yapıların ise daha düzensiz dış şekilli ve süreklilikleri fazla olmayan, demirce daha zengin örtüler şeklinde meydana gelebileceği belirtilmiştir (Gökçe, 2009).

1.4.3 Taneli tortul kayaçlarla ilişkili yataklar

Bu yataklarda zenginleşmelerin, yan kayaçların tabakalanma düzlemleri ile uyumlu bantlar ve tabakalar şeklinde olduğu belirtilmektedir. Kalınlıkları genellikle çok ince, devamlılıkları ise çok fazladır (100'lerce km). Birden fazla bant veya mercek üst üste gelebilmektedir (Gökçe, 2009; Stanton'dan 1972 ve Roy'dan 1976).

Bu yataklarda kıtaya yakın kısımlar oksitli (pirolusit, pisilomelan), açık deniz tarafındaki kısımlarsa karbonatlı (Mn – kalsit, rodokrosit) minerallerden oluşmakta olup, aralarında bir geçiş bölgesi bulunmaktadır. Demir oranlarının düşük olması ve Mn/Fe oranının çok yüksek oluşu bu yataklanma şeklinin karakteristik özellikleri olarak belirtilmektedir (Gökçe, 2009).

Bu mangan yatakları ekonomik olarak değerli yataklardır. Ortalama % 25-30 Mn, %20-25 SiO₂, %3-20 Fe, %0,05-1,5 P içerirler. Zenginleştirildiklerinde Mn içeriğinin artırılmasına rağmen P içeriği fazla azaltılamadığı ifade edilmektedir (Çilingir, 1996).

1.4.4 Karbonatlı kayaçlarla ilişkili (Morocco Tipi) mangan yatakları

Bu tip yataklar genelde kırmızı renkli oluşumlar içerisinde gözlenir. Bu yataklanmanın karakteristik örnekleri Fas'ta gözlendiği için "Morocco Tipi" Mn yatakları şeklinde de adlandırılmaktadır (Gökçe, 2009). Bu yataklanmalarda birkaç farklı seviye gözlenebilir, bu seviyelerden alt kısmın pirolusit, üst kısmın ise braunitce zengin olduğu görülmektedir. Karbonatlı mineraller çok fazla gözlenmemekle beraber, Mn tenörleri çok yüksek, Fe, Al ve P içerikleri düşüktür (Roy'dan 1976; Gökçe, 2009)

1.4.5 Lateritik mangan yatakları

Bu yataklar bol yağışlı iklim şartlarında mangan içeren kayaçların başkalaşmasıyla gang minerallerinin ortamı terk etmesi ve mangan minerallerinin ağlar ve mercekler şeklinde, taşındıkları kayaç içerisinde birikimiyle oluşur. Mn tenörleri yüksektir (%40 – 50) fakat bu değer değişkenlik gösterebilir, silisyum oranları ise % birkaç seviyelerindedir. Fe tenörleri % 5-20 arasında değişkenlik gösterebilir. Kükürt ve fosfor seviyeleri çok düşüktür. Sık rastlanan bir yataklanma çeşididir. Daha önce oluşmuş yatakların bu şekilde tekrar zenginleştiği ve yüksek tenörlü yataklar haline geldikleri görülmektedir (Çilingir, 1996; Gökçe, 2009).

1.4.6 Okyanus tabanlarındaki güncel manganlı yumrular

Okyanus tabanındaki güncel mangan yumruları henüz işletilememekle birlikte oldukça büyük potansiyele sahip oldukları belirtilmektedir (Heart 'den 1981; Gökçe, 2009). Bu yumruların ortalama Mn içeriklerinin %15-20 arasında olduğu, Fe içeriklerinin %23'e kadar, Ni içeriklerinin %0,85'e kadar, Cu içeriklerinin %0,71'e kadar ve Co içeriklerinin %0,29'a kadar çıkabildiği belirtilmiştir. Ayrıca yumrular element içeriklerine göre gruplara ayrılmışlardır. (Glasby ve Read'den 1976; Heart'den 1981).

1.4.7 Bataklık ve göl ortamlarında oluşmuş mangan yatakları

Bu yatakların büyük çoğunluğu güncel oluşumlar şeklinde, küçük boyutlu ve ekonomik olarak pek değerli olmayan zenginleşmeler meydana getirirler. Kristallenmiş yapıları arasında göze çarpan mineraller kriptomelan, pisilomelan ve pirolusittir. Mn ve Fe içeriklerinin yüksek olduğu ifade edilmektedir. Genellikle ekonomik olarak potansiyel durumdadırlar (Callender ve Bowser'den,1976; Gökçe, 2009).

1.4.8 Metamorfik mangan yatakları

Metamorfik mangan yatakları daha önce bahsedilen mangan yataklanmalarından herhangi birinin metamorfizma geçirmesi sonucu oluşurlar. Birincil sedimanter yataklar zayıf metamorfizmaya uğrarlarsa, ekonomik yataklar oluşur. Bu tip yatakların hausmanit, braunit içeren mangan oksitlerce zengin yataklar şeklinde gözlendiği belirtilmektedir (Çilingir, 1996; Gökçe, 2009).

1.5 Braunit

Braunit minerali 1827 yılında Alman bilim adamı Wilhelm von Braun tarafından keşfedilmiş olup kimyasal bileşimi $Mn^{2+}Mn_6^{3+}(SiO_4)O_8$ ile verilmektedir. Braunitin kimyasal bileşeni bu şekilde verilmesine rağmen kristal kafesine farklı elementlerde girebilir. Örneğin yapılan bir çalışmada, braunitin mikro analiz sonuçlarında MnO_2 ve SiO_2 'ye ilave olarak Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , BaO , Na_2O , K_2O , B gibi bileşenlerin varlığı da belirlenmiştir (Ostwald, 1982).

Saf braunit % 63,60 Mn içermekte olup bu değer çoğu mangan mineralinin mangan içeriğinden yüksektir.

Braunitin yoğunluğu ($\sim 4,8 \text{ g/cm}^3$) gang mineraline göre yüksek olduğundan, braunit serbestleşmenin sağlandığı tane iriliklerinde uygun zenginleştirme yöntemi / yöntem kombinasyonları kullanılarak ucuz bir şekilde zenginleştirilebilir (Çilingir, 1996; Oliazadeh vd., 2003). Braunit paramanyetik özellik göstermesi nedeniyle, serbestleşme tane iriliğine bağlı olarak, manyetik ayırma yöntemi ile de ön ve/veya nihai konsantre üretilecek şekilde zenginleştirilebilir (Grieco vd, 2014). Braunitin silikatlı bir mangan minerali olması nedeniyle, silikatlı gang minerallerinin yüzey özellik farklılıklarından yararlanılarak zenginleştirilmesinin zor olacağı bilinmektedir (Ateşok, 1981). Mangan-silikat minerallerinin, genellikle flotasyonla zenginleştirmeye uygun olmadığı belirtilmektedir (Ateşok, 1981; Çilingir, 1996).

Braunit ile ilgili daha geniş bilgi şu kaynaklarda bulunabilir; Dasgupta ve Manickavasagam 1981; Ostwald ve Nayak 1993; Buhn vd. 1995; Vellila ve Jimenez 2003 (Grieco vd, 2014).

1.6 Manganın Üretim ve Tüketim Verileri

1.6.1 Dünya manganez cevheri üretimi

Mangan cevheri/konsantresi üretiminin yıllara göre ülkeler bazındaki dağılımı Çizelge 1.4’te verilmiştir (USGS, 2014). Çizelge 1.4’ün incelenmesinden görüleceği gibi 2012 yılında, toplam 15.800.000 ton Mn içeren, 47.100.000 ton cevher/konsantre üretimi yapılmıştır. Yine Çizelge 1.4’ten Dünyada en büyük mangan cevheri/konsantresi üreticisi ülkenin Çin olduğu; bunu sırasıyla Güney Afrika ve Avustralyanın izlediği görülmektedir. Mangan içeriği yönünden karşılaştırmanın yapıldığında 2012’ yılında Güney Afrika’nın birinci sırada yer aldığı, Avustralya ve Çin’in sırasıyla 2. ve 3. sırada yer aldığı görülmektedir. Bu durum tenör aralık değerlerinden de görüleceği gibi Güney Afrika cevher/konsantre’lerinin Mn yönünde daha kaliteli olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca ülkemizin, mangan cevheri konsantresi üretiminde, çizelgede yer almadığı görülmektedir. Genel olarak 2009 yılındaki küresel bir sapma hariç yıllara göre mangan cevheri/konsantresi ve metal içeriğinde artış eğilimi görülmektedir.

Çizelge 1.4 Dünya mangan cevheri/konsantresi üretimi x1000 ton (USGS, 2014)

Ülke		% Mn	2008	2009	2010	2011	2012
Avustralya	Cevher/Konsantre		4,812	4,451	6,474	6,963	7,531
	Mn İçeriği	37 – 51	2,320	2,140	2,650	2,860	3,080
Brezilya	Cevher/Konsantre		3,200	2,275	3,215	3,480	3,330
	Mn İçeriği	33 – 51	1,280	1,030	1,223	1,426	1,330
Burma	Cevher/Konsantre		357	607	750	586	286
	Mn İçeriği	40	143	243	300	234	115
Çin	Cevher/Konsantre		11,000	12,000	13,000	14,000	14,500
	Mn İçeriği	20 – 30	2,200	2,400	2,600	2,800	2,900
Gabon	Cevher/Konsantre		3,248	1,992	3,201	4,070	3,637
	Mn İçeriği	28 – 34	1,559	956	1,536	1,858	1,650
Gana	Cevher/Konsantre		914	882	1,529	1,729	1,244
	Mn İçeriği	28 – 34	256	248	426	484	348
Hindistan	Cevher/Konsantre		2,293	2,374	2,858	2,542	2,225
	Mn İçeriği	10 – 54	826	845	1,013	895	800
Kazakistan	Cevher/Konsantre		1,117	982	1,094	1,096	1,056
	Mn İçeriği	35 – 36	400	360	390	390	380
Malezya	Cevher/Konsantre		537	469	900	598	1,100
	Mn İçeriği	32 – 45	209	183	351	233	429
Meksika	Cevher/Konsantre		472	330	485	468	515
	Mn İçeriği	36 – 37	170	119	175	171	188
G. Afrika	Cevher/Konsantre		6,807	4,579	7,172	8,652	8,943
	Mn İçeriği	30 – 48	2,900	1,900	2,900	3,400	3,600
Ukrayna	Cevher/Konsantre		1,447	932	1,589	972	1,039
	Mn İçeriği	30 – 35	492	317	540	330	416
Diğer	Cevher/Konsantre		1,700	1,660	1,850	1,720	1,650
	Mn İçeriği	X X	610	592	648	585	572
Toplam	Cevher/Konsantre		37,900	33,800	44,100	46,900	47,100
	Mn İçeriği	X X	13,400	11,300	14,800	15,700	15,800

Çizelge 1.4 ile ilgili detaylı bilgiler USGS'nin 2014 yılında yayınlanan '2012 Mineral Yearbook' mangan raporundan elde edilebilir. Ülkemizin 2011 yılındaki cevher/konsantre üretimi 72000 ton civarındadır. Ülkemiz 2012 yılında 30.200 ton Mn içeriğine tekabül eden 86.300 ton mangan cevheri/konsantresi üretmiştir. Ülkemiz 2012 yılında başta Çin olmak üzere (51.693 ton) yurt dışına 86.338 ton cevher satmıştır (Indian Bureau of Mines, 2014).

Türkiye'de mangan cevherleri genel olarak 3 farklı tenör aralığında pazarlanmaktadır.

1. % 42-44 Mn Fe < %5 parça cevher
2. % 40-42 Mn Fe < %5 parça cevher
3. % 34-36 Mn SiO₂ > %20

Bu tenör aralığına bağlı kalınarak fiyatlandırma yapılır. 1.Grup cevher/konsantre fiyatı haziran 2012 için; 5,5–5,6 US\$/DMTU olarak verilirken 2.Grup cevher/konsantre fiyatı haziran 2012 için; 5,3–4,4 US\$/DMTU, 3.Grup cevher/konsantre fiyatı haziran 2012 için; 4,5–4,4 US\$/DMTU arasında değişmektedir. Bu fiyatlar CIF bazında Çin teslimi olarak verilmiştir (Indian Bureau of Mines, 2014).

1.6.2 Dünya mangan tüketimi

Daha önce de belirtildiği üzere dünyada üretilen mangan cevherinin büyük bir kısmı metalürji endüstrisinde tüketilir (yaklaşık % 95). Çizelge 1.5'de dünya mangan cevheri tüketimi metal içeriği bazında ülkelere göre verilmiştir. Çizelge 1.5'in incelenmesinde görüldüğü gibi Çin yaklaşık 9.269.000 ton ile (dünya tüketiminin %56,10'u) en büyük mangan cevheri tüketicisi konumundadır. Çin'i 871.000 ton ile Ukrayna, 736.000 ton ile Güney Afrika izlemektedir. Çizelge 1.5'de Türkiye'nin tüketimi ile ilgili veri, ulaşılamadığından mevcut değildir.

Çizelge 1.5 Dünya mangan tüketim (metal içeriği) x1000 ton
(Indian Bureau of Mines, 2014)

Ülke	2007	2008	2009	2010	2011
Brezilya	654,90	210,50	309,00	149,00	285,70
Çin	5784,80	6564,60	6818,80	7511,60	9268,80
Fransa	178,10	242,70	22,00	249,20	215,60
Güney Afrika	798,90	645,20	251,10	549,10	735,90
Güney Kore	295,10	363,40	309,30	398,90	598,00
Japonya	455,90	469,00	387,10	473,30	401,90
Norveç	456,30	523,90	227,30	471,30	459,30
İspanya	159,50	274,10	14,90	179,60	206,90
Ukrayna	1259,30	1410,90	511,00	994,60	870,90
Diğer Ülkeler	3573,50	2870,00	2289,80	2726,80	3480,00
Toplam	12616,30	13574,30	11137,30	13703,70	16523,00

1.6.3 Dünya ferromangan ve silikomangan üretimi

Bilindiği gibi mangan cevherinin/konsantresinin en büyük kullanım alanı mangan alaşımı (ferromangan ve silikomangan) üretimidir. USGS verileri incelendiğinde dünyada en büyük mangan alaşımı üreticisinin 2012 yılı itibari ile Çin olduğu ve bu ülkeyi sırasıyla Hindistan, Güney Afrika ve Ukrayna'nın izlediği görülmektedir. 2012 yılı itibari ile dünya genelinde yaklaşık 17.800.000 ton mangan içeren alaşım üretilmiş olup bunun yaklaşık 10.000.000 tonu (% 56.46) Çin tarafından üretilmiştir. Bu üretimin de büyük bir kısmının siliko mangan olduğu söylenilebilir (USGS, 2014). Ülkemiz'e ait mangan alaşımı üretim verilerine ulaşamamıştır.

1.6.4 Türk demir çelik sektöründe tüketilen mangan ürünleri

Çizelge 1,6'da ülkemizde mangan cevheri ve mangan alaşımları tüketim miktarı verilmiştir. Çizelge 1,6'nın incelenmesinde görüldüğü gibi mangan cevheri ve mangan alaşımları tüketimi genel olarak yıllara göre artış eğilimi göstermiştir.

Çizelge 1.6 Demir çelik sektörümüzde kullanılan mangan ve türevleri (DPT, 2001)

Ürün	Tüketim Yeri	(Ton)						Toplam
		1994	1995	1996	1997	1998	1999	
Mangan Cevheri	Kardemir	-	-	-	-	-	-	-
	İsdemir	-	-	-	-	-	-	3,056
	Erdemir	29,772	14,402	16,383	32,662	23,935	31,605	186,313
	Toplam	29,772	14,402	16,383	32,662	23,935	31,605	189,369
Demirli Mangan Cevheri	Kardemir	4,336	-	1,676	-	-	533	12,892
	İsdemir	14,570	10,749	20,579	10,771	12,953	19,642	136,775
	Erdemir	-	-	-	-	-	-	-
	Toplam	18,906	10,749	22,255	10,771	12,953	20,175	149,667
Ferromangan	Kardemir	4,053	3,701	2,507	1,498	1,240	1,244	23,842
	İsdemir	6,127	3,516	6,783	7,025	6541	7,679	41,416
	Erdemir	7,592	7,480	12,803	12,250	12,596	11,934	83,199
	Toplam	17,772	14,697	22,093	20,773	20,377	20,857	158,457
Ferrosiliko Mangan	Kardemir	-	-	3,116	2,957	3,591	2,613	12,277
	İsdemir	2,231	1,596	2,659	2,673	2,876	3,233	22,298
	Erdemir	-	-	-	-	-	-	-
	Toplam	2,231	1,596	5,775	5,630	6,467	5,846	34,575

Demir çelik endüstrisinde mangan cevheri doğrudan kullanılabildiği gibi FeMn ve SiMn şeklinde demir alaşımları halinde kullanılabilir. Mangan cevheri sıcak metal üretmek amacı ile direkt kullanılmaktadır. Cevher/konsantre'nin Mn tenörüne bağlı olarak değişmekle birlikte ortalama 1 ton sıcak demir üretmek için 5 kg mangan cevherine ihtiyaç vardır. Kullanılacak bu cevherin sert ve yoğun olması istenirken kırılğan olmasının istenmediği belirtilmektedir.

Türkiye 2012 yılında 30.565 ton FeMn ithal etmiştir. Türkiye'nin 2012 yılında tükettiği FeMn miktarı ise 30.300 tondur. Türkiye ürettiği ton çelik başına ortalama olarak 2001 yılında 2,2 kg, 2012 yılında 1,1 kg yüksek karbonlu FeMn tüketmiştir. 2012 yılında ülkemiz 252.756 ton SiMn ithal etmiştir, Türkiye'nin 2012 yılında tükettiği SiMn miktarı ise 251.500 tondur. Türkiye ürettiği ton çelik başına ortalama olarak 2001 yılında 7,1 kg, 2012 yılında ise 7,8 kg SiMn tüketmiştir (I.M.I., 2012).

Ülkemizin 2012 yılı reel mangan alaşımı tüketimi 340.200 ton mertebesindedir. Üretilen çeliğin tonu başına tüketilen toplam Mn alaşımı miktarı 2012 yılı için 9,5 kg'dır. Ülkemiz 2011 yılında 72.000 ton cevher üretmiş olup 100.000 ton cevher ihraç etmiştir. Bu da göstermektedir ki son yıllarda Türkiye'deki demir – çelik fabrikalarının Mn cevheri ihtiyacı yok denecek kadar azdır ve Mn ihtiyacı kullanılan Fe cevherinden karşılanmaktadır. Buna karşın ülkemizin Mn alaşım ithalatı yıllar itibari ile 2001 yılında 147.000 tondan 2012 yılında 340.000 tona ulaşmıştır. Dolayısıyla bu değerler göstermektedir ki ülkemizin son yıllarda Mn alaşımlarına olan talebi artmaktadır (I.M.I., 2012; Indian Bureau of Mines, 2014).

Ortalama olarak bir ton ham çelik üretmek için 5kg FeMn ve 7 kg SiMn gerekmektedir. Ayrıca ortalama olarak bir ton paslanmaz çelik üretmek için 50 kg FeMn gerekmektedir. 1 ton FeMn üretmek için 2.4 ton mangan cevheri (bu değer cevherin Mn içeriği'ne bağlı olarak değişebilir) ve bir ton SiMn üretmek için 1.8 ton mangan cevherine ihtiyaç duyulmaktadır (Indian Bureau of Mines, 2014).

Örneğin Hint demir – çelik sanayinde yüksek fırına beslenecek cevherlerde 25-30 % Mn, 5-25 % SiO₂, 5-8 % Al₂O₃, 14-26 % Fe ve % 0,074-0,34 P istenmektedir. Ferromangan üretimde istenilen Mn cevherinde ise yüksek Mn ve Mn/Fe oranının yanı sıra 38-48 % Mn, 7-15 % Fe, 2,5-7 Mn/Fe oranı, 7,5-13 % SiO₂, 2-6 % Al₂O₃ ve % 0,15'den az P istenmektedir (Rao vd.,1997).

1.7 Manganın Türkiye ve Dünya Rezervleri

Dünya manganez rezervleri Çizelge 1.7’de, ülkemiz manganez rezervleri ise Çizelge 1.9’da verilmiştir. Çizelge 1.7’deki rezervler metal içeriği olarak verilmiştir. Ülkemiz rezervi ise hem metal içeriği hem de cevher olarak verilmiştir. Ayrıca Çizelge 1.9’deki DPT, 2001 verilerine ülkemizde küçümsenmeyecek rezerv varlığına sahip Sivas rezervleri ilave edilmiştir.

1.7.1 Dünya mangan cevheri rezervleri

Çizelge 1.7’nin incelenmesinde görüleceği gibi dünyanın en büyük yatakları G.Afrika, Ukrayna, Kazakistan, Gabon, Brezilya, Çin ve Hindistanda bulunmaktadır. Dünyanın kanıtlanmış mangan kaynaklarının %75’i G.Afrikada %10’u ise Ukraynada bulunmaktadır. Ayrıca mangan cevheri görünür rezervlerinin (kanıtlanmış) ülkelere göre dağılımı ve Mn tenörleri Çizelge 1.8’de verilmiştir. Ülkemiz bu rezerv dağılımında küçük bir yer teşkil etmektedir.

Çizelge 1.7 Dünya mangan metal içeriği rezervleri x1000 ton (USGS,2015)

Ülke	Rezervler
Amerika Birleşik Devletleri	97.000
Brezilya	54.000
Burma	Ulaşılabılır değil
Çin	44.000
Gabon	24.000
Gana	Ulaşılabılır değil
Hindistan	52.000
Kazakistan	5.000
Malezya	Ulaşılabılır değil
Meksika	5.000
Güney Afrika	150.000
Ukrayna	140.000
Diğer	Küçük
Toplam	570.000

Çizelge 1.8 Mn görünür rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (Tolymbekov vd. 2008)

Ülke	Görünür Rezerv (milyon ton)	% Mn
Güney Afrika	1050	40-50
Ukrayna	650	28-30
Kazakistan	425	20-25
Gabon	245	40-50
Çin	240	28-30
Gürcistan	200	20-22
Brezilya	180	30-32
Avustralya	75	40-50
Hindistan	40	20-35

1.7.2 Türkiye mangan rezervleri

Çizelge 1.9 incelendiğinde görüleceği gibi ülkemizdeki Mn rezervleri görünür, muhtemel ve mümkün olmak üzere yaklaşık 10 milyon ton mertebesinde. Bu rezervlerin büyük kısmı Denizli–Tavas, Sivas–Merkez ve Hafik ilçelerinde bulunmaktadır.

Çizelge 1.9 Türkiye Mangan Cevheri Rezervleri (DPT, 2001 ve Ayaz, 2012)

Yatak Adı	İli ve İlçesi	Rezerv Görünür+Muhtemel (Bin ton)	Tenör (%)	Metal İçeriği	Açıklama
Dokuz tekne	Adana-Selimiye	76,50	20,00	15,30	25Fe+18,14 SiO ₂
Kontromtaşı	Artvin-Ardanuç	10,00	38,50	3,85	6,30Fe+1,38 SiO ₂
Paşalık	Artvin-Ardanuç	8,00	21,00	1,68	13,0Fe+19,0 SiO ₂
Balçı	Artvin - Borçka	20,00	42,17	8,43	5,6Fe+10 SiO ₂
Seçkiyat	Artvin - Borçka	28,80	34,09	9,82	1,67Fe+21,51SiO ₂
Korucular	Artvin - Borçka	18,75	42,80	8,02	
Korucular	Artvin - Borçka	20,25	22,90	4,64	
Çavdarlı	Artvin - Şavşat	30,00	31,78	9,53	8,99Fe+10,28SiO ₂
Ulukent	Denizli-Tavas	4000,00	33,86	1354,40	5,53Fe+18,27SiO ₂
Çağırangözü	Denizli-Tavas	5,00	57,85	2,89	
Erdoğan	Denizli-Tavas	9,20	40-45	3,86	
Dilli	Erzinacan- Kemaliye	24,00	43,95	10,54	0,73Fe+2,58 SiO ₂
Dostallı	Gaziantep-Burç	2,50	45,30	1,13	22,30 SiO ₂
Karlıca	Gaziantep-Burç	8,40	34,73	2,91	
Zülfikar	Gaziantep-Burç	30,00	32,62	9,78	36,29 SiO ₂
Y.Kalecik	Gaziantep- Musabeyli	9,00	30-48	3,60	15,40 SiO ₂
K.Mustafapaşa	Gaziantep- Musabeyli	145,00	53,65	7,78	21,50 SiO ₂
Suçikan	Muğla-Fethiye	5,00	32,90	1,65	
Mendos	Muğla-Fethiye	23,00	49,35	11,35	
Çancıkorun	Rize-Fındıklı	5,00	46,90	2,35	4,70 SiO ₂
Çayırüzü	Rize- Çamlıhemşin	4,50	40,00	1,80	
Çubuklu	Trabzon-Araklı	18,00	45,00	8,10	
Kızırnas	Trabzon-Araklı	3,60	49,23	1,77	
Çağlayan	Trabzon-Maçka	1,50	45,30	0,68	4 Fe
Küçükyaz	Trabzon-Maçka	3,75	51,00	1,92	3 Fe
Ocaklı	Trabzon-Maçka	28,00	35,00	9,80	3 Fe
Kızılamba	Zonguldak-Ereğli	19,00	35,00	6,65	
Düzpelit	Zonguldak-Ereğli	5,00	25,00	1,25	
Gümüştepe	Sivas - Merkez	4070,00	36-54	1831,50	
Yakupoğlu	Sivas	234,00	35	81,90	
Hafik Esenli	Sivas - Hafik	2000,00	15	300,00	
İmranlı	Sivas	25,00	52	13,00	
TOPLAM		10890,00	34,92	3802,40	

1.8 Mangan Konsantrelerinde Aranan Özellikler

Mangan cevherleri/konsantreleri'nde kullanım alanlarına göre farklı özellikler istenmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi mangan cevherleri/konsantreleri metalurji (FeMn/SiMn), demir çelik, batarya, kimya, kurşun-çinko metalurjisinde, özel alaşımlı çelik imalatı gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. Bu sektörlerde kullanılan mangan cevherleri/konsantreleri'nde farklı özellikler istenmektedir. Manganın yaygın olarak kullanıldığı alanlarla ilgili olarak mangan konsantrelerinde aranan özellikler aşağıdaki kısımlarda açıklanmıştır.

1.8.1 Metalurjik mangan konsantreleri

Metalurji sanayiinin isteği üzerine üretilen mangan konsantrelerin içerikleri metalürjik işlemlerin sağlıklı ve ekonomik olarak gerçekleştirilmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Mangan cevher/konsantreleri'nde belirli tenörleri aşan SiO_2 , P, Zn, Pb için ceza uygulanır. Ayrıca istenilen tenör değerinden fazla her ünite için ilave ödeme yapılır. Genel olarak metalürji sanayinde kullanılacak mangan cevherleri/konsantrelerinin nitelikleri aşağıdaki gibidir (Çilingir, 1996; Rao vd., 1997).

$$\text{Mn} \geq \% 44$$

Her bir birim Mn/Fe 6/1'den büyük

$$\text{P} < \% 1,5-0,2$$

$$\text{Cu} + \text{Pb} + \text{Zn} < \% 0,1-0,3$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 < \% 15$$

Genel olarak yüksek fırına beslenecek cevherin parça iriliğinin 25 - 85 mm aralığında olması gerektiği belirtilmektedir. -25 mm tane boyutu maksimum %10, +85 mm tane boyutu da maksimum %10'u geçmemelidir. Ayrıca çelik ergitme üniteleri için (SMS) besleme tane iriliğinin 10 - 40 mm aralığında olmasının gerektiği belirtilmektedir. -10 mm maksimum %10, +40mm maksimum %10 değerlerini geçmemelidir (Indian Bureau of Mines, 2014).

Bu özellikler genel olarak yukarıdaki gibi olmasına rağmen farklı kaynaklarda hem yüksek fırın için hem metalurji sanayinde kullanılan Mn konsantrelerinin özelliklerinde farklılıklar olduğu görülmektedir.

Örneğin yüksek fırında kullanılacak mangan cevheri için aranan nitelikler aşağıdaki gibidir (Rao vd., 1997).

$$\text{Mn} \geq \% 25-30$$

$$\text{SiO}_2 \leq \% 5-25$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \leq \% 5-8$$

$$\text{Fe} \% \leq 14-26$$

$$\text{P} \leq \% 0,074 - 0,34$$

Ferromangan üretimde kullanılacak konsantrelerin nitelikleri aşağıdaki gibidir (Rao vd., 1997).

$$\text{Mn} \geq \% 38 - 48$$

$$\text{SiO}_2 \leq \% 7,5 - 13$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \leq \% 2 - 6$$

$$\text{Fe} \% \leq 2,5 - 7$$

$$\text{P} \leq \% 0,15$$

$$\text{Mn/Fe} \geq 2,5 - 7$$

1.8.2 Batarya ve kimya sanayii konsantreleri

Kimya ve batarya sanayinde (kuru pil) kullanılacak olan mangan konsantrelerinin yüksek mangandioksit içeriğine sahip (aktif oksijence zengin) bilhassa pirolusit, manganit, vernadit içerikli olması gerektiği ifade edilmiştir. Konsantrelerin demir içeriğinin düşük, bakır, nikel, arsenik, krom gibi elementleri oldukça düşük (eser) miktarda içermelidir. Fiziksel olarak mineral ince kristaller halinde ve yüksek yüzey alanına sahip gama kristal yapısında kristallenmelidir. Batarya sektöründe doğal MnO_2 cevheri dışında kimyasal olarak aktifleştirilmiş MnO_2 ve elektrolitik MnO_2 gibi sentetik ürünlerde kullanılmaktadır. Genel olarak kimya sanayinde MnO_2 içeriği yüksek cevher veya yüksek tenörlü pirolusit, değişik mangan kimyasalları (Potasyum permanganat, Hydroquinone, Mangan sülfat, Mangan oksit, Mangan klorit) üretmek için kullanılır (Çilingir, 1996; Indian Bureau of Mines, 2014).

Çilingir (1996)'e göre bu konsantrelerin nitelikleri aşağıdaki gibidir.

$$MnO_2 \geq 70-85$$

$$Mn \geq 53$$

$$Fe \leq \%3$$

$$SiO_2 \leq \%3-5$$

$$Al_2O_3 \leq \%3$$

$$P \leq \%0,1 -0,2$$

$$Ni, Co, As \leq 0,05$$

$$Ca \leq \% 2-3$$

Kuru pil yapımında kullanılan konsantrelerde MnO_2 farklı değerler almaktadır. Çilingir (1996) konsantredeki MnO_2 miktarının en az % 80 olması gerektiğini belirtmiştir. Indian Bureau of Mines (2014)'ın raporuna göre konsantre/cevher'deki MnO_2 miktarının alt sınırı % 72'dir.

1.9 Manganın Zenginleştirme Yöntemleri

Cevherin minerolojik bileşimi, serbestleşme tane iriliği, değerli ve değersiz mineraller arasındaki özellik farklarına bağlı olarak hemen hemen tüm zenginleştirme yöntemleri mangan cevherinin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Zenginleştirme akım şemaları basit zenginleştirme yöntemlerinden (ufalama, tavuklama, klasifikasyon) oluşabileceği gibi, daha karmaşık akım şemalarından da yararlanılmaktadır. Bu amaçla gravite ayırma, manyetik ayırma, flotasyon, liç ile zenginleştirme gibi karmaşık süreçler içeren akım şemaları uygulanabilir. Basit yöntemlerde genellikle kazanım verimleri düşük olmaktadır. Bu nedenle verimi artırmak için ileri düzeyde akım şemalarına ihtiyaç duyulmaktadır (Weiss, 1985; Çilingir, 1996).

Mangan zenginleştirmede uygulanan yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1.9.1 Tavuklama ile mangan zenginleştirilmesi

Tavuklama veya elle ayıklama (triyaj) cevher zenginleştirmede kullanılan ilk yöntemlerdendir. Minerallerin renk, parlaklık, ışınlam, özgül ağırlık farkı ve genel görünüm farklarından yararlanılarak yapılmaktadır. Genellikle yüksek tenörlü iri tanede serbestleşen mangan cevherlerinde uygulanmaktadır. Gelişmiş ülkelerde otomatik cihazlar ile yürütülmektedir (Önal, 1985; Çilingir, 1996; Yiğit ve Toroğlu, 2014).

1.9.2 Mekanik özellik farkına dayalı mangan zenginleştirilmesi

Mangan madenciliğinde mangan minerallerinin kırılma yan kayacın zor kırıldığı cevherlerde uygulanmaktadır. Kilce zengin pirolusit ve vernadit minerallerinin zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Sınıflandırma işleminde tane iriliğine bağlı olarak elekler, mekanik sınıflandırıcılar ve siklonlar kullanılmaktadır. Bu yöntemler bazen nihai zenginleştirme amacıyla kullanıldığı gibi bazende ön zenginleştirme amacı ile kullanılırlar. Bu zenginleştirme yöntemi zenginleştirme sürecinin ilk aşamasında yer alır. Ayıklama öncesinde yapıyorsa cevherin üzerindeki kir ve tozun temizlenmesini, cevherin kolay tanınmasını sağlar. Ayrıca kilce zengin şlamin uzaklaştırılması daha sonraki zenginleştirme aşamalarında (gravite, manyetik, flotasyon) olası problemleri ortadan kaldırır. Örneğin flotasyon ve liç işleminde sarfiyatı ve filtrelerin tıkanması gibi (Önal, 1985; Çilingir, 1996; Yiğit ve Toroğlu, 2014).

1.9.3 Gravite ile mangan zenginleştirilmesi

Gang mineralleri ile mangan mineralleri arasında gravite ayırma uygulaması için yeterince yoğunluk farkı bulunmaktadır. Çizelge 1.3’de görüleceği gibi birçok mangan mineralinin yoğunluğu $3,00 \text{ g/cm}^3$ ’ten büyüktür. Gravite yönteminin seçiminde cevherin serbestleşme tane iriliği önemli bir rol oynamaktadır. Genel olarak gravite zenginleştirme yöntemi iri tane boyutunda serbestleşen cevherlere uygulanmaktadır. İri tane boyutlarında cihazların verimliliği daha yüksektir. Mangan cevherinin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan gravite yöntemler ve çalışma boyutları aşağıda verilmiştir. Ayrıca aşağıda verilen cihazlara ek olarak daha farklı zenginleştirme cihazları kullanılabilir. Akım şemalarında bu yöntemlerden bir veya bir kaçını birlikte kullanılabilir (Önal, 1985; Çilingir, 1996; Acarkan ve Önal, 2014).

Durgun ağır ortam yüzdürme – batırma	50 – 5 mm
Ağır ortam siklonlarında zenginleştirme	10 – 20 mm
Humprey sipirallerinde zenginleştirme	6 – 0,3 mm
Jiglerde zenginleştirme	30 – 1 mm
Sallantılı masalarda zenginleştirme	2 – 0,05 mm
MGS	0,3 – 0,1 mm

1.9.4 Flotasyonla mangan zenginleştirme

Flotasyon değerli mineral ve gang mineralleri arasındaki yüzey özellikleri farklılıklarından yararlanılan fizikokimyasal bir zenginleştirme yöntemidir. Flotasyon teorisi, 3 fazı içermesi (katı – sıvı – hava) birçok alt proses ve etkileşimden oluşması nedeniyle karmaşıktır ve tümüyle anlaşılamamıştır. Pülpden minerallerin flotasyon ile ayrılması birincil olarak taneler arasındaki ıslanabilirlik farkına bağlıdır. Yüzdürülmesi istenen taneler su sevmez (hidrofobik) olmalı ve seçimli olarak hava kabarcığına tutunmalıdırlar. Kömür, sülfür gibi birkaç mineral hariç çoğu mineral doğal olarak su seven (hidrofilik) özellik göstermesi nedeniyle, minerallerin yüzeyleri toplayıcı olarak isimlendirilen reaktiflerle muamele edilerek su sevmez karakter kazandırılır. Ayrıca flotasyonda birçok yardımcı reaktif kullanılmaktadır. Bunlar mineral yüzeyine toplayıcı adsorbsiyonunu arttıranlar (canlandırıcı), azaltanlar (bastırıcı), kararlı bir köpük oluşmasını sağlayan köpürtücüler, randıman ve seçimliliği maksimize etmeyi sağlayan ortamın pH'ını düzenleyen pH ayarlayıcı reaktifler olarak sınıflandırılabilir (Fuerstenau ve Han, 2003; Çilek, 2009).

Pülpden flotasyon ile mineral kazanma prosesi 3 mekanizma ile gerçekleşmektedir bunlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Wills, 2005);

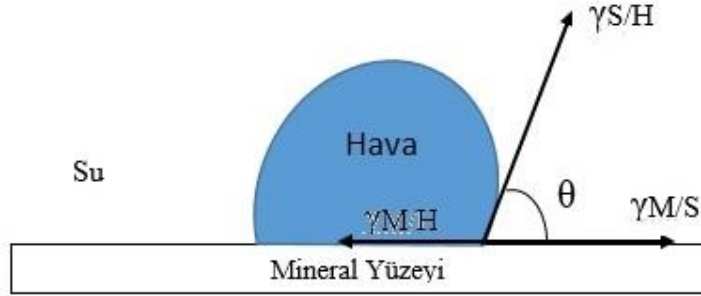
1. Hava kabarcıklarına seçimli tutunma (Gerçek Flotasyon)
2. Köpük fazına giden su ile sürüklenme
3. Hava kabarcıklarına tutunmuş olan köpük fazındaki taneciklerin arasına fiziksel tuzaklanma.

Flotasyon yöntemi genellikle ince tane boyutlarında uygulanmaktadır maksimum 0,2 mm tane boyutu ile ifade edilmektedir (Wills, 2005; Çilek, 2009).

Mineral tanelerinin ıslanabilirliği ve reaktiflerin adsorbsiyonunun sebep olduğu değişebilen ıslanabilirlikleri temas açısı ile ifade edilir. Sıvı içindeki katı yüzeyine tutunan kabarcığın oluşturduğu açı olup bu açı denge temas açısıdır ve 3 fazın dengede olduğu durumda sıvı faz tarafından ölçülür.

Şekil 1.2'de kabarcık ve partikül ayırmaya neden olan kuvvetler gösterilmiştir. Çekme kuvvetleri mineral yüzeyi ve kabarcık yüzeyi arasında bir açı oluşmasına sebep olur ve denge durumunda $\gamma_{M/H} = \gamma_{M/S} + \gamma_{S/H} \cdot \cos\theta$ şeklindedir.

Tane-kabarcık ara yüzeyini kırmak için gerekli olan kuvvet atezyon (tutunma işi) olarak isimlendirilir ve $W_{M/H}$ ile gösterilir. Mineral hava yüzeyini ayırmak ve ayrı hava su ve mineral su arayüzeyleri oluşturmak için gerekli işe eşittir.



Şekil 1.2 Üç fazın teması ve denge durumu (Çilek, 2009).

Üç faz dengede iken ;

$$\gamma_{M/H} = \gamma_{M/S} + \gamma_{S/H} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Mineralin hava kabarcığına yapışması veya ayrılması için yapılacak iş Dupre eşitliği ile verilir;

$$W_{M/H} = \gamma_{M/S} + \gamma_{S/H} - \gamma_{M/H} \quad (2)$$

Bu iki eşitlikten yola çıkılarak Young eşitliği elde edilir;

$$W_{M/H} = \gamma_{S/H} (1 - \cos\theta) \quad (3)$$

Burada görüldüğü gibi kontak açısı ne kadar büyük ise tane ile kabarcık arasındaki tutunma kuvveti o kadar büyüktür ve sistem dağıtıcı kuvvetlere karşı daha dayanıklı hale gelmektedir. Bundan dolayı bir mineralin hidrofobilitesi temas açısındaki artış ile artmaktadır. Genellikle yüksek temas açılı mineraller hava sever (airofilik) olarak isimlendirilir (Shaw, 1970; Leja, 1982; Ralston ve Newcombe, 1992; Fuerstenau, 1995; Wills, 1997; Çilek, 2009).

Genel olarak oksitli minerallerin flotasyonunda oksihidril kollektörler (anyonik) karboksilatlar, sülfatlar, sülfonatlar veya katyonik kollektörler kullanılmaktadır. Karakteristik olarak oksihidril kollektörler organik asitler veya bu asitlerin sabunlarıdır. Karboksilatlar yağ asitleri olarak da bilinirler ve kuvvetli toplayıcılar fakat seçimlilikleri düşüktür. Sabunlar (yağ asitlerinin tuzları) suda zincir uzunlukları uzun olsa bile kolaylıkla çözünürler. Oleik asitin tuzu (NaOleat) ve nilenoikasit yaygın olarak kullanılan oksihidril toplayıcılar arasındadırlar. Yağ asitleri veya sabunlar Ca,

Ba, Sr, Mg minerallerinin flotasyonunda, demir dışı metallerin karbonatlarının flotasyonunda, alkali ve toprak alkali metallerin çözünebilir tuzlarının flotasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Aplan ve Fuerstenau, 1962).

Sülfat ve sülfanatlar ise daha nadir olarak kullanılırlar. Yağ asitlerine benzer özelliklere sahiptirler. Toplayıcı özellikleri zayıftır fakat seçimliliklerinin güçlü olduğu belirtilmektedir. Kromit, mika, şelit flotasyonunda kullanımları mevcuttur. Benzer şekilde katyonik kollektörler de oksitli, karbonatlı, silikatlı ve toprak alkali metallerin flotasyonu için kullanılmaktadır. Bu kollektörler ortamın pH'ına çok duyarlıdır hafif asidik ortamda çok etkindirler, kuvvetli asidik ve bazik ortamda bu reaktifler etkili değildirler (Çilek, 2009).

Mangan minerallerinden rodokrosit flotasyon ile kolayca zenginleştirilebilir ve yüksek tenörlü mangan konsantresi üretilebilir (Çilingir, 1996). Genel olarak rodokrosit flotasyonunda kollektör olarak sabunlar, bastırıcı olarakta Na_2SiO_3 kullanılmaktadır. Cevherin sülfürlü mineral içerdiği durumlarda öncelikle sülfürlü mineraller ksantat tipi toplayıcılarla yüzdürülür, daha sonra mangan karbonat flotasyonu uygulanır (Weiss, 1985).

Kristalin yapıdaki mangan oksitlerin yağ asitleri ile kolaylıkla yüzdürülerek gang minerallerinin ayrıldığı, amorf (topraksı) yapıdaki mangan oksitlerin flotasyonunun ise zor olduğu ifade edilmektedir (Atak, 1982; Çilingir, 1996). Ayrıca manganoksit mineralleri ince tanede serbestleştiğinde veya zenginleştirmeye hazırlık aşamasında çabuk ince taneye ufalandığında flotasyonda güçlükler ortaya çıkmaktadır. Şlam ayırma işlemi yararlı olmakla beraber zorunlu değildir. Na_2SiO_3 ve NaCO_3 gibi reaktiflerden manganoksit flotasyonunda kontrol amaçlı yararlanılmakta olup mangan mineralleri karbonatlı gang mineralleri ile bulunduğu temiz konsantre üretimi oldukça zordur. Flotasyonla zenginleştirilmeye en uygun yataklar manganı pisolomelan, manganit, prolusit formunda içeren oksit yataklarıdır. Ancak mangan minerallerini serbestleştirmek için öğütme yapıldığında büyük miktarda şlamın meydana gelmemesi gerekir (Weiss, 1985).

İki tip mangan cevherinin flotasyon ile zenginleştirilmesi tipik flotasyon zenginleştirmesine örnek olarak verilebilir.

Birincisi kalsitli gang ile birlikte bulunan yüksek tenörlü Pirolüsit veya Manganit içeren cevherden, kalsit yüzdürülerek geride manganca zengin bir atık bırakılarak

zenginleştirme yapılabilir. Bunun için koşullandırma sürecinde pülp 0,45-2,27 kg/t soda külü ile pH 8'e ayarlanır. Mangan bastırıcı olarak 0,22-1,36 kg/t dekstrin kullanılır, yüzdürme işlemi ise 0,45-1,81 kg/t oleik asit kullanılarak yapılır. (Fuerstenau vd., 1986).

İkincisi kil veya diğer şlam oluşturan minerallerin düşük olduğu silikatlı gang içeren pirolüsit, manganit veya pisolomelan gibi mangan mineralleri yüzdürülerek konsantre edilebilir. Bu durumda öğütülmüş cevher pülpü özel bir karıştırıcıda sülfürik asit ile pH 7'ye koşullandırılır. Pülp yoğunluğu % 50-60 arasında değişebilir ve bu yoğun pülpe şiddetli bir karıştırma uygulanır. Flotasyondan önce katı oranı % 25-30 bir değere indirilir. Flotasyon bir reaktif kombinasyonu ile yapılır bu reaktif kombinasyonu % 15-20 tall oil, % 15-25 fuel oil, % 10 ıslatıcı reaktif ve % 50 sıcak sudan oluşmaktadır. Bu reaktifler özel bir karıştırıcıda emülsiyon oluşturacak şekilde karıştırılır. Bu emülsiyonun bir kısmı koşullandırma esnasında pülpe ilave edilir. Eğer ihtiyaç duyulursa flotasyon selüllerinede ilave edilebilir. Toplam reaktif miktarı cevhere bağlı olarak değişmekle birlikte 45,35 kg/t seviyesine kadar çıkmaktadır. (Fuerstenau vd., 1986).

Genellikle manganoksitler gözenekli olduklarından flotasyonları fazla miktarda yağ asiti ve sabun gerektirir. Flotasyon esnasında nötr pH'daki pülpe gaz yağı, fuel oil gibi reaktifler ilave edilerek mangan oksitlerdeki porların yağ ile kapatılması sağlanır, yağ ile muamele edilmiş cevherdeki mangan oksitler yağ asiti veya sabun ile toplanarak yüzdürülür. Kullanılan yağ asiti gözenekleri kapatarak fazla reaktif sarfiyatını önler ve fazla köpük oluşumunu engeller (Çilingir, 1996) .

Diğer yöntemlerin (mekanik özellikler farkı, gravite, manyetik ayırma) artıklarındaki mangan, flotasyon yöntemi ile zenginleştirilerek tesisin genel verimi arttırılabilir. Ayrıca diğer yöntemler ile zenginleştirilemeyen mangan cevherleri flotasyon yöntemi ile zenginleştirilebilir (Çilingir, 1996) .

Mangan cevherlerinin flotasyonu gang tipleri açısından 3 gruba ayrılırlar. Bunlar;

Gangı olarak ağırlıkla kalsit içerikli cevherler

Gangı olarak kalsit ve silikat içeren cevherler

Gangı olarak silikat içeren cevherler, olarak sıralanabilirler.

İlk iki tip cevherin flotasyon ile zenginleştirilmesinde, kalsit ton başına 0,45-1,81 kg arasında değişen oleik asit kullanılarak yüzdürülürken, mangan mineralleri ton başına 0,22-1,36 kg dekstrin kullanılarak bastırılır. 3. Tip cevherler (silikatlı cevherler ise) kilsiz veya şlamdan arındırılmışsa pülp SO₂ ile pH 7 seviyelerinde koşullandırılır. Kollektör olarak tall oil (bitkisel yağ asitlerinin ve reçine karışımı) kullanılır, pülp biraz seyreltme yapıldıktan sonra mangan mineralleri yüzdürülür. Wad psilomelan, hollandit, koronadit, pirolüsit içerebilen mangan oksitler kompleksidir. Bu cevher öğütme esnasında şlam haline gelir. Flotasyon probleminin bir kısmı şlam haline gelmiş mangan kazanımı ile ilgilidir. Bu tür cevherlerde reaktif tüketimi yüksektir. Genellikle bu tür cevherlerin akım şeması koşullandırma esnasında şiddetli mekanik karıştırmayı gerektirir. Bunun amacı ise flotasyon reaktifleri ile etkileşim sonucu meydana gelen ve yoğun bir yapı gösteren aglomeratlar içindeki mangan dışı bileşimlerin atılmasıdır. % 20'lik pülpdeki şiddetli makaslanma, zayıf heterojen flokları 149 µm ile 74 µm aralığındaki aglomeratlara dönüştürür ve gang mineralleri büyük ölçüde uzaklaşmış yoğun aglomeratlar haline getirir. (Pryor, 1965).

1.9.5 Manyetik özellik farkı ile mangan zenginleştirme

Minerallerin manyetik özellikleri, meydana geldikleri atomların manyetik momentlerinin dizilimlerinden kaynaklanmaktadır. Manyetik moment ise, atomların dış yörüngelerindeki çiftleşmemiş elektronların dönüş hareketleriyle oluşmaktadır. Manyetik ayırıcılar cevher mineralleri arasındaki manyetik özellik farklılıklarından yararlanarak ayırma yapan cihazlardır. Ya değerli mineralleri manyetik olmayan gangdan ya da manyetik olmayan değerli minerallerden manyetik kirlilikleri uzaklaştırmak amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm malzemeler manyetik alana yerleştirildiğinde belli bir derecede etkilenirler fakat çoğu malzemede bu etki belirlenemeyecek kadar küçüktür. Eğer bu değer uygulanan manyetik alan şiddeti tarafından çekilmek için yeterli değil ise tane manyetik zenginleştirme artıklarına karışır. Manyetik seperasyonda önemli parametre minerallerin manyetik duyarlılıklarıdır. Bu değer bir manyetik alan uygulandığında malzemede üretilen mıknatıslanma derecesinin bir ölçüsüdür. Birim hacim başına veya birim kütle başına ifade edilir. Genel olarak manyetik duyarlılık pozitif bir değer aldığında tane manyetik olarak kabul edilir. Başarılı bir ayırma için minerallerin manyetik duyarlılıkları arasında önemli bir fark olmalıdır. Özgül manyetik duyarlılık (kütlesel) SI birim sisteminde m^3/kg cinsinden ifade edilir (Çilingir, 1996; Arol ve Hiçyılmaz, 2014, Cebeci 2015)

Mineraller mıknatıs tarafından çekilme ve itilme durumuna göre 3'e ayrılırlar, bunlar; diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik olarak sınıflandırılırlar. Minerallerin mıknatıslanma şiddeti (M) ve dışarıdan uygulanan manyetik alan şiddeti (H) arasındaki oran (K) minerallerin manyetik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Mıknatıslanma şiddetinin uygulanan alan şiddetine oranı manyetik duyarlılık (susceptibility) şeklinde ifade edilmektedir. Bu K değeri paramanyetik mineraller için küçük pozitif değerler alırken, diamanyetik mineraller için negatif değerler alır. Ferromanyetik mineraller için ise bu değer yüksek ve alana göre çok değişkendir. Ferromanyetik minerallerde uygulanan alan şiddeti arttıkça, doygunluk sınırına ulaştığından manyetik duyarlılık azalmaktadır (Arol ve Hiçyılmaz, 2014).

Bir mıknatısın bir minerali çekme kapasitesi sadece akı şiddetine değil, alan gradyanına da (mıknatıs yüzeyine doğru olan alan şiddetinin değişme hızı) bağlı olarak değişmektedir. Bilindiği üzere yüksek duyarlılığa sahip taneler manyetik alandan yüksek kuvvetli bir biçimde etkilenirler. Farklı duyarlılıktaki taneler manyetik kuvvet

ve diğer kuvvetlerin etkisi altında farklı yörüngeler izleyeceklerdir. Bu etkileşim kuvvetleri; sürtünme, gravite, eylemsizlik, hidrodinamik sürtünme şeklinde sıralanabilir.

Bir taneye etki eden manyetik çekim kuvveti genellikle aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$F = (K_p - K_m) \cdot M \cdot H \cdot \frac{dH}{dx} \quad (4)$$

$F = x$ doğrultusunda taneye etkiyen kuvvet

K_p = Tanenin manyetik duyarlılığı (kütle bazında)

K_m = Ortamın manyetik duyarlılığı (kütle bazında)

M = Tanenin kütlesi

H = Taneye etkiyen manyetik alan şiddeti

$\frac{dH}{dx}$ = x doğrultusunda manyetik alan gradyanı

Eşitlikten görüleceği gibi bir taneye etki eden kuvvet tanenin kütlesi, alan şiddeti, alan gradyanı ile orantılı olarak değişmektedir.

Değişik manyetik ayırıcılar ve değişik cisim geometrileri için birçok kuvvet bağıntısı mevcuttur. Bu bağıntılara (Arol ve Hiçyılmaz, 2014)'den ulaşılabilir. Manyetizma ile ilgili daha kapsamlı bilgiler ise (Purcel, 1965; Chikazami, 1964; Hopstock, 1975)'de mevcuttur (Arol ve Hiçyılmaz, 2014).

Manyetik duyarlılık mineral kompozisyonuna, uygulanan manyetik alana ve bazı durumlarda safsızlık içeriklerine bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle belli bir duyarlılık değerinden ziyade aralıklar verilmektedir. Herhangi bir mangan cevherinin mineralojik yapısı, cevherdeki mangan mineral/minerallerinin manyetik davranışları ve serbestleşme derecesi bilinirse bu cevherin manyetik zenginleştirilmesinin başarılı olup olmamasına karar verilebilir. Çizelge 1.10'de bazı mangan minerallerinin manyetik duyarlılıkları verilmiştir (Çilingir, 1996; Drzymala, 2007).

Bilindiği gibi paramanyetik minerallerin duyarlılık değerleri $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 'ı aşmamaktadır. Manganit, braunit, pirolüsit, hausmanit gibi mangan minerallerinin özgül manyetik duyarlılık değerleri (kütlesel) incelendiğinde $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 'dan küçük

olduğu görülmektedir. Bundan dolayı mangan minerallerinin çoğu paramanyetik kategoride yer almaktadır. Hopstock (1985) ‘daki bağıntılar ile üzerinde çalışılan braunit mineralinin manyetik duyarlılığı $1,588 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ (20°C) olarak hesaplanmıştır (Drzymala, 2007; Hopstock, 1985).

Çizelge 1.10 Bazı mangan minerallerinin manyetik duyarlılıkları (Drzymala, 2007)

Mineraller	Duyarlılık (m^3/kg) $\times 10^{-6}$
Hausmanit	0,5 - 0,76
Manganit	0,36 - 0,50
Pirolüsit	0,3 - 0,48
Braunit	1,58
Rodokrasit	1,31 - 1.34

Mangan minerallerinin manyetik zenginleştirilmesi 15000 – 25000 gauss yüksek alan şiddetlerinde gerçekleştirilir. Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcılarda braunit mineralinin kazanılması için 14000 – 18000 gauss arasında bir alan şiddetinin gerekli olduğu, pirolüsit mineralinin zenginleştirilmesi içinse 15000 – 19000 gauss arasında bir alan şiddetine ihtiyaç olduğu ifade edilmektedir. Manyetik zenginleştirmeye beslenecek malzeme genelde -3 mm altı olacak şekilde öğütülür. Genellikle yaş manyetik ayırma ile zenginleştirilemeyen şlamlaşmış cevher flotasyon ile değerlendirilir. (Hopstock,1985; Jain, 1987; Çilingir, 1996; Arol ve Hiçyılmaz, 2014; Cebeci, 2015;).

Manyetik ayırıcılar kabaca dörde ayrılırlar; uyguladıkları alan şiddetlerine göre düşük ve yüksek, ortamın durumuna göre kuru veya yaş. Yüksek manyetik duyarlılığa sahip malzemeler düşük alan şiddeti ile düşük manyetik duyarlılığa sahip malzemeler yüksek alan şiddeti ile kazanılırlar. İri boyutlu malzemeler kuru, ince boyutlu malzemeler ise yaş ayırma ile kazanılmaya uygundur. Birçok yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı arzu edilen akı konsantrasyonunu ve akı şiddetini elde etmek için demir çekirdekler veya örgülü yapılar kullanır. Bu maddeler paramanyetik minerallerin toplanacağı ortamı “matriks” oluştururlar. Matriksi oluşturacak malzeme çok farklı geometrik şekillerde olabilir. Bilyeler, çubuklar, oluklu plakalar ve elyaf şeklinde birçok seçenek mevcuttur. Endüstriyel uygulamalarında 800 ton/saat mertebesinde üretim yapılabilir (Svoboda ve Fujita, 2003; Wills, 2005; Arol ve Hiçyılmaz, 2014).

Bir mangan cevherinde manganca fakir; fakat yüksek manyetik duyarlılıklı mineraller ile manganca zengin fakat düşük manyetik duyarlılıklı minerallerle bir arada bulunabilir. Bu tür cevherler yüksek alan şiddetli manyetik zenginleştirme ile yüksek kazanma verimi ile konsantreye alınabilir. Genellikle bu tip cevherlerin zenginleştirilmesinde yoğunluğu yüksek mineralleri kazanmak için bir gravite zenginleştirme uygulanarak yoğun mangan mineralleri kazanılır ve atıklar yüksek alan şiddetli manyetik zenginleştirme ile zenginleştirilebilir. Bu durumda yoğunluğa dayalı zenginleştirme ile elde edilen konsantrenin tenörünün yüksek olduğu, manyetik zenginleştirme ile de tesis veriminin yükseltilebileceği belirtilmektedir (Önal, 1985; Çilingir, 1996).

1.9.6 Kalsinasyon ve liç ile mangan zenginleştirme

Kalsinasyon ile zenginleştirme işlemi genellikle, mangan karbonat ve mangan hidrat minerallerinin bulunduğu konsantrelere/cevherlere uygulanır. Karbondioksit ve bünye nemi uzaklaştırılan malzemenin mangan oranı yükselir (Çilingir, 1996).

pH 4 seviyesinde sülfürik asitle çözeltiye alınan mangan çözünmeyen kısımlarından arındırılır daha sonra $MnSO_4$ çözeltisi pH 8'de NaOH ile $Mn(OH)_2$ halinde çökeltir, ayrıca ince öğütülmüş mangan cevheri seyreltik sülfürik asit ile liç edilerek cevherdeki fosfor uzaklaştırılabilir. Liç yöntemi mangan madenciliğinde saf metal ve pil üretiminde kullanılacak konsantreleri üretmeye yönelik bir yöntemdir (Çilingir, 1996).

1.9.7 Mangan cevherlerinin zenginleştirilmesi ile ilgili uygulamadan örnekler

Cevher hazırlamada kullanılan zenginleştirme metodlarının hemen hemen hepsi mangan cevherlerinin zenginleştirilmesi amacı ile kullanılmaktadır. Bu yöntemler daha öncede belirtildiği gibi el ile ayıklama (tavuklama), jig ile zenginleştirme, ağır ortam ile zenginleştirme, masalarda zenginleştirme, manyetik zenginleştirme, flotasyonla zenginleştirme ve kimyasal zenginleştirme şeklinde sıralanabilir. Gravite yöntemleri yeterince iri boyuttan serbestleşebilen cevherlerde uygulanırken, flotasyon ve kimyasal zenginleştirme (liç) yöntemleri ince tane iriliğinde serbestleşen cevherlere uygulanmaktadır (Cebeci, 2015).

Küçük kapasiteli tesislerde tavuklama, mekanik özellik ve yoğunluk farklarına bağlı zenginleştirme yöntemlerinden bir veya birkaçı uygulanarak sınırlı mangan kazanım verimleri elde edilmektedir. Büyük kapasiteli tesislerde ise yukarıdaki belirtilen zenginleştirme yöntemlerine ek olarak flotasyon, manyetik ayırma, kalsinasyon gibi işlemler uygulanır. Uygulanan bu akım şemaları ile yüksek mangan kazanma verimlerine ulaşılabildiği ve üretilen konsantrelerin tenörlerinin de yüksek olduğu belirtilmektedir.

Farklı mangan cevherlerinin zenginleştirilmesi ile ilgili tesis akım şemaları Şekil 1.3, Şekil 1.4 ve Şekil 1.5’te verilmektedir.

Şekil 1.3’ te Serra Do Navio Brezilya mangan zenginleştirme tesisinin basitleştirilmiş akım şeması verilmiştir (Weiss, 1985; Aplan ve Fuerstenau, 1962)

İri konsantre üretmek için klasik yıkama pratiği uygulanmaktadır. +6,36 mm konsantre %46 – 49 Mn tenörü ile üretilmektedir. – 6,35 + 0,833 mm’lik fraksiyon dyna-whirlpool konsantratörleri ile zenginleştirilirken – 0,833 mm humprey spiralleri ile zenginleştirilmektedir. Dyna – whirlpool ayırıcısında zenginleştirmede ağır ortam oluşturunucusu olarak ferrosilikon kullanılmaktadır. Ayrıca tesiste -12,7 ile -7,93 mm fraksiyonlarını zenginleştirmek için ağır ortam ayırmasının yapılması önerilmektedir.

-7,93mm +0,833 mm aralığındaki materyal fırınlama için daha iri taneler üretmek amacıyla sinter beslemesi olarak kullanılır. Bazen -6,35mm’lik materyal atılışa alternatif olarak bir taraklı klasifikatör kullanılarak -6,35 +0,833 mm’lik fraksiyon kazanılır, -0,833 fraksiyon atık barajına gönderilir. İnce kısım ise ferromangan üretmek için süper bir ürün elde etmek amacı ile peletlenir. Sertleştirme aşamasında incelerin

tenörü % 44 – 45’den % 55’e yükselir. Bu cevher oksitli mangan mineralleri ve gang olarak silikat, kil ve karbonatlı mineraller içermektedir.

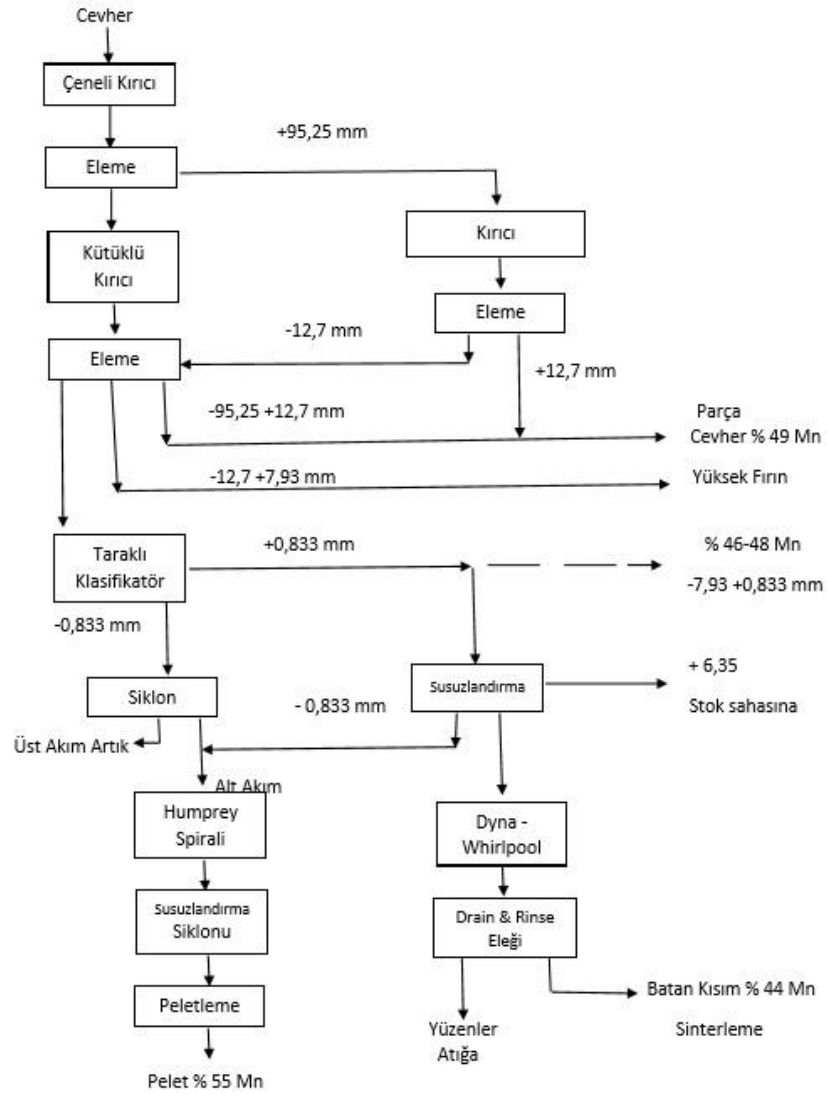
Şelik 1.4’de Flotasyon ile zenginleştirme ile ilgili akım şeması verilmiş olup ABD Nevada’daki Three Kids madenine aittir.

Burada bir aplemarasyon – flotasyon tekniği kullanılmaktadır. Cevher gang olarak, silikat, kalsit, jips, barit, selestin ve bentonit içermekle birlikte başlıca mangan mineralleri, oksitli mangan mineralleridir. -0,208 mm’ye öğütülen cevher flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedir. Akım şeması Şekil 1.4’te verilmiştir. Akım şemasında görüldüğü gibi çubuklu değirmenlerde öğütülen, siklonlar ve spiral kalsifikatörlerde sınıflandırılan cevher yaklaşık pH 8’de (NaCO_3 ile) gaz yağı, fuel oil, SO_2 , mazot, sabun ve arilalkilsülfanattan oluşan bir emisyonla koşullandırılır. Prosesin başarılı çalışması için yüksek şiddetli koşullandırma gereklidir. Tesiste yüksek miktarda reaktif kullanılmıştır, 136 kg/t (300 lb/t) bunun 2/3’ü mazottan kalan kısmın çoğu ise sabundan oluşmaktadır. Cevherin nispeten yumuşak olması ve kil varlığı nedeniyle darbeli kırıcılar ve spiral klasifikatörlere ilave olarak siklonlar kullanılmaktadır. Pülp yoğunluğunun kaba flotasyon aşamasında düşük, flotasyon aşamasında daha düşük olması gerekir. SO_2 ’nin muhtemelen mangan mineralleri yüzeyine soğurulan metal iyonlarını çözdüğü ve bu metal iyonlarında mangan minerallerinin aktifleşmesini sağladığı düşünülmektedir. Emilsiyon flotasyonu yoluyla ortalama % 24 Mn içeren bir beslemeden % 41 Mn içeren flotasyon konsantresi elde edilmiştir. Bu konsantrenin tenörü kalsinasyon ve bunu takiben nodül (yumru) haline getirme ile yaklaşık % 48’e yükseltilmiştir. Toplam tesis veriminin yumru haline getirmedeki toz kaybıda dikkate alındığında % 75 civarında olduğu görülmüştür.

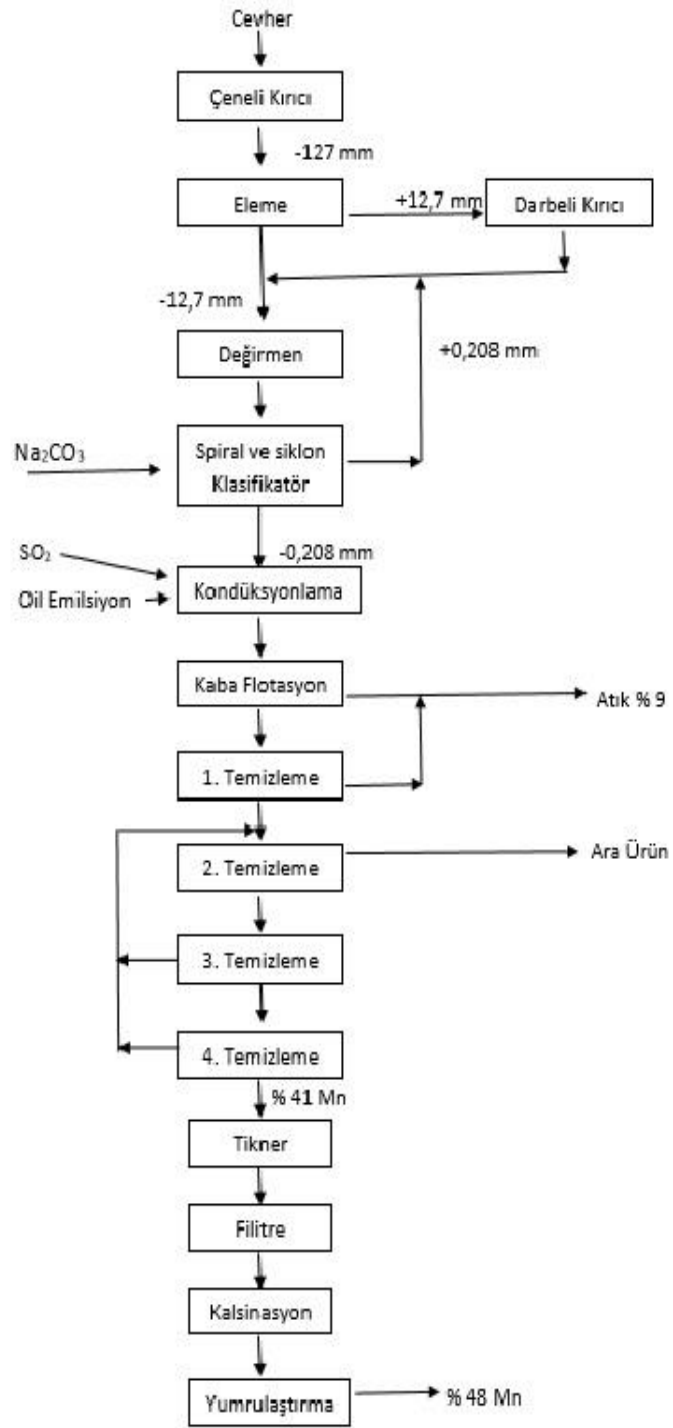
Şekil 1.5’te Chiatura Gürcistan primer cevher zenginleştirme ve Davadosya ara ürün zenginleştirme akım şeması verilmiştir. Tesise ortalama % 35 – 39 tenörlü cevher beslenmekte olup değerli mineraller pisilomelan ve pirolüsittir cevherin gang mineralleri olarak kalsit, kireçtaşı, jips, kuvars, kalsedon ve bol miktarda kil bulunduğu belirtilmektedir (Çilingir, 1996).

Akım şemasında verildiği gibi cevher kırmayı takiben kasalı yıkayıcılarda yıkandıktan sonra çift katlı elekte elenmekte ve jig ile zenginleştirilmektedir. Jig ile zenginleştirilen cevherden % 46-52 tenörlü Mn konsantresi ve % 30 Mn tenörlü araürün elde

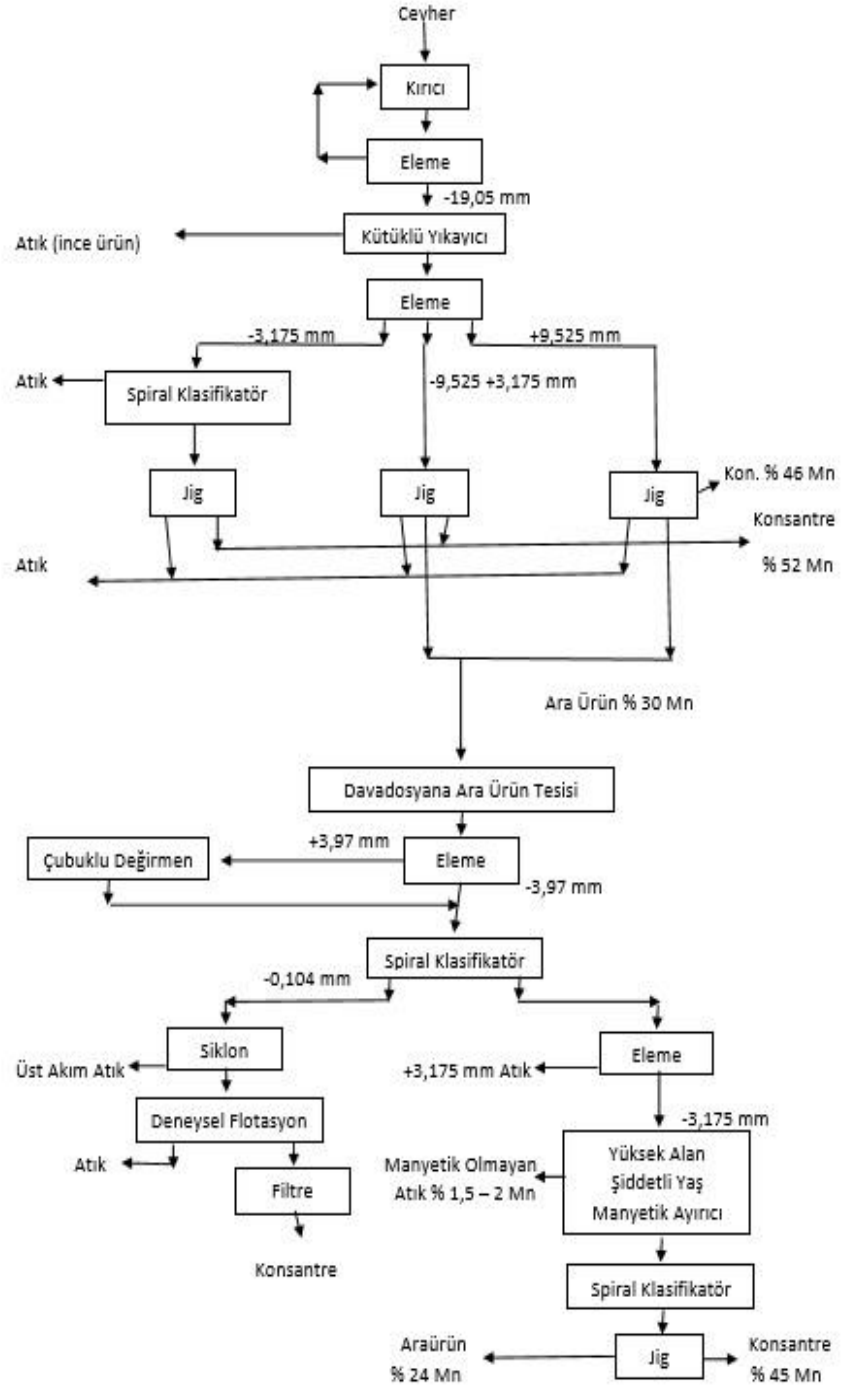
edilmiştir. Bu araürünlerde oldukça fazla Mn kaçağı olduğundan bu kaçakları önlemek için Davadosya araürün tesisi kurulmuştur, Davadosya araürün tesisinde zayıf manyetik özellik gösteren mangan mineralleri yüksek manyetik alan şiddetli yaş manyetik seperatörler kullanılarak zenginleştirilir. Buradan alınan manyetik ürün spiral klasifikatörden geçirildikten sonra jig'e beslenmiş ve % 45 mangan tenörlü konsantreyle birlikte % 24 mangan tenörlü bir araürün elde edilmiştir.



Şeki 1.3 Serra Do Navio Brezilya mangan zenginleştirme tesisinin basitleştirilmiş akım şeması.



Şeki 1.4 ABD Nevada'daki Three Kids madenine ait zenginleştirme akım şeması.



Şekil 1.5 Chiatura Gürcistan primer cevher zenginleştirme ve Davadosya ara ürün zenginleştirme akım şeması.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

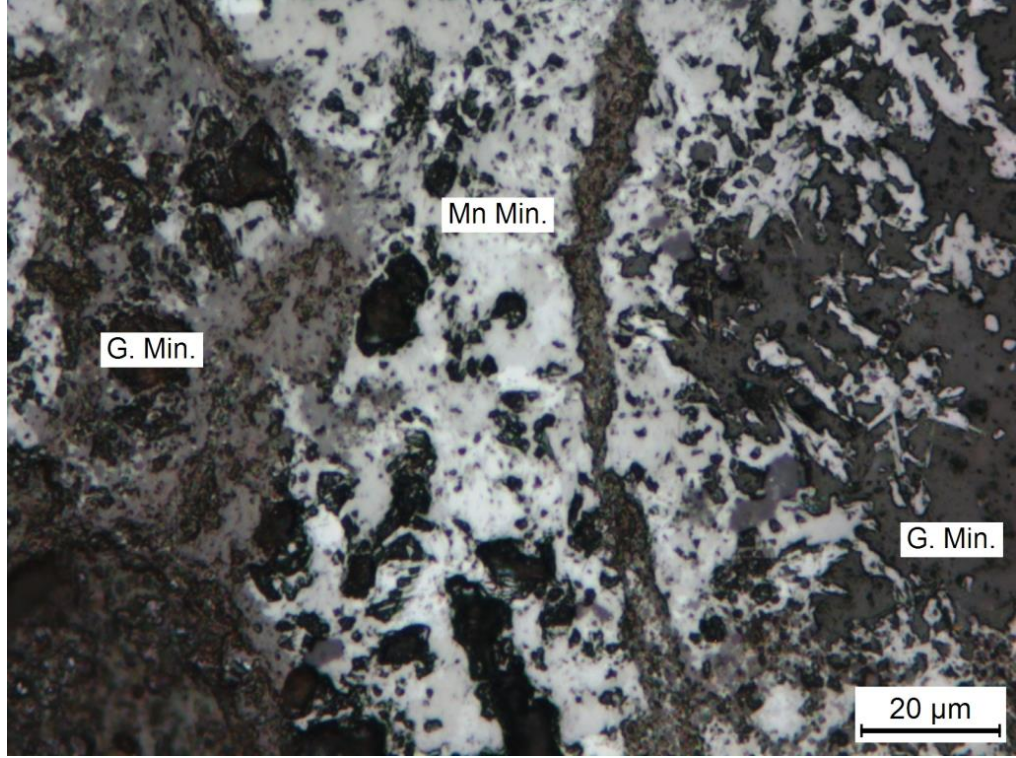
Bu çalışmada kullanılan materyaller aşağıdaki başlıklar altında verilmiştir.

2.1.1 Mangan numunesi

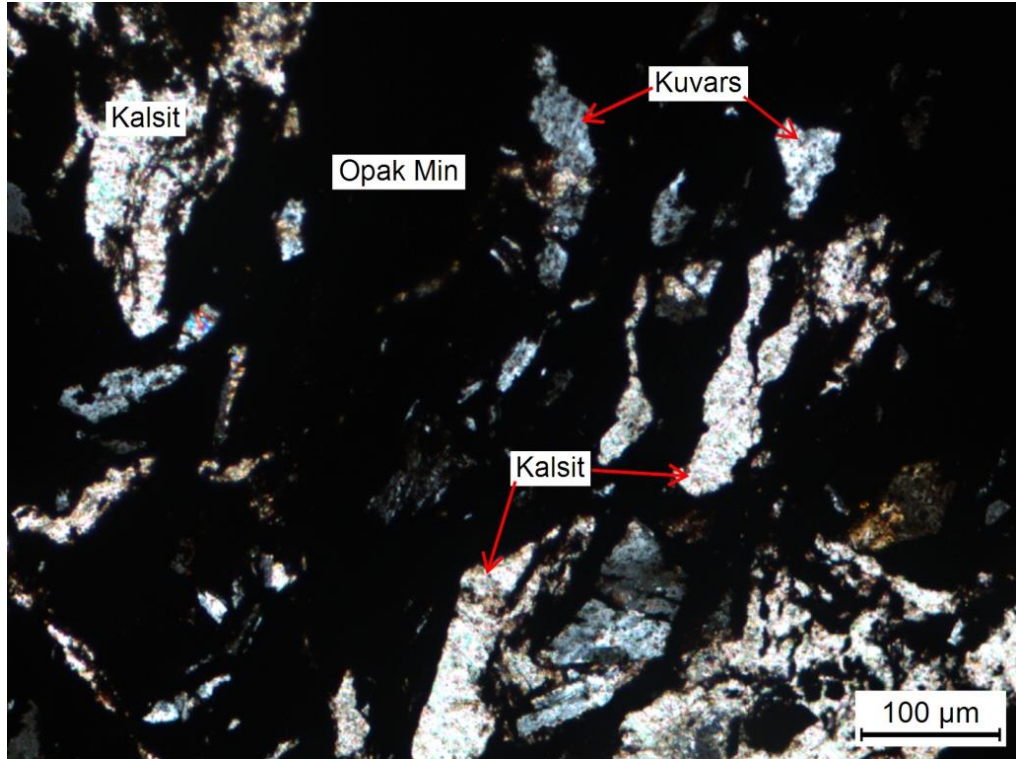
Deneylerde kullanılan mangan örneği; Esenli (Hafik – Sivas) yöresindeki yataklardan alınmıştır. Alınan örneklerin mineralojik bileşimleri ve dokusal özelliklerinin belirlenmesi amacı ile Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği laboratuvarlarında ince kesitler ve parlatma bloklar hazırlanmıştır. İnce kesitler; alltan aydınlatmalı parlatma bloklar; üstten aydınlatmalı polarizan mikroskopta incelenmiştir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de bu görüntüler görülebilir. (Gökçe 2015).

Mikroskop bulgularının değerlendirilmesinde baskın gang mineralinin; kuvars ve kalsit olduğu saptanmıştır. Dokusal yapılarına bakıldığında ise çok küçük kristal yapıları kümeler halinde iç içe geçmiş girift yapılar gözlenmiştir(Gökçe 2015).Değerli mineralin braunit olduğu sonucuna varılmış ve çok sayıda örnek incelendiğinde değerli mineralin ortalama tane boyutunun 40 µm olduğu gözlemlenmiştir.

Zenginleştirme çalışmaları aynı yataktan farklı zamanlarda alınan örnekler ile yapılmıştır. Bu örneklerden birincisinin; ortalama % 6,88 Mn ve % 75,90 SiO₂ içerdiği, ikincisinin ise ortalama % 6,71 Mn ve % 77,85 SiO₂ içerdiği analizler sonucu ile belirlenmiştir. Flotasyon deneylerinin çoğunluğu % 6,88 Mn ve % 75,90 SiO₂ içerikli numuneler ile yapılmıştır. Bir kısım flotasyon deneyleri ve manyetik ayırma deneyleri ortalama % 6,71 Mn ve % 77,85 SiO₂ içerikli numuneler ile yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları dikkate alındığında cevherin yaklaşık % 10-15 civarında mangan minerallerinden (% 8-10 braunit, % 4-5 biksibit) oluştuğu, mangan minerallerine ilaveten yaklaşık % 4-5 civarında hematit ve büyük ölçüde kuvars, az miktarda kalsitten ve kil minerallerinden oluştuğu söylenebilir. Çizelge 2.1’de deneylerde kullanılan % 6,88 Mn tenörlü numunenin kimyasal kompozisyonu verilmektedir. Ayrıca Şekil 2.3’ten cevher numunesine ait XRD analiz görüntüsüne ulaşılabilir. Cevheri oluşturan mangan mineralleri bir kısmı XRD analizinde okunamamıştır. Bunun nedeni cevheri oluşturan ayrı mangan minerallerin tek başlarına ağırlıkça % 5 oranının üzerine çıkamamalarıdır.



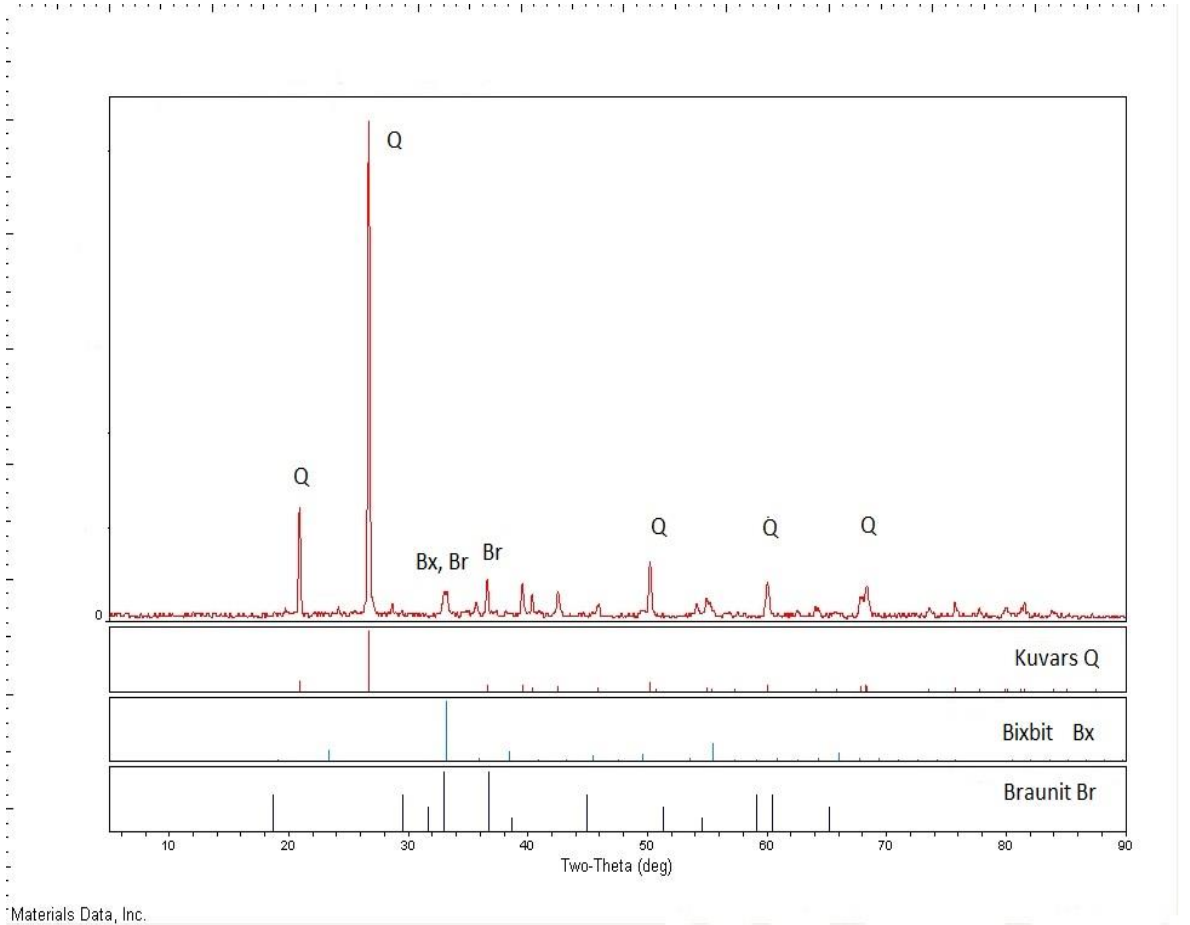
Şekil 2.1 Parlatma blok üzerinden yakalanan Mn mineralleri ve gang mineralleri.



Şekil 2.2 İnce kesit üzerinden yakalanan girift ilişkili gang mineralleri.

Çizelge 2.1 Deneylerde kullanılan % 6,88 Mn tenörlü cevherin kimyasal kompozisyonu

Bileşen	Ağırlık Oranı (%)
Fe	4,71 (FeO = 6,06)
Mn	6,88 (MnO = 8,88)
SiO₂	75,90
Al₂O₃	4,19
S	0,008
Na₂O + K₂O	0,76
Zn	0,006
P	0,01
As	0,003
Cu	0,01
Pb	0,001
CaO + MgO	1,66
O + Diğer	5,86



Şekil 2.3 Hafik yöresi Esenli köyüne ait düşük tenörlü mangan numunesinin XRD analizi.

2.1.2 Deneylerde kullanılan reaktifler

Deneylerde kullanılan reaktifler ve bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- **Oleik asit:** Mangan minerallerinin yüzdürülmesinde toplayıcı olarak kullanılmıştır. Carlo Erba firmasının ürettiği oleik asit kullanılmıştır. Kullanılan reaktifin yoğunluğu 0.89 g/ml olup depo çözelti % 99 analitik derişimdedir. Deneylerde kullanılmak üzere depo çözeltiden ağırlıkça % 1'lik çözelti hazırlanmıştır.
- **NaOlaet:** Deneylerde kullanılan NaOleat laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. 5g NaOH 50 ml suda çözündürölüp 2 ml'si tepkime için saat camına koyulmuştur daha sonra 1,25 g oleik asit ilave edilip 1,44 g NaOleat elde edilmiştir. Elde edilen reaktife su eklenerek 250 ml'ye tamamlanmıştır.
- **Aero 801 Prometer:** Cytec firmasının ürettiği bu reaktif sülfürlü mineraller haricinde kalan minerallerin kazanılmasında sıkça kullanılan bir anyonik toplayıcıdır. İçeriği heksilen glikol, sülfonik asit ve petrolyum sodyum tuzları şeklindedir. Deneylerde kullanılmak üzere depo çözeltiden ağırlıkça %5'lik çözelti hazırlanmıştır (Cytec, 2010).
- **Aero 825 Prometer:** Cytec firmasının ürettiği anyonik oksihidril tipi toplayıcıdır. Genelde oksitli metal mineralleri için kullanılır. Asidik pH'larda kullanılması tavsiye edilmektedir. Deneylerde kullanılmak üzere depo çözeltiden %5'lik çözelti hazırlanmıştır (Cytec, 2010).
- **Aero 845 Prometer:** Cytec firmasının ürettiği anyonik oksihidril tip toplayıcılardandır. Genel olarak metal oksitlerin ve metal dışı minerallerin toplanmasında kullanılır. Tetrasodyum – dikarboksietil, oktadesil sulfosuksanamat ve metanol ihtiva eder. Deneylerde kullanılmak üzere depo çözeltiden %5'lik çözelti hazırlanmıştır (Cytec, 2010).
- **HDTMA:** Alfa Aesar firmasının ürettiği amin bazlı yüzey aktif reaktiftir (Hekzadesiltrimetilamonyumbromid). Flotasyon deneylerinde toplayıcı olarak silikat minerallerinin ters flotasyon ile yüzdürölmesi amacı ile kullanılmıştır. Ağırlıkça %1'lik çözelti deneylerde kullanılmıştır.

- **NaSiO₃:** Deneylerde gang bastırıcı olarak kullanılmıştır. Suda her oranda karışabilen ve alkali reaksiyon veren bir kimyasal bileşiktir. Deneylerde kullanılmak üzere %5'lik çözelti hazırlanmıştır.
- **Quebracho:** Mangan minerallerini bastırılması amacı ile kullanılmıştır. Ağırlıkça % 1'lik çözelti halinde kullanılmıştır.
- **H₂SO₄:** Flotasyon deneylerinde pH ayarlayıcı olarak kullanılmıştır.
- **NaOH:** Merck firmasının ürettiği NaOH, pH ayarlayıcı olarak kullanılmıştır. %99 analitik derişimdeki üründen % 5'lik çözeltiler hazırlanmıştır.
- **Dow Froth 250:** Flotasyon deneylerinde köpürtücü olarak kullanılmıştır. %1'lik çözeltisi hazırlanmış ve deneylerde bu çözelti kullanılmıştır.

2.2 Metod

2.2.1 Mangan örneklerinin hazırlanması

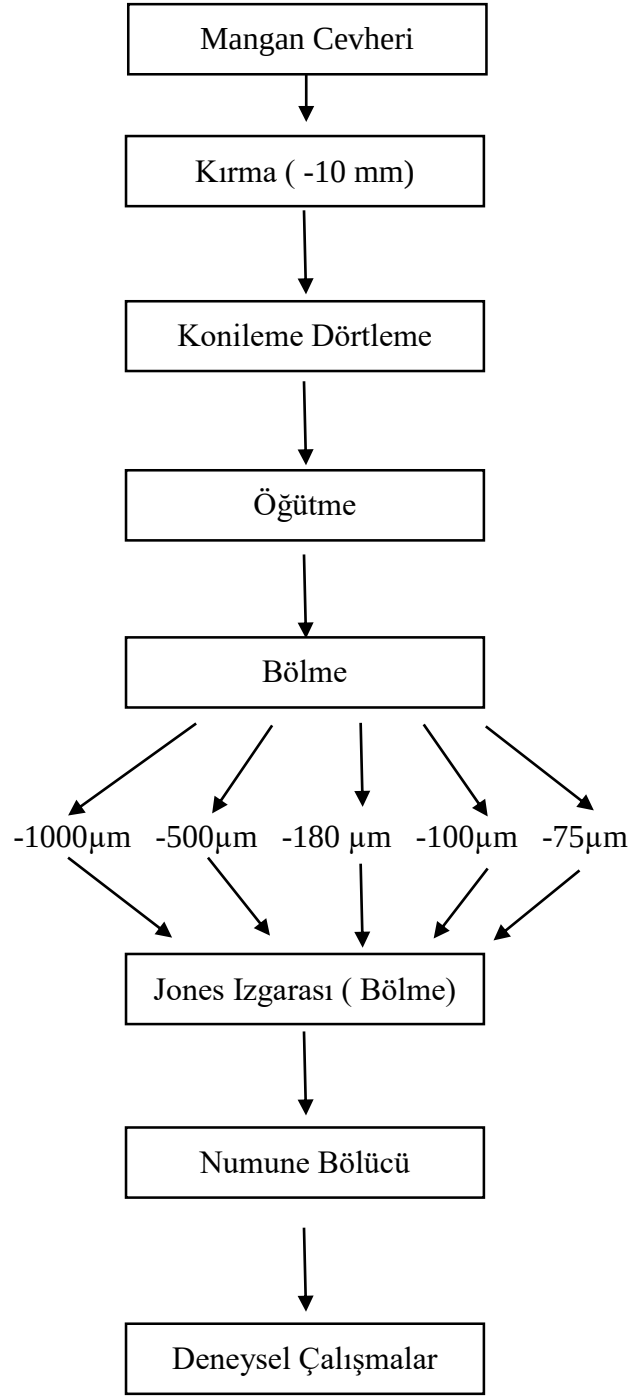
Deneylerde kullanılacak cevher – 10 mm’ye kırıldıktan sonra çubuklu değirmende farklı sürelerde sabit ortam miktarı ile öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Tamamı -1000 μ m, -500 μ m, -180 μ m, -100 μ m ve -75 μ m tane iriliklerine indirilmiş numuneler hazırlanmıştır. Öğütülen numuneler flotasyon ve manyetik ayırma deneylerinde kullanılmak üzere 50g ‘lık naylon poşetlerde paketlenmiştir.

Değirmen 20 cm çapında ve 30 cm uzunluğunda olup öğütücü ortam olarak kullanılan çubuklar ve özellikleri aşağıdaki gibidir.

Öğütücü ortam olarak her biri 28 cm uzunluğunda, 9 adet 18 mm çapında, 5 adet 23 mm çapında ve 5 adet 28 mm çapında çelik çubuklar kullanılmıştır. Bu çubukların toplam adeti 19 olup toplam ağırlığı ise yaklaşık 11,3 kg’dır. Değirmen ve çubuklar Şekil 2.4’te verilmiştir. Örnek hazırlama akım şeması Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.4 Çubuklu değirmen.



Şekil 2.5 Flotasyon ve manyetik ayırma deneyleri için örnek hazırlama akım şeması.

2.2.2 Analizler

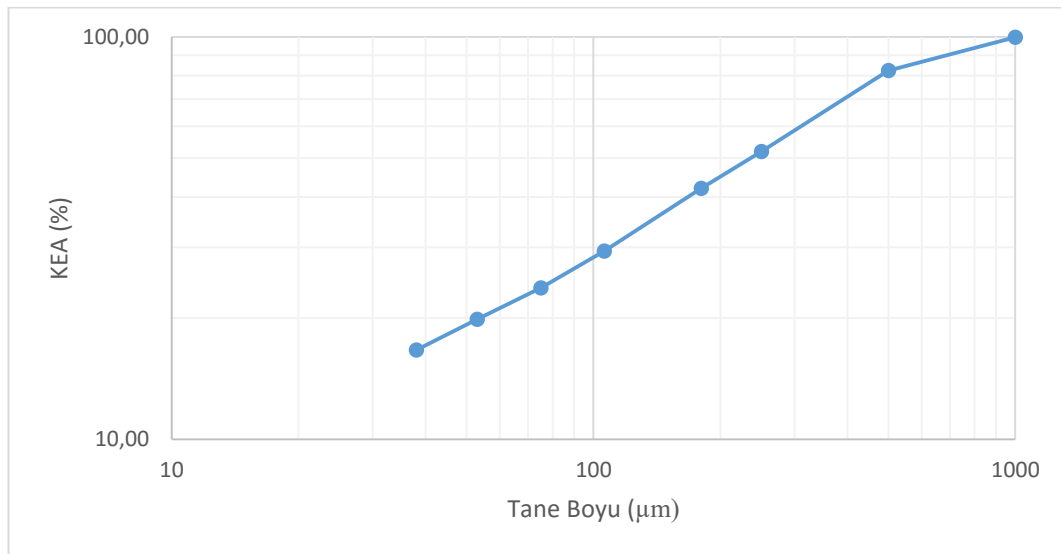
Bu bölümde çalışmada yapılan analizlere yer verilmiştir.

2.2.2.1 Elek analizleri

Deneysel çalışmalar için farklı tane iriliklerine öğütülen mangan numunelerinin yaş elek analiz sonuçları Çizelge 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6’da Kümülatif elek altı (K.E.A) eğrileri ise Şekil 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 ve 2.10’da verilmiştir. Ayrıca tüm tane iriliklerinin K.E.A eğrilerinin bir arada gösterimi Şekil 2.11’de verilmektedir. -1000 µm tane iriliğine 9 dakika, -500 µm tane iriliğine 13 dakika, -180 µm tane iriliğine 25 dakika, -100 µm tane iriliğine 50 dakika ve -75 µm tane iriliğine 70 dakika öğütme yapılarak ulaşılmıştır.

Çizelge 2.2 -1000µm mangan örneğinin elek analiz sonuçları (9 dakika öğütme)

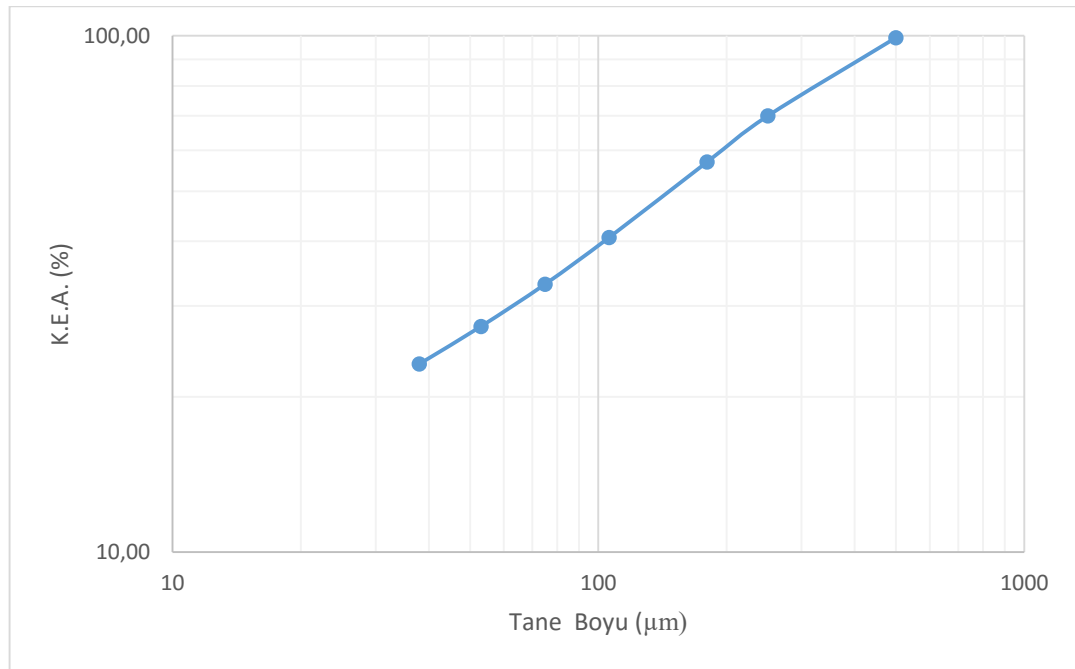
Tane İriliği (µm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	KEÜ (%)	KEA (%)
-1000 +500	8,41	17,51	17,51	100,00
-500 +250	14,70	30,60	48,11	82,49
-250 +180	4,74	9,87	57,97	51,89
-180 +106	6,09	12,68	70,65	42,03
-106 +75	2,68	5,58	76,23	29,35
-75 +53	1,88	3,91	80,14	23,77
-53 +38	1,54	3,21	83,35	19,86
-38	8,00	16,65	100,00	16,65
Toplam	48,04	100,00		



Şekil 2.6 -1000 µm mangan örneğinin kümülatif elek altı (KEA) eğrisi.

Çizelge 2.3 -500 μm mangan numunesinin elek analizi sonuçları
(13 dakika öğütme)

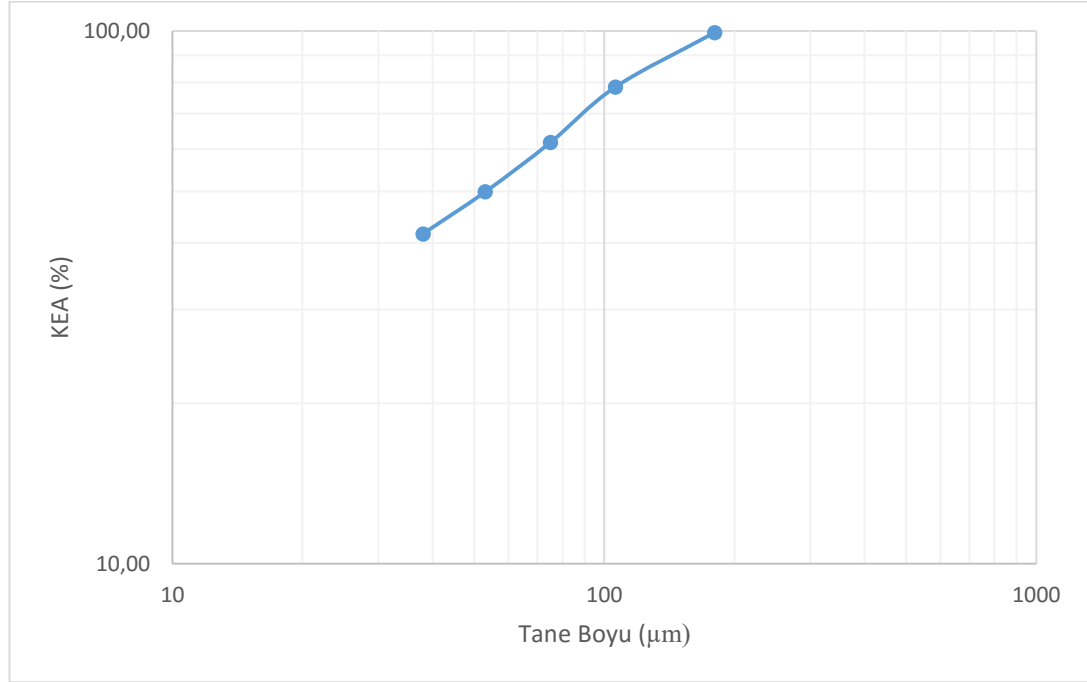
Tane İriliği (μm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	KEÜ (%)	KEA (%)
-500 +250	12,27	30,04	30,04	100,00
-250 +180	5,31	13,00	43,04	69,96
-180 +106	6,65	16,28	59,31	56,96
-106 +75	3,12	7,64	66,95	40,69
-75 +53	2,32	5,68	72,63	33,05
-53 +38	1,72	4,21	76,84	27,37
-38	9,46	23,16	100,00	23,16
Toplam	40,85	100,00		



Şekil 2.7 -500 μm mangan örneğinin kümülatif elek altı eğrisi.

Çizelge 2.4 -180 µm mangan numunesinin elek analizi sonuçları (25 dakika öğütme)

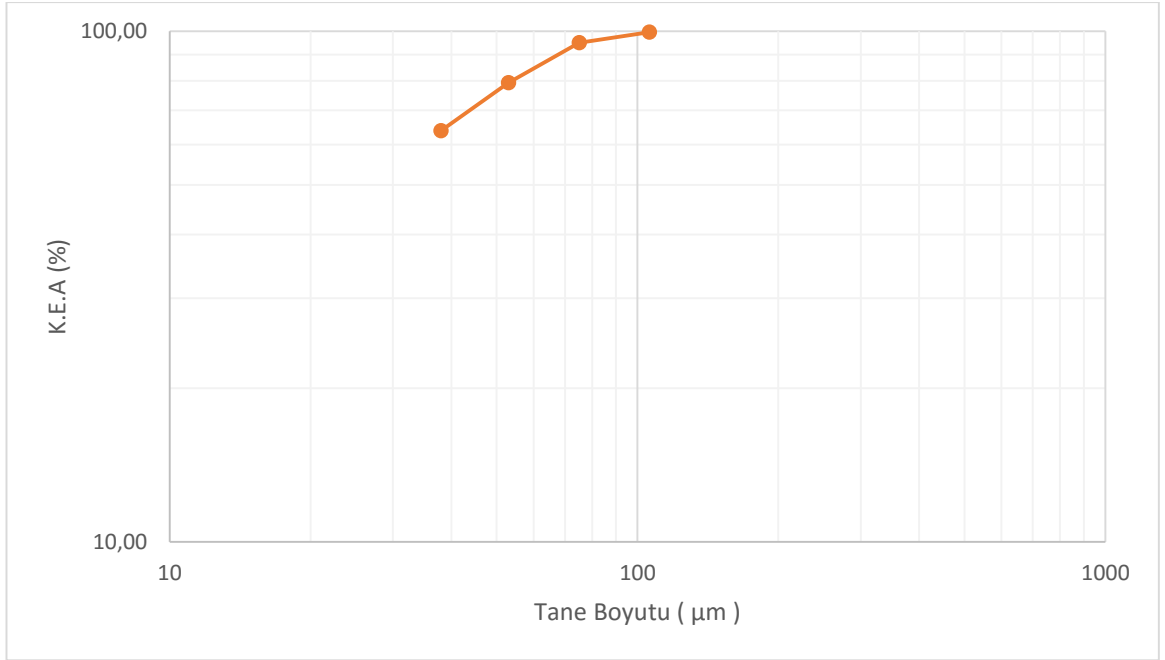
Tane İriliği (µm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	KEÜ (%)	KEA (%)
-180 +106	6,75	21,52	21,52	100,00
-106 +75	5,24	16,71	38,23	78,48
-75 +53	3,72	11,86	50,10	61,77
-53 +38	2,60	8,29	58,39	49,90
-38	13,05	41,61	100,00	41,61
Toplam	31,36	100,00		



Şekil 2.8 -180 µm mangan örneğinin kümülatif elek altı eğrisi.

Çizelge 2.5 -100 µm mangan numunesinin elek analizi sonuçları (50 dakika öğütme)

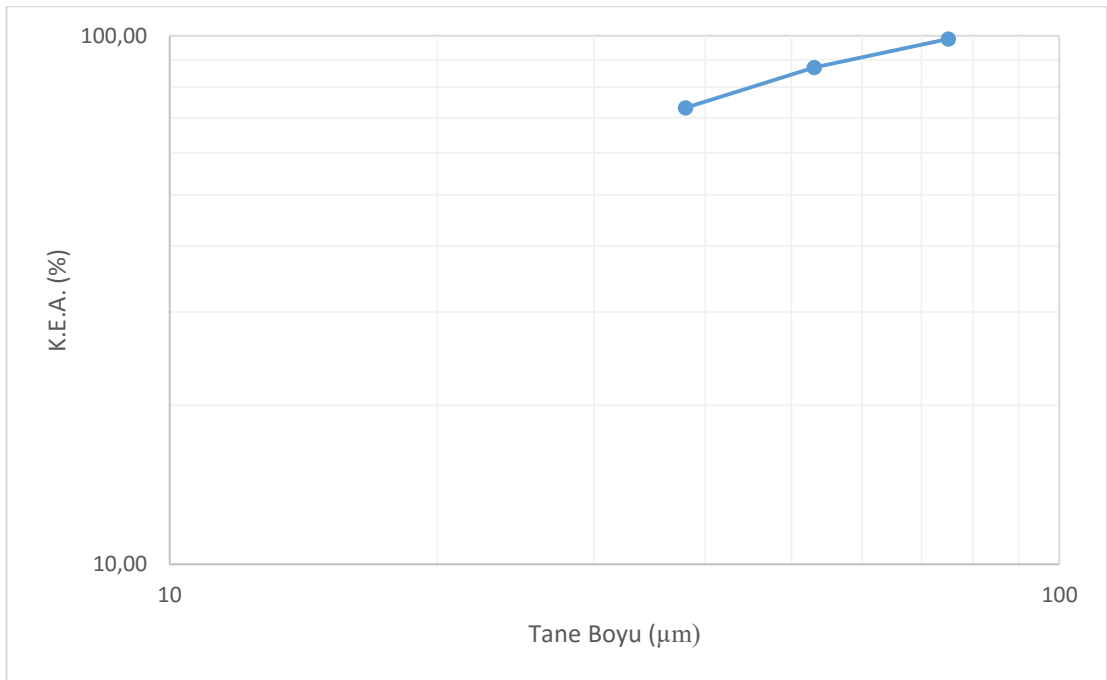
Tane İriliği (µm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	KEÜ (%)	KEA (%)
-100+75	1,85	5,04	5,04	100.00
-75+53	5,76	15,69	20,72	94,96
-53+38	5,66	15,41	36,14	79,28
-38	23,45	63,86	100,00	63,86
Toplam	36,72	100,00		



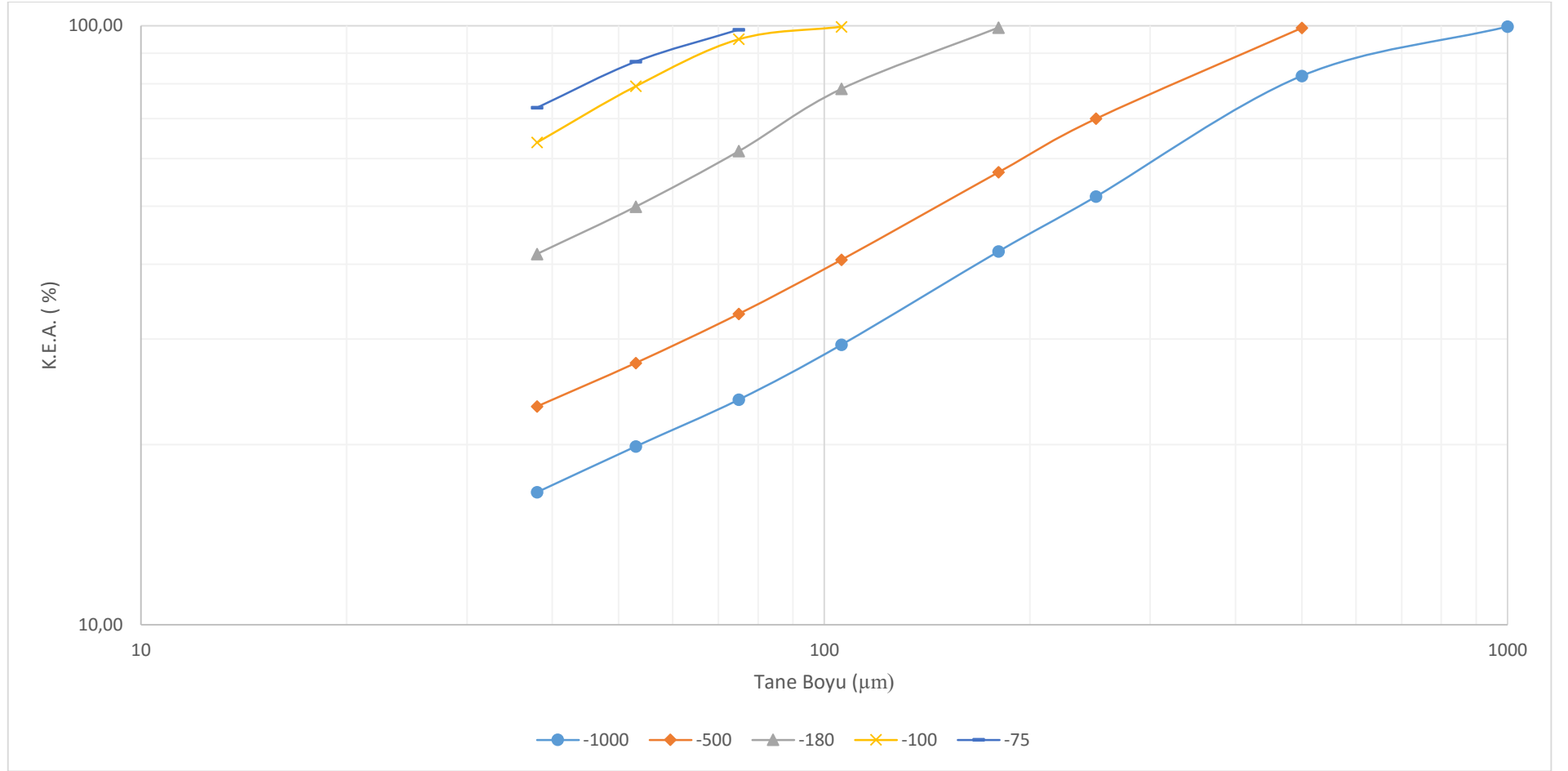
Şekil 2.9 -100 µm mangan örneğinin kümülatif elek altı eğrisi.

Çizelge 2.6 -75 µm mangan numunesinin elek analizi sonuçları (70 dakika öğütme)

Tane İriliği (µm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	KEÜ (%)	KEA (%)
-75 +53	4,42	12,86	12,86	100,00
-53 +38	4,86	14,14	26,99	87,14
-38	25,10	73,01	100,00	73,01
Toplam	34,38	100,00		



Şekil 2.10 -75 µm mangan örneğinin kümülatif elek altı eğrisi.



Şekil 2.11 Tüm tane irilikleri için KEA eğrileri.

2.2.2.2 Kimyasal analizler

Çalışma kapsamında yapılan kimyasal analizler Sekili Madencilik Labaratuvarında bulunan Spectro Xepos XRF analiz cihazı ile yapılmıştır. Cihaza numuneler 32 mm çaplı eriyik pulları halinde beslenmiştir. Pullar ağırlıkça % 92 lityumtetraborattan (Seyreltici tuz) % 8 numuneden oluşmaktadır. Lityumtetraborat ve cevher karışımı platin-altın alaşım kruze içerisinde propan ateşi ile ergitilmiştir. Ergitme işlemi Outfluxer marka cihaz ile yapılmıştır. Ergitme işlemi sırasında karışıma bir miktar lityumiyodür eklenilmiştir. Burada lityum iyodürün görevi eriğinin kruzeye yapışmasını engellemektir. Gravimetrik analiz (titrasyon) ile yapılan analiz sonuçları ile XRF cihazıyla yapılan kimyasal analizlerin benzer sonuçlar verdiği belirlenmiştir.



Şekil 2.12 Spectro Xepos XRF cihazı.

2.2.3 Deneylerin yapılışı

Bu bölümde çalışmada yer alan deneylerin yapıları açıklanmıştır.

2.2.3.1 Flotasyon deneylerinin yapılışı

Flotasyon deneylerinin yapıldığı koşullar Çizelge 2.7’de verilmiştir. Deneylerin yapıldığı flotasyon makinası ve selül Şekil 2.13’te verilmiştir.

Çizelge 2.7 Flotasyon deney koşulları

Makine tipi: Denver tipi flotasyon makinesi	Karıştırma hızı: 1400 ± 50 d/dk
Deneylerde kullanılan numune miktarı: 50g	Pülpte katı oranı: Ağırlıkça % 5
Selül hacmi: 1 litre	Kullanılan suyun pH’ı: ~7,75
Karıştırıcı çapı: 9,5 cm ve 4 delikli	Pülpün pH’ı: ~ 8.00

Deneylerde manganez + su karışımı ilk kimyasal eklenmeden önce 2 dakika kondisyonlanmış, bunu takiben pH’ı ayarlanan pülp 2 dakika kondisyonlandıktan sonra sırasıyla bastırıcı (bastırıcı kullanılan deneylerde), toplayıcı ve köpürtücü (köpürtücü kullanılan deneylerde) eklenmiştir. Bastırıcı ve toplayıcı eklendikten sonra 5 dakika, köpürtücü eklendikten sonra 2 dakika kondisyon süresi verilmiştir. Deneylerde 7 dakika köpük alma süresi uygun görüldüğü için hava vanası açıldıktan sonra 7 dakika süreyle köpük alınmıştır. Bu süreler ön deneyler ışığında belirlenmiştir. Ürünler için yaklaşık 4 saatlik kurutma periyodunun yeterli olduğu belirlenmiştir. Flotasyon işlemi sonucu alınan ürünler etüvde 105°C’de 4 saat süreyle kurutulmuştur.



Şekil 2.13 Denver tipi flotasyon makinesi.

2.2.3.2 Manyetik ayırma deneylerinin yapılışı

Manyetik ayırma deneyleri; Box Mag Rapid firmasının ürettiği laboratuvar tipi yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı ile yapılmıştır. Haznenin yapısı (ortam) tel örgüler şeklindedir. Cihazın laboratuvardaki görünümü Şekil 2.14’te verilmiştir. Uygulanan manyetik alan çekilen akımın miktarına bağlı olarak değiştirilmektedir. Bu cihaz ile çok yüksek alan şiddetlerini oluşturmak mümkündür. Deneysel çalışmalar % 20 katı oranında 50 g numune kullanılarak yapılmıştır. Yıkama suyu süresinin etkilerinin incelendiği deneyler hariç 20 sn yıkama süresi kullanılmıştır.



Şekil 2.14 Boxmag Rapid yüksek alan şiddetli laboratuvar tipi yaş manyetik ayırıcı.

3. BULGULAR

Bu bölümde tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel bulguların değerlendirilmesi verilmiştir. Değerlendirmelerde tenör (%) ve verim (%) ile ayırma verimliliği indeksinden (Efficiency index) yararlanılmıştır. Verim ve ayırma verimliliği aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

Mn kazanma verimi (%);

$$V = \frac{K.k}{B.b} \quad (5)$$

Verim, beslemedeki hedef metalin ne kadarının konsantre bünyesinde kazanıldığının bir göstergesidir.

Ayırma verimliliği indeksi (%);

$$E = \frac{C.m.(c-f)}{(m-f).f} \quad (6)$$

Burada;

K: Konsantrenin kütlesi (g)

k: Konsantrenin tenörü (%)

B: Beslemenin kütlesi (g)

b: Beslemenin tenörü (%)

C: Konsantre kütlesinin besleme kütlesine oranı (ondalık değer)

c: Konsantre tenörü (%)

f: Besleme tenörü (%)

m: Değerli mineralin içerdiği metal miktarı (%)

Ayırma verimliliği (E) değeri sadece manyetik zenginleştirme sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Ayırma verimliliği ne kadar büyük ise ayırma performansının o kadar iyi olduğu söylenebilir. Mükemmel bir ayırma için ayırma verimliliği % 100 olacaktır.

3.1 Flotasyon deney bulgularının değerlendirilmesi

Bu çalışmada flotasyon deneyleri iki grup altında planlanmıştır.

Birinci grup; mangan minerallerinin yüzdürülmesi amacı ile yapılmıştır. İkinci Grup deneylerde ise mangan minerallerinin bastırılması hedeflenmiştir, ancak cevherde mangan minerallerinin miktarının az olması nedeniyle birinci grup deneylere ağırlık verilmiştir. Birinci grup flotasyon deneylerinde; oksitli mineral flotasyonunda yaygın olarak kullanılan ve mangan flotasyonu ile ilgili çalışmalarda toplayıcı olarak kullanılmış reaktiflerden yararlanılmıştır.(Fuesrtenau vd., 1954; Buckenham, 1961; Ateşok, 1981; Olizadeh vd., 2003; Bayat vd., 2013; Zhou vd., 2015). Bu amaçla NaOleat, Oleik asit, Aero 801, Aero 825 ve Aero 845 türü kollektörler kullanılmıştır. Mangan minerallerinin bastırılan üründe toplanmasını hedefleyen çalışmalarda ise katyonik türde bir kollektör olan HDTMA kullanılmıştır. Ayrıca gaz yağı, quebracho gibi reaktiflerin kullanıldığı deneylerde yapılmıştır.

3.1.1 Ön flotasyon deneyleri

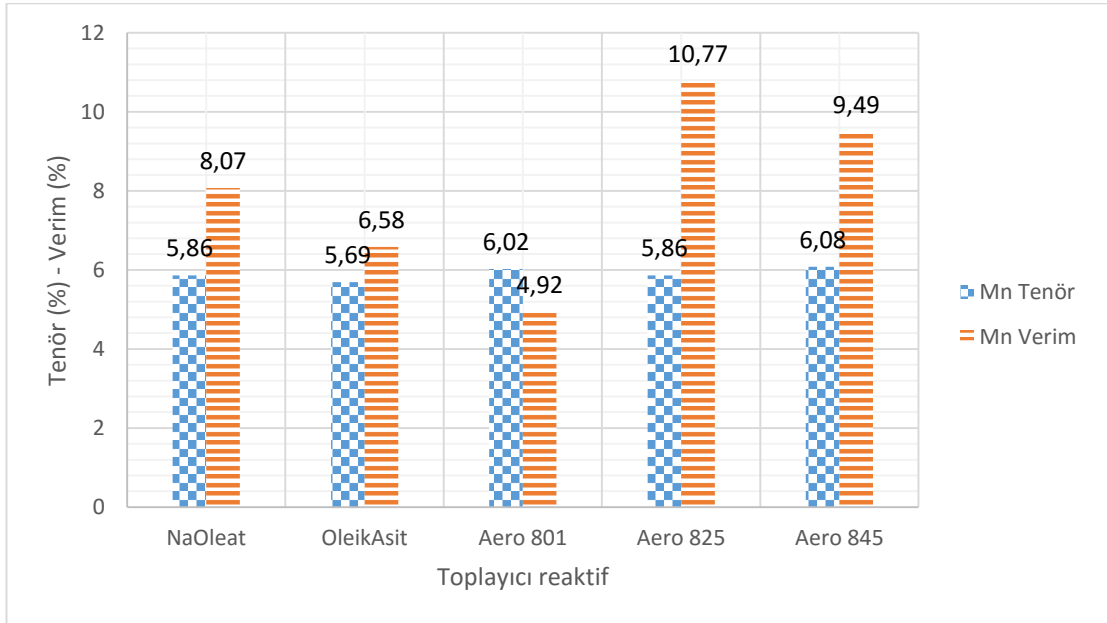
Yapılan bu çalışmalarda genellikle hafif alkali ortamda (pH 8 – 8,5) silikatlı mangan minerallerinin flotasyonunun yapıldığı, literatür çalışmalarından yararlanılmıştır. Olizadeh vd'nin (2003) yaptığı çalışmada yağ asitleri ve Aero 845 kullanılarak braunit yüzdürülmeye çalışılmıştır. Yağ asitleri ve hidroksamat tipi anyonik kollektörler kullanılarak silikatlı mangan mineral/cevherlerinin zenginleştirilmesine çalışılmıştır. Bu bulgular ışığında flotasyon deneyleri pH 8,5'te yapılmıştır.

Deneylerde -180 µm iriliğindeki örnek ve toplayıcı reaktif olarak; Oleik asit, NaOleat, Aero 801, Aero 825, Aero 845 kullanılmıştır. Deneyler 50 g numune kullanılarak 1400 d/dk. karıştırma hızında %5 katı oranında, 100 g/t reaktif konsantrasyonunda 7 dakika köpük alma süresi uygulanarak yapılmıştır. pH değeri NaOH ile ayarlanmıştır. Deneyler hem köpürtücü kullanılarak hemde köpürtücü olmaksızın yapılmıştır. Gang minerallerini bastırmak amacıyla Na_2SiO_3 , köpürtücü olarakda Dow Froth 250 kullanılmıştır. Na_2SiO_3 konsantrasyonu 1000 g/t, köpürtücü konsantrasyonu ise 50 g/t olarak sabit tutulmuştur. Deney bulguları Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiş, bu bulgulara göre % Mn tenör ve verim değişimleri Şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir.

Her iki şekil ve çizelgeden görüldüğü gibi mangan mineralleri kabul edilebilir bir verim ve tenörle seçimli olarak yüzdürülememiştir.

Çizelge 3.1 Sadece bastırıcı kullanılarak yapılan deneylerin bulguları

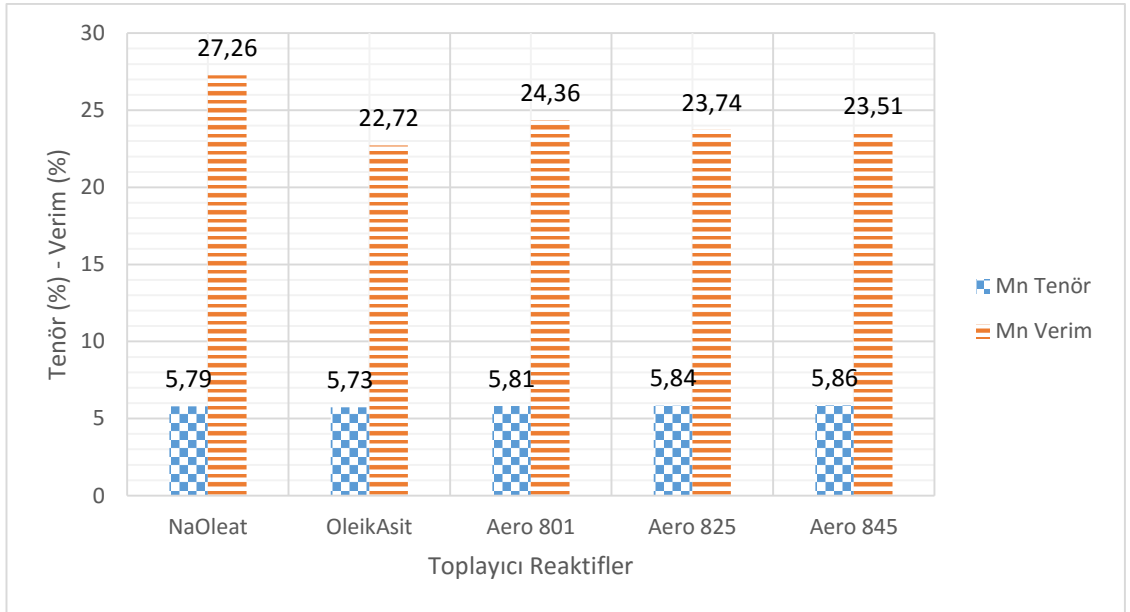
Toplayıcı Cinsi	Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	9,48	5,86	75,61
	Bastırılan	90,52	6,99	75,93
Oleik asit	Yüzen	7,95	5,69	74,90
	Bastırılan	92,05	6,98	75,99
Aero 801	Yüzen	5,63	6,02	74,00
	Bastırılan	94,37	6,93	76,01
Aero 825	Yüzen	12,64	5,86	75,75
	Bastırılan	87,36	7,03	75,92
Aero 845	Yüzen	10,74	6,08	74,33
	Bastırılan	89,26	6,98	76,09



Şekil 3.1 Sadece bastırıcı ile yapılan ön deneylerin reaktif cinsine bağlı olarak, tenör ve verim değişimi.

Çizelge 3.2 Bastırıcı ve köpürtücü kullanılarak yapılan ön deneylerin bulguları

Toplayıcı cinsi	Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	32,39	5,79	75,80
	Bastırılan	67,61	7,40	75,95
Oleik asit	Yüzen	27,28	5,73	76,05
	Bastırılan	72,72	7,31	75,84
Aero 801	Yüzen	28,85	5,81	75,67
	Bastırılan	71,15	7,31	75,99
Aero 825	Yüzen	27,97	5,84	74,61
	Bastırılan	72,03	7,28	76,40
Aero 845	Yüzen	27,60	5,86	73,08
	Bastırılan	72,40	7,27	76,98



Şekil 3.2 Köpürtücü ve bastırıcı ile yapılan ön deneylerin reaktif cinsine bağlı olarak, tenör ve verim değişimleri.

3.1.2 Toplayıcı reaktif cinsini ve pH'ın flotasyona etkisi

Bu deneyler 50 g numune kullanılarak %5 katı oranında 1400 d/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde -180 µm malzeme kullanılmış ve 7 dakika köpük alma süresi verilmiştir. Bu deney grubunda Aero 801, Aero 825, Aero 845, NaOleat ve Oleik asit aynı miktarda (100 g/t) pülp'e beslenmiş ve 6 farklı pH seviyesinde (2, 4, 6, 8, 8.5, 12) her biri için deney yapılmıştır. Deney sonucu elde edilen ürünler kurutularak tartımı alınmış daha sonra kimyasal analizleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan cevher % 6.88 Mn ve % 75,90 SiO₂ içermektedir. pH 2'de Oleik asit ile yapılan deneylerde oldukça az köpük oluştuğundan deney bulguları dikkate alınmamıştır.

Kuarsın yüzey şarjı pH 2'nin üzerindeki pH değerlerinde negatiftir. Bu nedenle anyonik kollektörler ile verimli şekilde yüzdürülemez. Mangan mineralleri syn 1,8 ile 7,4 arasında değerler almaktadır (Fuerstenau, 2007). Çalışmada kullanılan cevher silikatlı mangan minerali braunit'i içerdiğinden ve çalışmada kullanılan cevherdeki yoğun braunit minerali ile ilgili yüzey özellikleri açısından bir çalışma bulunamadığından syn bilinmemektedir. Fuerstenau vd. yaptığı çalışmada silikatlı mangan minerali olan rodonit'in izoelektrik noktası 2,8 olarak verilmektedir. Bu nokta kuarsın değeri ile neredeyse aynıdır. Dolayısıyla mangan silikat minerallerinin kuarsa benzer özellikler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Aynı çalışmada pülpde Mn⁺² iyonları varlığında rodonitin zetapotansiyel işaretinin değiştiği belirlenmiştir. Bu pH değeri Mn⁺² iyonları ile kuarsın aktifleştiği pH aralığına tekabül etmektedir. Bu nedenle flotasyonda yaygın olarak kullanılan bastırıcı ve dağıtıcı özelliği olan Na₂SiO₃ gibi reaktiflerin mangan minerallerinide bastıracağı düşünüldüğünden, pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde silikat bastırıcı kullanılmamıştır.

Benzer şekilde kullanılan toplayıcı reaktiflerin ön deneylerde köpürtücü kullanımına gerek kalmayacak seviyede köpük oluşturduğu gözlemlendiğinden, pH'ın etkisinin gözlemlendiği deneylerde köpürtücü kullanılmamıştır. Daha öncede belirtildiği gibi kollektör yeterince köpük oluşturmaktadır. Ayrıca sülfürsüz minerallerin flotasyonunda toplayıcıların çoğunun yeterince köpük oluşturması nedeniyle genellikle yardımcı kimyasala gerek duyulmadığı ifade edilmektedir (Cytec, 2012; Fuerstenau, 2007). Aynı koşullarda (pH 8,5 / besleme tenörü % 6,88) yapılan flotasyon deneylerinde köpürtücüsüz % 5,62 Mn tenörüne ulaşılırken, köpürtücü kullanılan deneylerde % 5,98 Mn tenörü elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar çizelge 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak her pH seviyesi için % tenör ve % verim değişimi ise şekil 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 ve Şekil 3.3’ün değerlendirilmesinden görüldüğü gibi yüzen üründe kabul edilebilir tenörde Mn konsantresi üretilmemiştir. Fakat pH 2’deki en iyi bulgular Aero 825 reaktifiyle elde edilmiş olup yüzen üründe Mn tenörü % 5,84 ve Mn kazanma verimi %26,41 olarak gerçekleşmiştir. 100 g/t reaktif konsantrasyonunda pH 2’de kabul edilebilir tenör ve verimde konsantreler üretilmemiştir.

Benzer şekilde Çizelge 3.4 ve Şekil 3.4’ün değerlendirilmesinden pH 4’te de mangan mineralleri için bir seçimliliğin sağlanamadığı görülmektedir. Tenör değerlerinde bir yükselme sağlanamamış yalnız, Aero 845’de verim değerinin yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.5 ve Şekil 3.5 incelendiğinde yüzen ürün tenörlerinde önemli bir artış gözlemlenmezken verim yönünden en iyi bulgular Aero 825 ve Aero 845 reaktifleri ile verilmiştir.

Asidik ortamda yapılan çalışmalardan 100 g/t kollektör konsantrasyonunda Mn minerallerinin yüzdürülemediği görülmektedir. Bastırılan ürün tenörlerinin yüzen ürünlere göre daha yüksek olması seçimliliğin sağlanamadığını göstermektedir.

Bazik ortamda yapılan deneylerden pH 8 ortamındaki deneylerin sonuçları Çizelge 3.6 ve Şekil 3.6’da verilmektedir. Şekil ve çizelgenin değerlendirilmesinden anlaşılabacağı gibi pH 8’de mangan mineralleri seçimli olarak yüzdürülememiş olup, verim bakımından Aero serisi reaktifler daha iyi sonuçlar vermiştir.

pH 8,5’te yapılan çalışmalar Çizelge 3.7 ve Şekil 3.7’de verilmektedir. Bu pH değerinde de mangan minerallerinin herhangi bir reaktif ile seçimli olarak yüzdürülemediği görülmektedir. NaOleat, Oleik asit ve Aero 845 nispeten daha yüksek verimler vermiştir.

pH 12’de yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 3.8 ve Şekil 3.8’de verilmektedir. Çizelge ve şekilden yüzdürülen üründe mangan minerallerinin seçimli olarak kazanılamadığı ve verim değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Verim yönünden Aero serisi reaktiflerin nispeten daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bazik ortamda yapılan çalışmalardan da minerallerin yüzdürülen üründe seçimli olarak kazanılamadığı asidik

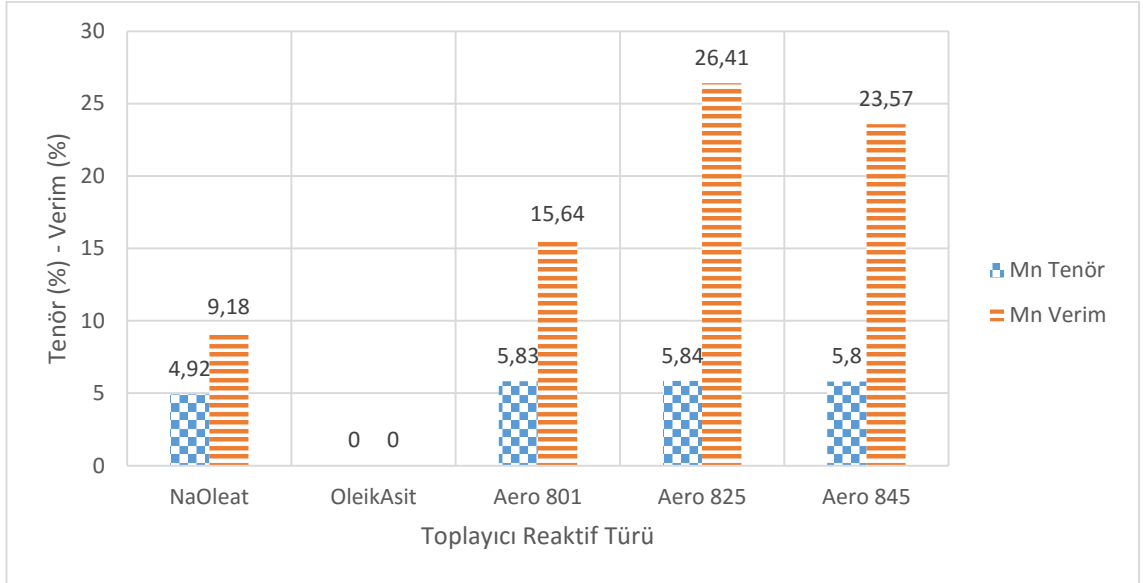
ortamda olduğu gibi bastırılan ürünlerin mangan içeriklerinin genel olarak daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Deney bulgularının topluca değerlendirilmesinden çalışılan toplayıcı konsantrasyonunda (100g/t) toplayıcı cinsine göre verimlerdeki değişmelere rağmen seçimlilik sağlanılamadığı görülmüştür. Her bir toplayıcı için 100 g/t konsantrasyonda pH'a bağılı olarak verim ve tenör değerlerinin değişimi ise Şekil 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 ve 3.13'te verilmiştir. Şekillerin incelenmesinden yüzen ürünlerin tenörlerinin her bir reaktif için dar bir aralıkta değiştiğı daha öncede belirtildiğı gibi mangan minerallerinin seçimli olarak yüzdürülemediğı belirtilmiştir.

Karboksilat türü kollektörlerden NaOleat ve Oleik Asit benzer eğilimler gösterdiklerinden kollektör konsantrasyonunun etkisinin incelendiğı çalışmalarda NaOleat kullanılmıştır. Aero cinsi kollektörlerden ise Aero 825 ve Aero 845'in asidik ortamlarda verim değerlerinin nispeten yüksek olması nedeniyle bu reaktifler tercih edilmiştir.

Çizelge 3.3 pH 2’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri

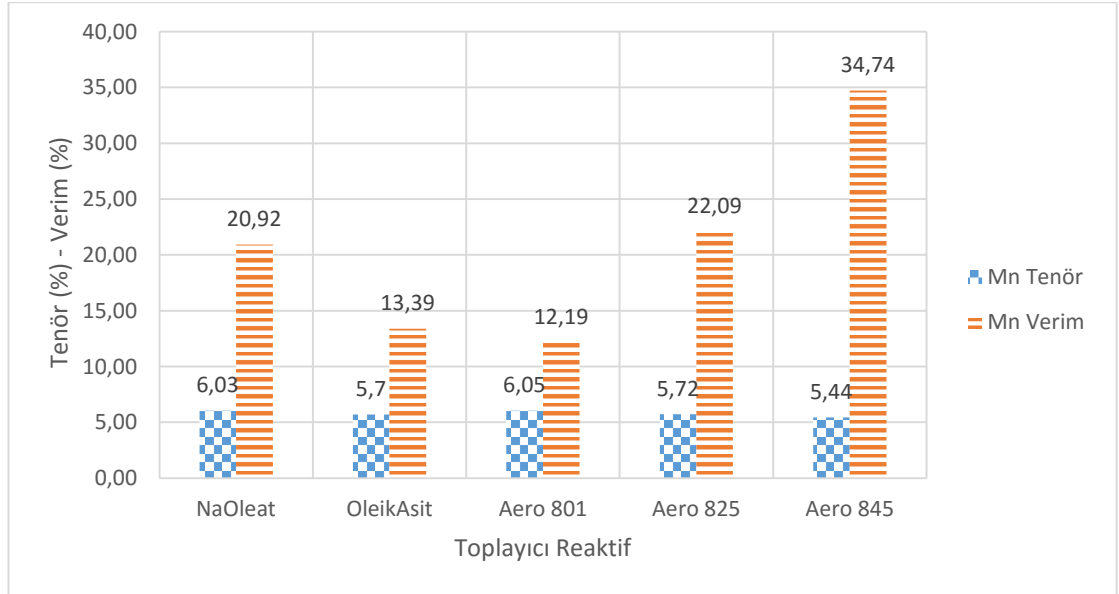
Toplayıcı Cinsi			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	12,84	4,92	65,72	9,18	11,12
	Bastırılan	87,16	7,17	77,40	90,82	88,88
Oleik asit	Yüzen	-	-	-	-	-
	Bastırılan	-	-	-	-	-
Aero 801	Yüzen	18,46	5,83	69,27	15,64	16,84
	Bastırılan	81,54	7,12	77,40	84,36	83,16
Aero 825	Yüzen	31,11	5,84	74,19	26,41	30,41
	Bastırılan	68,89	7,35	76,67	73,59	69,59
Aero 845	Yüzen	27,96	5,80	76,09	23,57	28,03
	Bastırılan	72,04	7,30	75,83	76,43	71,97



Şekil 3.3 Toplayıcı reaktif cinsine bağlı olarak, (-180 µm ve pH 2) tenör ve verim değişimi.

Çizelge 3.4 pH 4’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri

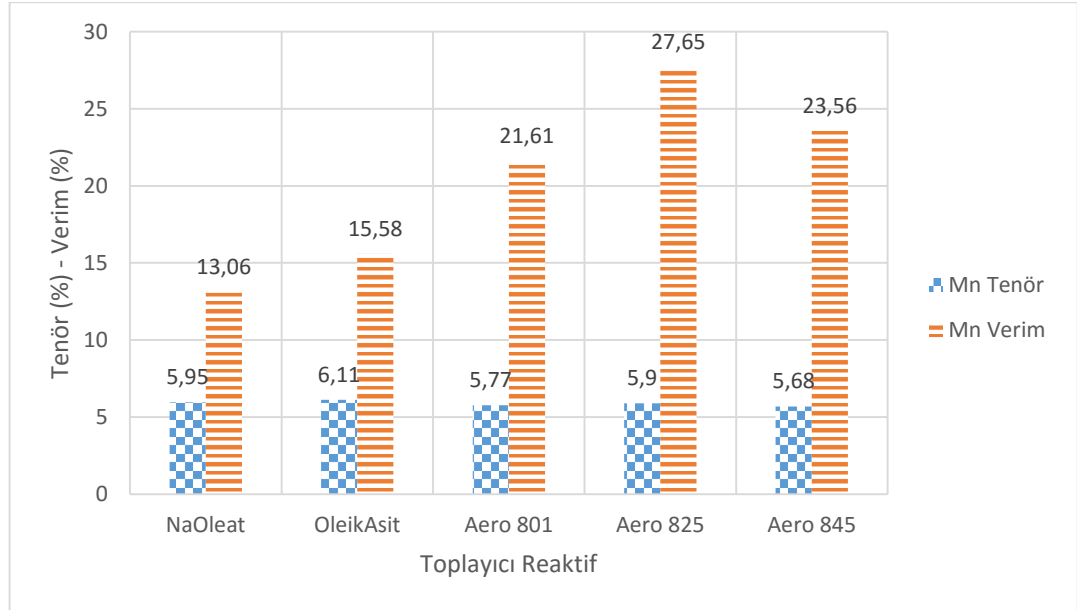
Toplayıcı Cinsi			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	23,87	6,03	75,51	20,92	23,74
	Bastırılan	76,13	7,15	76,02	79,08	76,26
Oleik asit	Yüzen	16,16	5,70	76,93	13,39	16,38
	Bastırılan	83,84	7,11	75,70	86,61	83,62
Aero 801	Yüzen	13,86	6,05	74,40	12,19	13,59
	Bastırılan	86,14	7,01	76,14	87,81	86,41
Aero 825	Yüzen	26,57	5,72	75,13	22,09	26,30
	Bastırılan	73,43	7,30	76,18	77,91	73,70
Aero 845	Yüzen	43,93	5,44	77,51	34,74	44,86
	Bastırılan	56,07	8,01	74,64	65,26	55,14



Şekil 3.4 Toplayıcı reaktif cinsine bağlı olarak, (-180 µm ve pH 4) tenör ve verim değişimi.

Çizelge 3.5 pH 6’da farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri

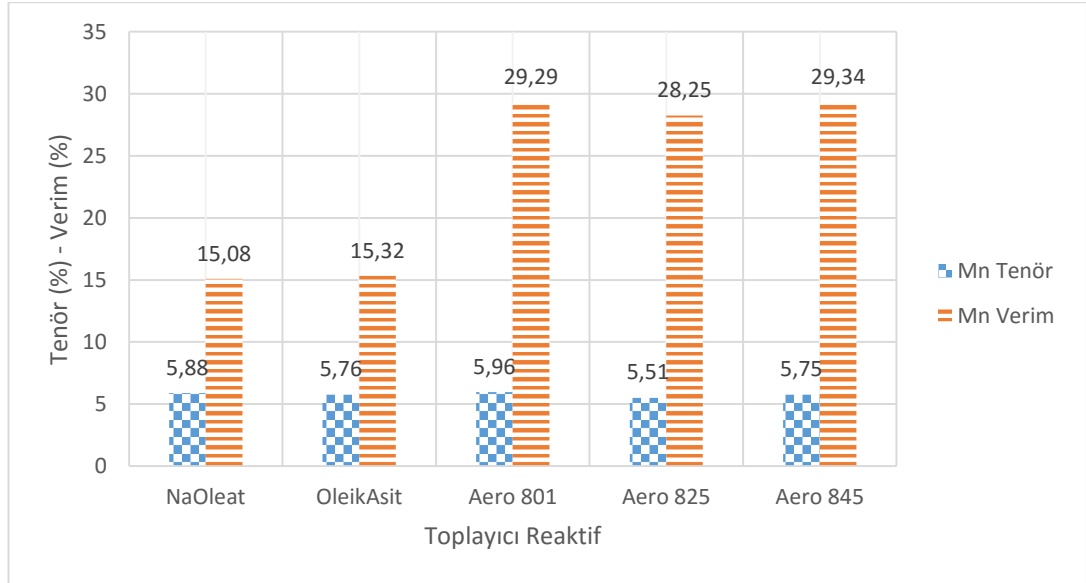
Toplayıcı Cinsi			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	15,10	5,95	73,92	13,06	14,71
	Bastırılan	84,90	7,05	76,25	86,94	85,29
Oleik asit	Yüzen	17,53	6,11	73,71	15,57	17,03
	Bastırılan	82,47	7,04	76,37	84,43	82,97
Aero 801	Yüzen	25,76	5,77	76,45	21,61	25,95
	Bastırılan	74,24	7,27	75,71	78,39	74,05
Aero 825	Yüzen	32,25	5,90	71,28	27,65	30,28
	Bastırılan	67,75	7,35	78,10	72,35	69,72
Aero 845	Yüzen	27,47	5,68	72,61	23,56	26,28
	Bastırılan	72,53	7,33	77,15	77,32	73,72



Şekil 3.5 Toplayıcı reaktif cinsine bağlı olarak, (-180 µm ve pH 6) tenör ve verim değişimi.

Çizelge 3.6 pH 8’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri

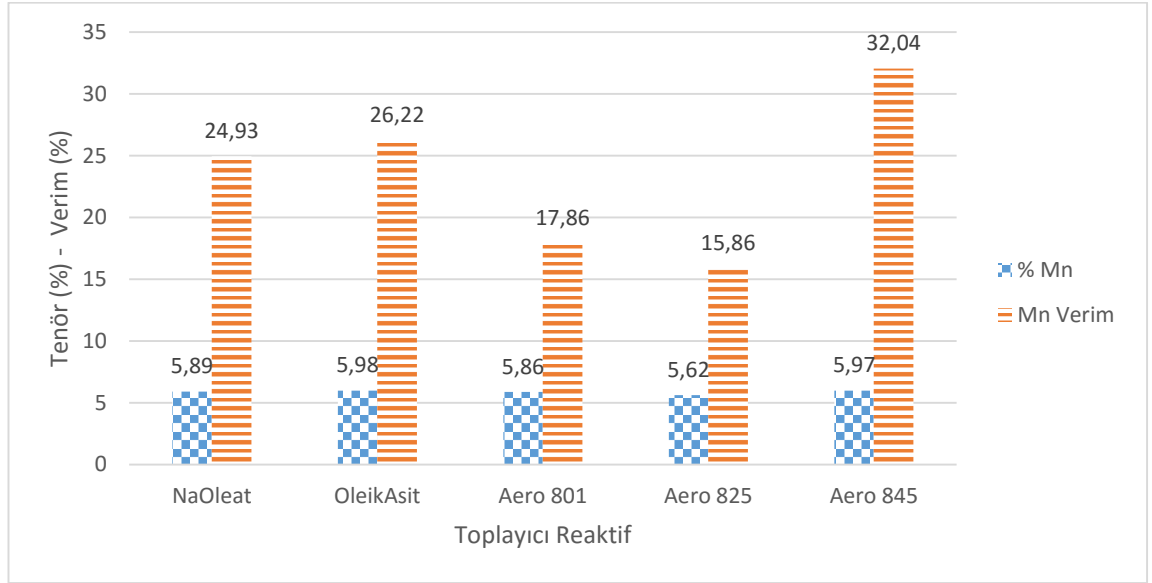
Toplayıcı Cinsi			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	17,65	5,88	77,38	15,08	17,99
	Bastırılan	82,35	7,09	75,58	84,92	82,01
Oleik asit	Yüzen	18,30	5,76	74,61	15,32	17,99
	Bastırılan	81,70	7,13	76,19	84,68	82,01
Aero 801	Yüzen	33,82	5,96	74,52	29,29	33,20
	Bastırılan	66,18	7,35	76,61	70,71	66,80
Aero 825	Yüzen	35,27	5,51	75,60	28,25	35,13
	Bastırılan	64,73	7,63	76,06	71,75	64,87
Aero 845	Yüzen	35,10	5,75	76,85	29,34	35,54
	Bastırılan	64,90	7,49	75,39	70,66	64,46



Şekil 3.6 Toplayıcı reaktif cinsine bağlı olarak, (-180 µm ve pH 8) tenör ve verim değişimi.

Çizelge 3.7 pH 8,5’te farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri

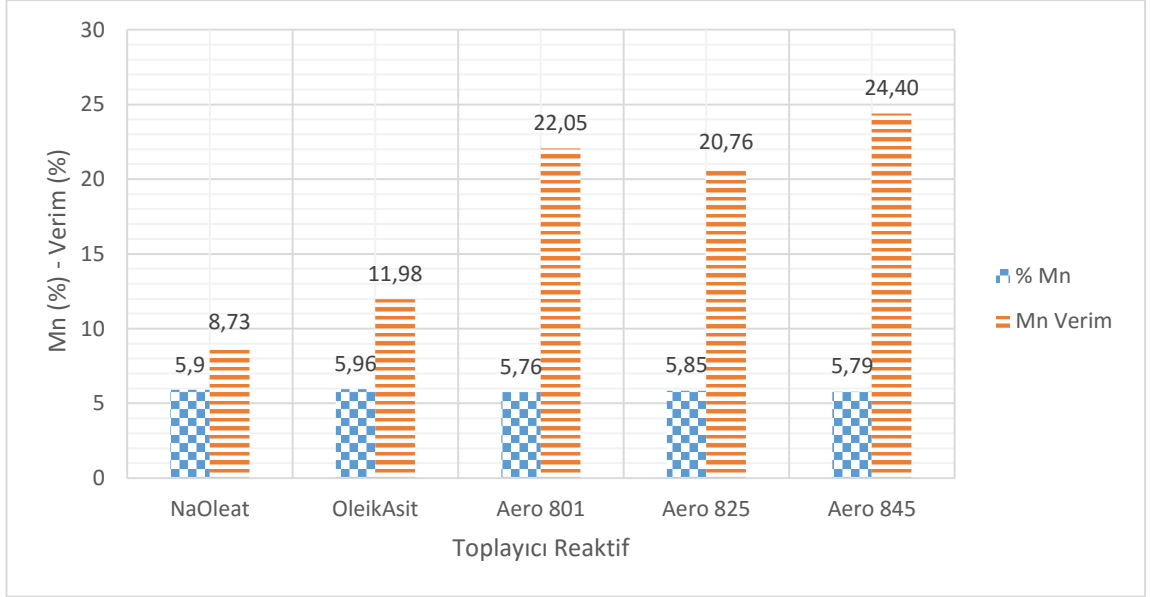
Toplayıcı Cinsi	Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	29,13	5,89	77,13
	Bastırılan	70,87	7,29	75,39
Oleik asit	Yüzen	30,17	5,98	75,72
	Bastırılan	69,83	7,27	73,98
Aero 801	Yüzen	20,97	5,86	76,92
	Bastırılan	79,03	7,15	75,63
Aero 825	Yüzen	19,41	5,62	72,15
	Bastırılan	80,59	7,18	76,80
Aero 845	Yüzen	36,92	5,97	75,43
	Bastırılan	63,08	7,41	76,18



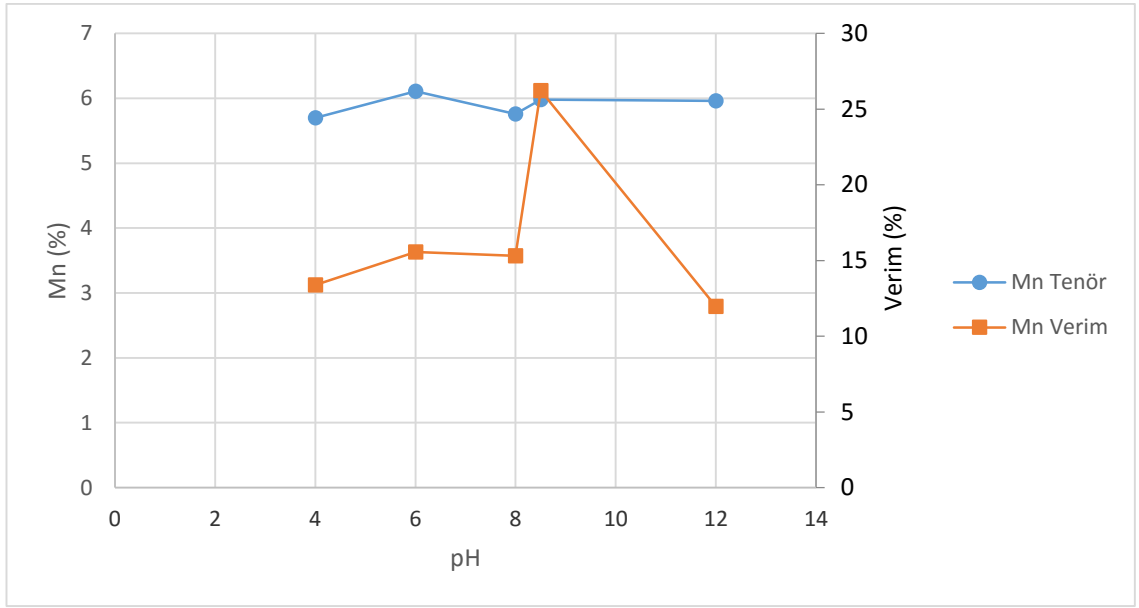
Şekil 3.7 Toplayıcı reaktif cinsine bağlı olarak, (-180 µm ve pH 8,5) tenör ve verim değişimi.

Çizelge 3.8 pH 12’de farklı toplayıcı reaktiflerin etkileri

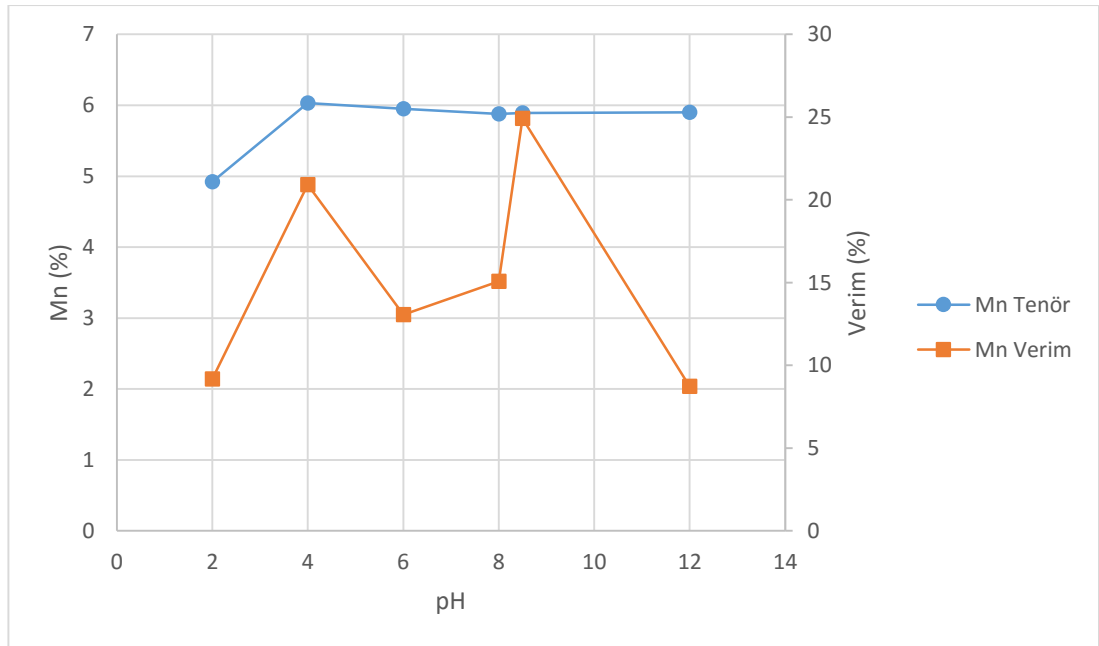
Toplayıcı Cinsi	Tenör (%)				Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	10,18	5,90	73,86	8,73	9,91
	Bastırılan	89,82	6,99	76,13	91,27	90,09
Oleik asit	Yüzen	13,83	5,96	72,49	11,98	13,20
	Bastırılan	86,17	7,03	76,45	88,02	86,80
Aero 801	Yüzen	26,33	5,76	74,03	22,05	25,68
	Bastırılan	73,67	7,28	76,57	77,95	74,32
Aero 825	Yüzen	24,41	5,85	68,29	20,76	21,97
	Bastırılan	75,59	7,21	78,36	79,24	78,03
Aero 845	Yüzen	28,99	5,79	73,85	24,40	28,21
	Bastırılan	71,01	7,33	76,74	75,60	71,79



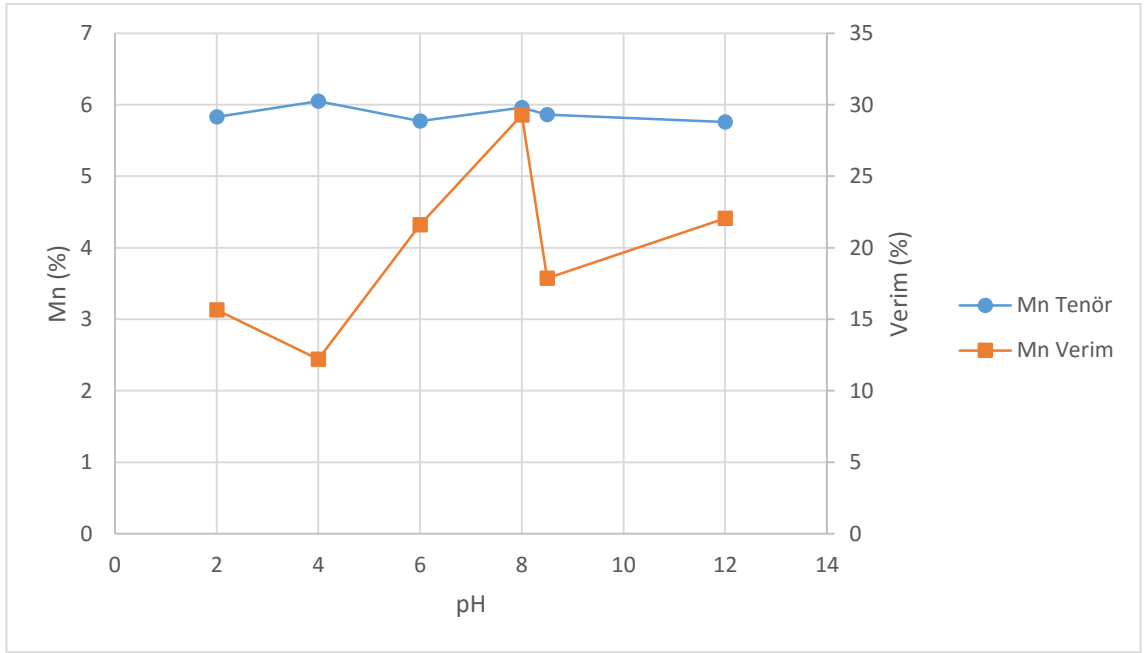
Şekil 3.8 Toplayıcı reaktif cinsine bağlı olarak, (-180 µm ve pH 12) tenör ve verim değişimi.



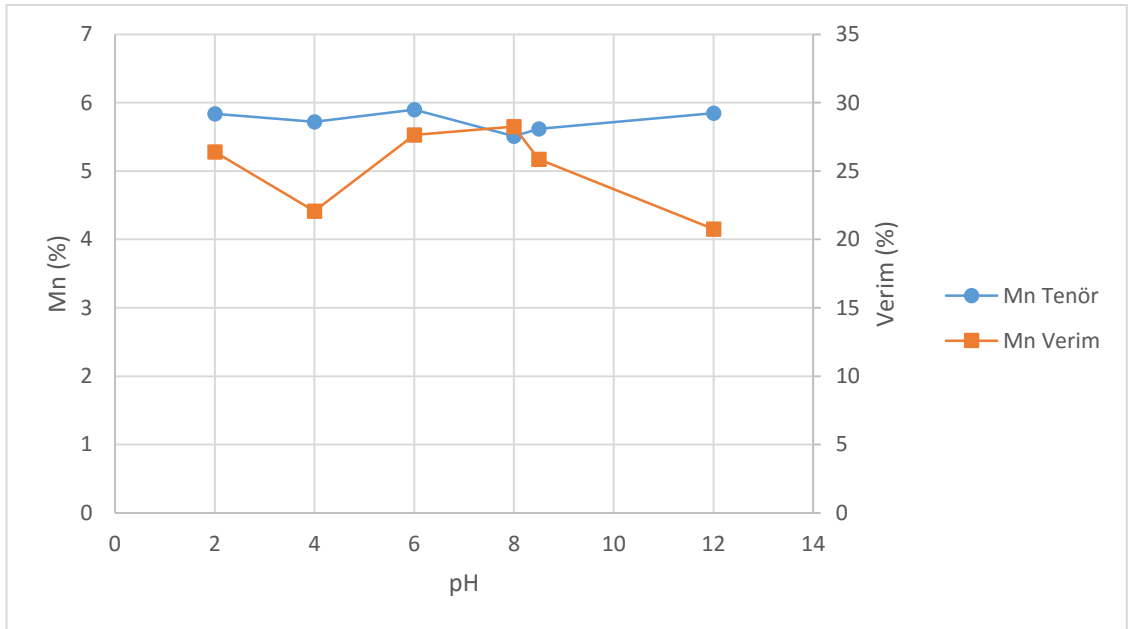
Şekil 3.9 pH'a bağlı olarak (Oleik asit , -180µm) tenör ve verim değişimi.



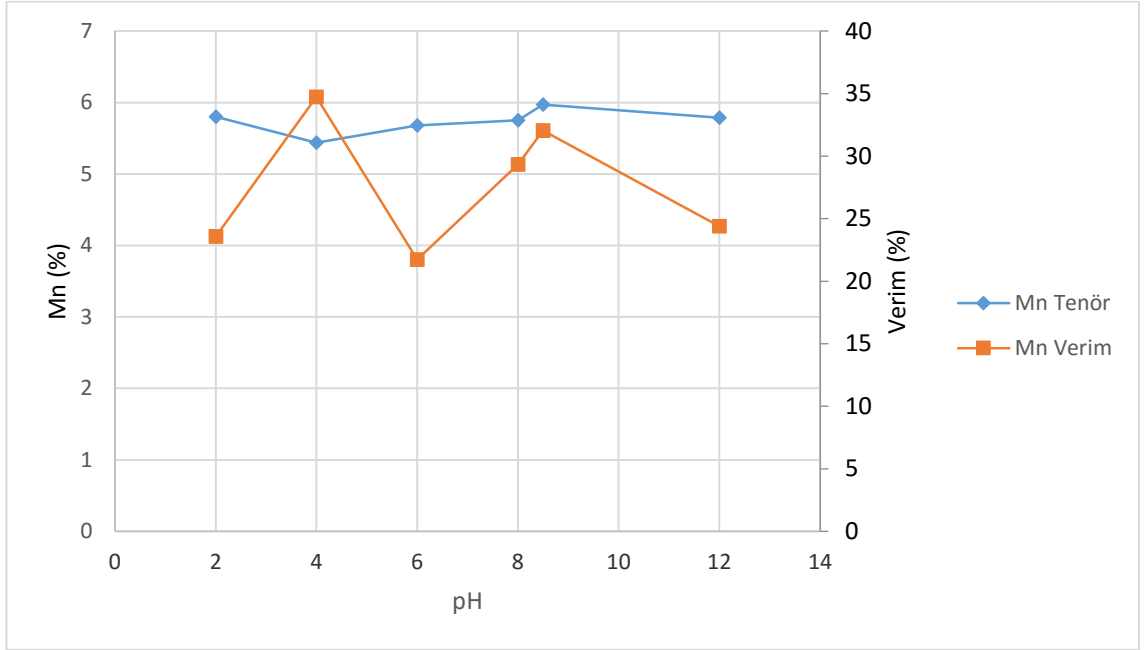
Şekil 3.10 pH'a bağlı olarak (NaOleat , -180µm) tenör ve verim değişimi.



Şekil 3.11 pH'a bağlı olarak (Aero 801 , -180μm) tenör ve verim değişimi.



Şekil 3.12 pH'a bağlı olarak (Aero 825 , -180μm) tenör ve verim değişimi.



Şekil 3.13 pH'a bağlı olarak (Aero 845 , -180µm) tenör ve verim değişimi.

3.1.3 Toplayıcı reaktif miktarının flotasyona etkisinin incelenmesi

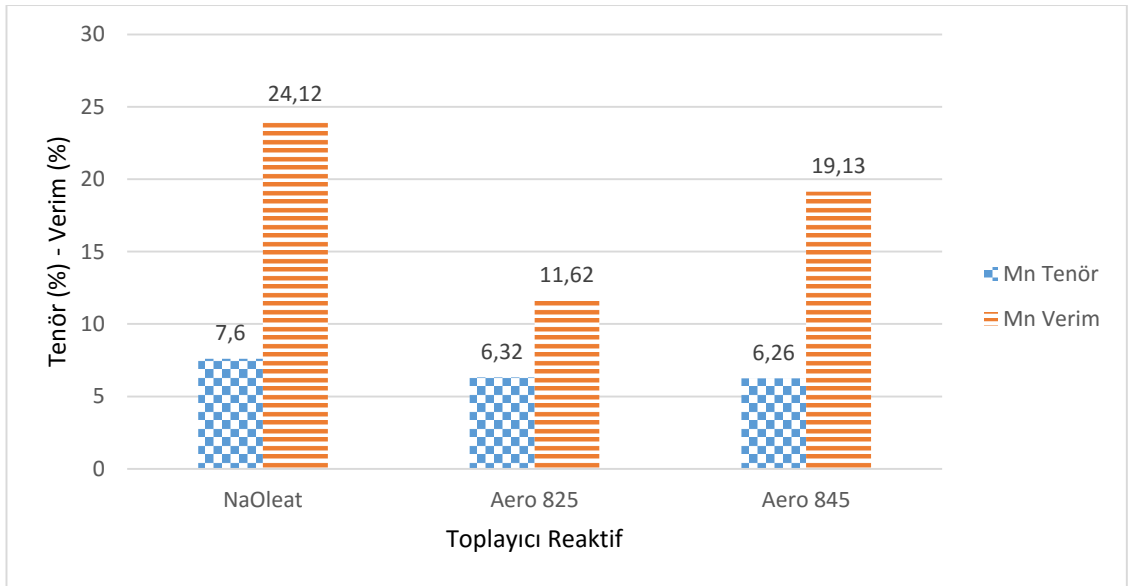
Bu deneylerde toplayıcı olarak NaOleat, Aero 825 ve Aero 845 kullanılmıştır. Ön deneyler ve pH'ın etkisinin incelendiği deneylerden görüldüğü gibi 100 g/t konsantrasyonunda kabul edilebilir verim ve tenörle mangan minerallerinin yüzdürülen üründe kazanılamadığı görülmüştür. Bu nedenle toplayıcı reaktif konsantrasyonu artırılarak 1500 g/t ve 3000 g/t toplayıcı konsantrasyonlarında ilave köpürtücü (Dow froth 250) kullanılarak, asidik (pH 5) ve bazik (pH 8,5) ortamlarda flotasyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan köpürtücü miktarı 50 g/t'dur. Diğer deney koşulları; -180 µm tane boyutu, % 5 katı oranı, 7 dk köpük alma süresi ve 1400 d/dk karıştırma hızı şeklindedir. pH değerleri NaOH ve H₂SO₄ çözeltileri ile ayarlanmıştır. Deneylerden elde edilen bulgular Çizelge 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12'de toplayıcı türüne bağlı olarak Mn tenör ve verim değişimleri Şekil 3.14, 3.15, 3.16 ve 3.17'de gösterilmiştir. Tablo ve şekillerin incelenmesinden görüldüğü gibi en yüksek tenör değerine pH 5'te 3000 g/t NaOleat konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Mn kazanım değeri 22,43 olarak belirlenmiştir. Bazik ortamdaki deneylerde her iki konsantrasyon değerinde de makul bir zenginleşme yakalanamamıştır. Bu nedenle pH 5'te NaOleat konsantrasyonu artırılarak 5000 g/t'a çıkartılıp flotasyon deneyleri yapılmıştır. Üretilen konsantrenin mangan tenörü 9,82 olarak belirlenmiştir. Bu durum Oleat konsantrasyonu arttıkça konsantre tenörünün 3000 g/t'dan sonra fazla değişmediğini göstermektedir.

NaOleat konsantrasyonuna bağlı olarak tenör ve verim değişimi Çizelge 3.13 ve Şekil 3.18'de verilmiştir.

Düşük NaOleat konsantrasyonlarında Mn tenörünün artmaması; oleat anyonu ile mangan mineral yüzeyinin yeterince etkileşmemesi ile açıklanabilir. Yüksek konsantrasyondaki çok küçük seviyedeki artış ise Mn mineralleri ile oleat anyonları arasındaki etkileşim oranının artması ile açıklanabilir.

Çizelge 3.9 pH 5’te 1500 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi

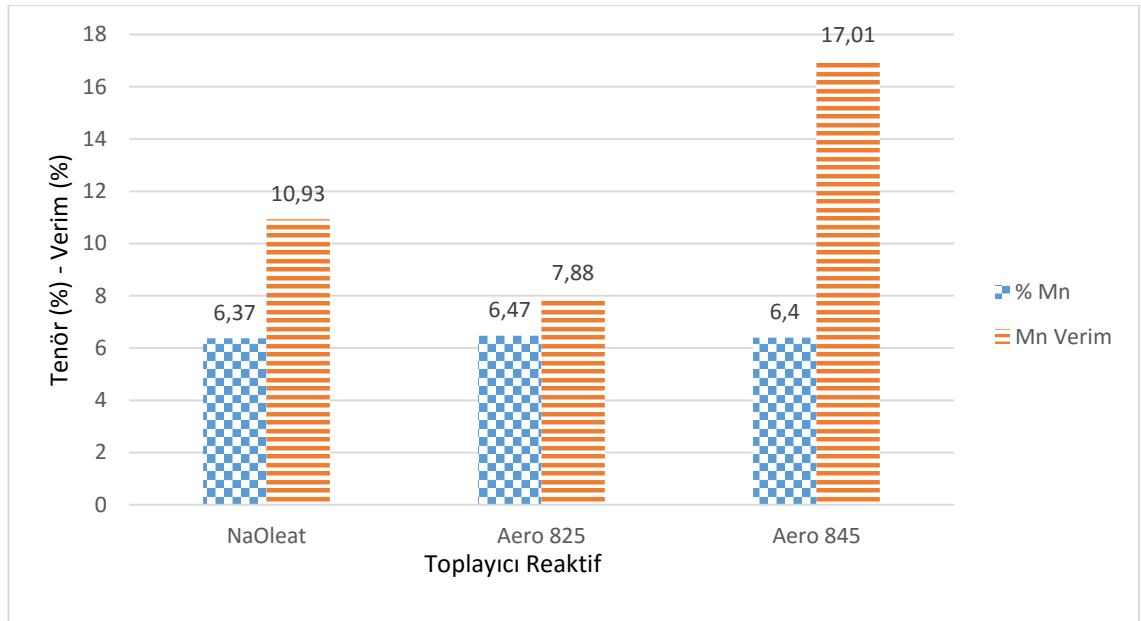
Toplayıcı Türü			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	21,83	7,60	68,83	24,12	19,80
	Bastırılan	78,17	6,68	77,87	75,88	80,20
Aero 825	Yüzen	12,65	6,32	71,60	11,62	11,93
	Bastırılan	87,35	6,96	76,52	88,38	88,07
Aero 845	Yüzen	21,02	6,26	72,47	19,13	20,07
	Bastırılan	78,98	7,05	76,81	80,87	79,93



Şekil 3.14 pH 5’te 1500 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825, Aero 845).

Çizelge 3.10 pH 8,5'te 1500 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi

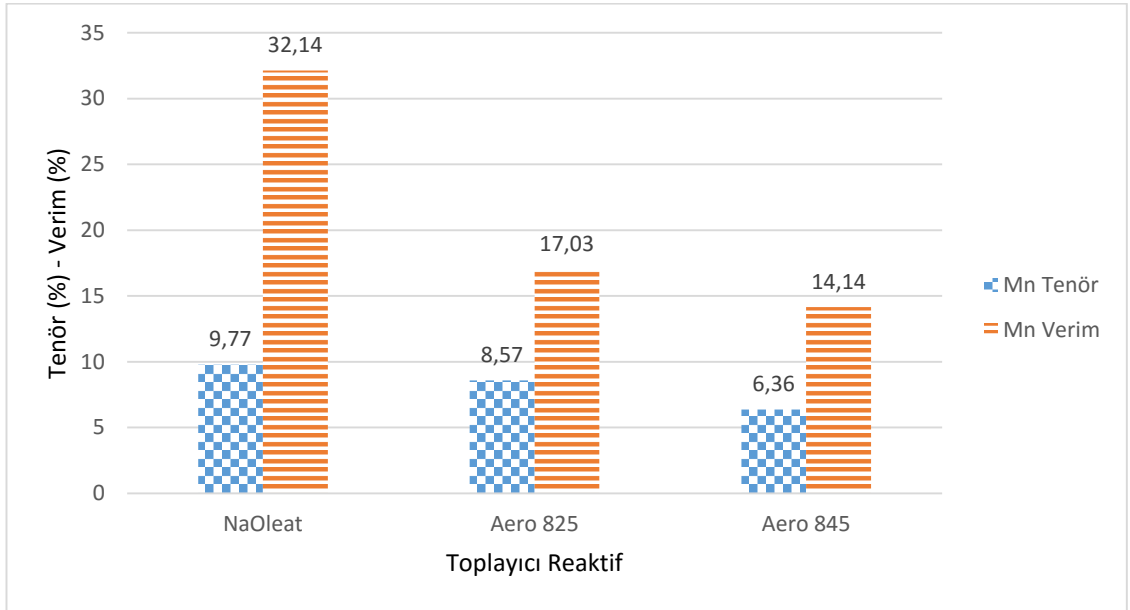
Toplayıcı Türü			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	11,81	6,37	71,92	10,93	11,19
	Bastırılan	88,19	6,95	76,43	89,07	88,81
Aero 825	Yüzen	8,38	6,47	96,51	7,88	10,65
	Bastırılan	91,62	6,92	74,02	92,12	89,35
Aero 845	Yüzen	18,28	6,40	71,60	17,01	17,25
	Bastırılan	81,72	6,99	76,86	82,99	82,75



Şekil 3.15 pH 8,5'te 1500 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825, Aero 845).

Çizelge 3.11 pH 5’te 3000 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi

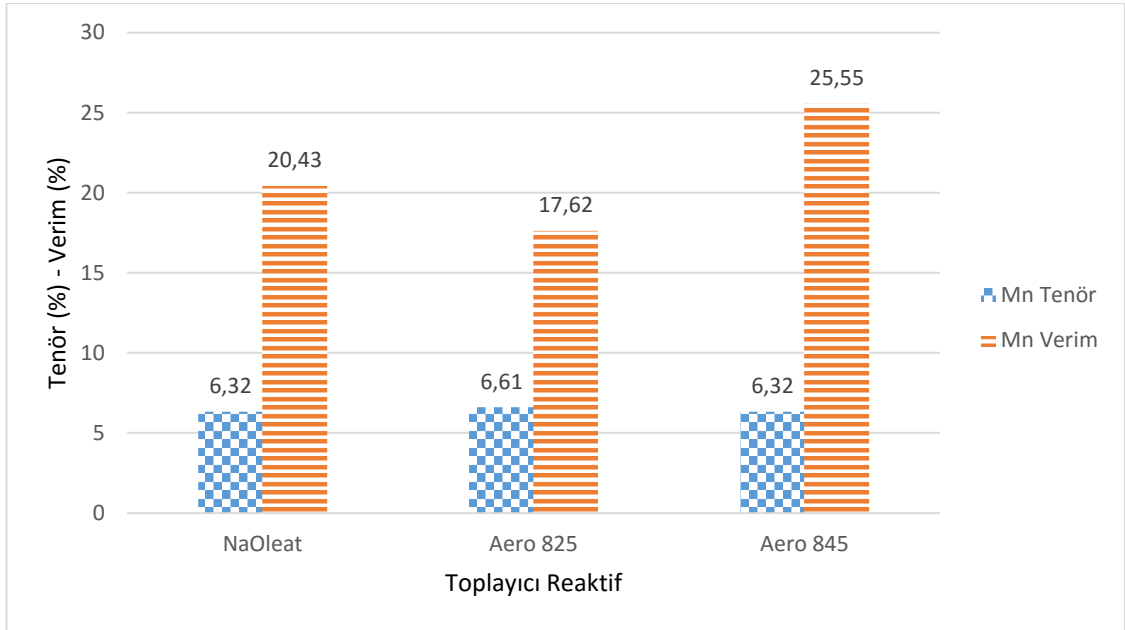
Toplayıcı Türü			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	22,63	9,77	65,58	32,14	19,56
	Bastırılan	77,37	6,03	78,92	67,86	80,44
Aero 825	Yüzen	13,67	8,57	64,69	17,03	11,65
	Bastırılan	86,33	6,61	77,68	82,97	88,35
Aero 845	Yüzen	15,30	6,36	69,95	14,14	14,10
	Bastırılan	84,70	6,97	76,97	85,86	85,90



Şekil 3.16 pH 5’te 3000 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825, Aero 845).

Çizelge 3.12 pH 8,5'te 3000 g/t toplayıcı reaktif miktarının, toplayıcı türüne bağlı olarak incelenmesi

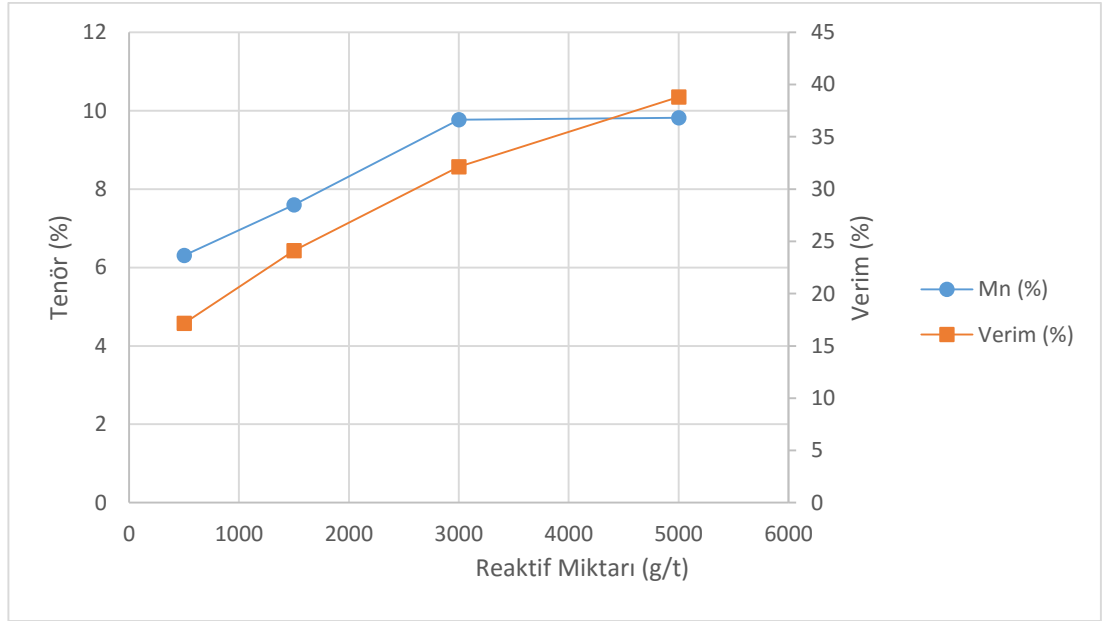
Toplayıcı Türü			Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
NaOleat	Yüzen	22,24	6,32	74,95	20,43	21,96
	Bastırılan	77,76	7,04	76,17	79,57	78,04
Aero 825	Yüzen	18,34	6,61	70,30	17,62	16,99
	Bastırılan	81,66	6,94	77,16	82,38	83,01
Aero 845	Yüzen	27,81	6,32	72,09	25,55	26,42
	Bastırılan	72,19	7,10	77,37	74,45	73,58



Şekil 3.17 pH 8,5'te 3000 g/t toplayıcı reaktif dozu ile yapılan deneylerin tenör ve verim değerleri (NaOleat, Aero 825, Aero 845).

Çizelge 3.13 pH 5'te NaOleat miktarının incelenmesi

Toplayıcı Miktarı	Tenör (%)				Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
500 g/t	Yüzen	18,71	6,31	67,90	17,16	16,73
	Bastırılan	81,29	7,01	77,74	82,84	83,27
1500 g/t	Yüzen	21,83	7,60	68,83	24,12	19,80
	Bastırılan	78,17	6,68	77,87	75,88	80,20
3000 g/t	Yüzen	22,63	9,77	65,58	32,14	19,56
	Bastırılan	77,37	6,03	78,92	67,86	80,44
5000 g/t	Yüzen	27,20	9,82	67,50	38,82	24,19
	Bastırılan	72,80	5,78	79,04	61,18	75,81



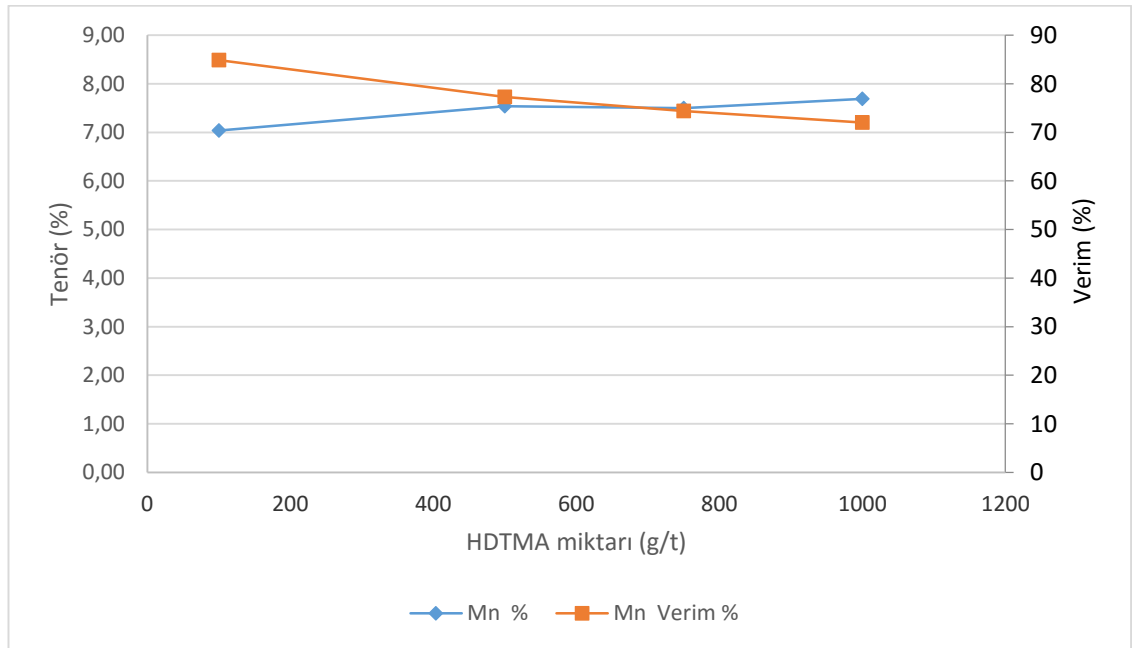
Şekil 3.18 Toplayıcı reaktif (NaOleat) miktarına bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (-180µm, pH 5).

3.1.4 Katyonik toplayıcı ile yapılan deney bulgularının incelenmesi

Anyonik kollektörler ile yapılan çalışmalardan kabul edilebilir tenör ve verim değerinde bir mangan konsantresi üretilemediğinden, gang minerallerinin yüzdürülüp mangan minerallerinin bastırılarak konsantre edilmesi amacıyla katyonik kollektörler ile çalışmalar yapılmıştır. Deney koşulları şöyledir; -100 µm tane iriliği, % 5 katı oranı, pH 9, 100 g/t, 500 g/t, 750 g/t, 1000 g/t toplayıcı konsantrasyonu ve köpük alma süresi 7 dk olarak öngörülmüştür. Bu deneyler % 6,71 Mn %77,85 SiO₂ içeren cevher ile yapılmıştır. Cevherde bol miktarda olan gang minerallerinin yüzdürülmesi amacıyla herhangi bir bastırıcı kullanmadan katyonik bir kollektör olan HDTMA ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. Endüstriyel olarak kullanılan birçok bastırıcı (Na₂SiO₃, dekstrin, quebracho gibi), gang minerallerinini de bastırdığından bastırıcı kullanılmamıştır (Nagaraj ve Ravishankar, 2007). Bilindiği gibi katyonik kollektörler ortamın pH'ına çok duyarlıdır. Kuvvetli asidik ve bazik ortamlarda aktiviteleri çok azdır. Hafif bazik ve hafif asidik ortamlarda genellikle daha verimli oldukları ifade edilmektedir (Wills, 2005). Çalışmada kullanılan amin, kuaterner amin olup çok geniş bir pH aralığında tümüyle iyonlaşır ve ortamda iyonik formda bulunur (Samasundaran ve Moudgil, 1988; Weiss, 1985). Çizelge 3.14 ve Şekil 3.19 incelendiğinde görüleceği gibi bastırılan ürünün mangan tenöründe küçük artışlar olmasına rağmen önemli bir zenginleştirme sağlanamamıştır. Başka bir ifade ile cevheri oluşturan gang mineralleri yeterli bir seçimlilikle yüzdürülememiştir. Ayrıca 500 g/t HDTM konsantrasyonunda daha yüksek pH aralıklarında deneyler yapılmış ve deney sonuçları Çizelge 3.15 ve Şekil 3.20'de verilmiştir. Deney bulgularının değerlendirilmesinden anlaşıldığı üzere bastırılan üründe mangan mineralleri seçimli olarak kazanılamamıştır. Verim değerlerinin yüksek olması cevherin büyük kısmını oluşturan silikatlı gang minerallerinin yüzdürülemediği, başka bir ifade ile bastırılan ürüne gittiğini göstermektedir. Dolayısıyla bastırılan ürün tenöründe bir artış olmamasına rağmen verim değerleri yüksek kalmaktadır. Bu durum cevherin büyük bir kısmının bastırılan ürüne gittiğini göstermektedir. Yüzen ürün miktarının az olması kollektör miktarının düşük olması ile açıklanabilir, ancak mevcut veriler dikkate alındığında seçimliliğin sağlanamayacağı söylenebilir.

Çizelge 3.14 pH 9’da katyonik toplayıcı miktarının flotasyona etkisi

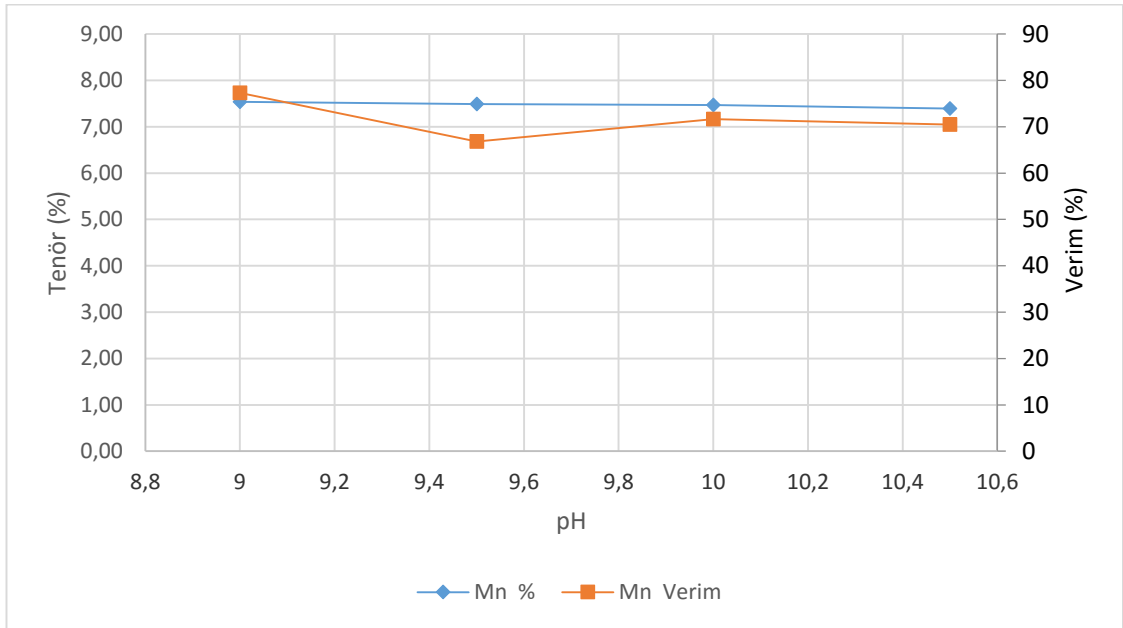
Toplayıcı Miktarı	Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂
100 g/t	Yüzen	19,10	5,32	65,74
	Bastırılan	80,90	7,04	80,71
500 g/t	Yüzen	28,39	5,27	63,41
	Bastırılan	71,61	7,54	86,17
750 g/t	Yüzen	33,41	5,14	69,36
	Bastırılan	66,59	7,50	82,11
1000 g/t	Yüzen	37,15	5,05	62,62
	Bastırılan	62,85	7,69	86,85



Şekil 3.19 Katyonik toplayıcı (HDTMA) miktarına bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (-100µm, pH 9).

Çizelge 3.15 500 g/t reaktif miktarında katyonik toplayıcı ile yapılan deneylerde pH'nın etkisi

pH Seviyesi	Ürünler		Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
9	Yüzen	28,39	5,27	63,41	22,68	23,12
	Bastırılan	71,61	7,54	86,17	77,32	76,88
9,5	Yüzen	40,10	5,55	68,58	33,17	35,33
	Bastırılan	59,90	7,49	84,06	66,83	64,67
10	Yüzen	35,60	5,34	69,57	28,33	31,81
	Bastırılan	64,40	7,47	82,43	71,67	68,19
10,5	Yüzen	36,05	5,50	76,47	29,55	35,41
	Bastırılan	63,95	7,39	78,63	70,45	64,59



Şekil 3.20 Katyonik toplayıcı ile yapılan deneylerde (HDTMA), pH seviyesine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (-100µm, 500 g/t).

3.1.5 Diğer flotasyon deneyleri

Bu grupta deneyler mangan minerallerinin yüzdürülmesi/bastırılması amacıyla farklı kaynaklarda (Buckenham, 1961; Olizadeh vd. 2003; Cytec, 2010) verilen mangan flotasyonu çalışmaları dikkate alınarak yapılmıştır.

Çizelge 3.16'da görüldüğü gibi, yüzdürülen veya bastırılan üründe mangan mineralleri seçimli olarak kazanılamamıştır. Flotasyon deney bulguları topluca değerlendirildiğinde, üzerinde çalışılan mangan cevheri ile çalışılan flotasyon koşullarında kabul edilebilir bir tenör ile ön konsantre/konsantre üretilenmemiştir. Başka bir ifade ile cevher yeterli tenörde zenginleştirilememiştir. Bu durum flotasyon işleminin başarısızlığıyla, aynı zamanda cevherin serbestleşme derecesinin yeterli olmamasıyla açıklanabilir.

Çizelge 3.16 Diğer flotasyon deneylerinin bulguları

Deney No	Deney Koşulları;			Tenör (%)		Verim (%)	
		Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
1	pH 8,5 - 1000 g/t Na ₂ SiO ₃ - 100 g/t NaOleat - 1000 g/t Gaz yağı – 180 µm	Yüzen	10,41	5,84	76,76	8,84	10,53
		Bastırılan	89,59	7,00	75,80	91,16	89,47
2	pH 7 - 2000 g/t Na ₂ SiO ₃ - 2000 g/t Oleik Asit - 500 g/t Aero 845 – 100 µm	Yüzen	13,55	5,94	75,06	11,70	13,58
		Bastırılan	86,45	7,03	75,87	88,30	86,42
3	pH 7 - 2000 g/t Na ₂ SiO ₃ - 2000 g/t NaOleat - 500 g/t Aero 825– 100 µm	Yüzen	25,46	6,07	75,48	22,46	25,32
		Bastırılan	74,54	7,16	76,04	77,54	74,68
4	pH 4 - 2000 g/t Na ₂ SiO ₃ - 2000 g/t Aero 801 - 500 g/t Aero 845– 100 µm	Yüzen	26,93	6,24	71,28	24,43	25,29
		Bastırılan	73,07	7,12	77,60	75,57	74,71
5	pH 7 - 2000 g/t Na ₂ SiO ₃ - 2000 g/t NaOleat - 500 g/t Aero 845– 100 µm	Yüzen	21,70	5,83	76,52	18,39	21,88
		Bastırılan	78,30	7,17	75,73	81,61	78,12
6	pH 4 - 2000 g/t Na ₂ SiO ₃ - 2000 g/t Aero 825 - 500 g/t Aero 845– 100 µm	Yüzen	28,13	7,38	71,87	30,18	26,64
		Bastırılan	71,87	6,68	77,48	69,82	73,36
7	pH 11 - 2000 g/t Quebracho - 2000 g/t Oleik Asit - 50 g/t Dow Froth 250 – 100 µm	Yüzen	38,68	6,02	71,58	33,84	36,48
		Bastırılan	61,32	7,42	78,62	66,16	63,52

3.2 Manyetik ayırma deneylerinin bulguları

3.2.1 Manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi

Manyetik ayırma deneylerinde % 6,71 Mn, % 77,85 SiO₂, % 4,68 Fe ve % 4,18 Al₂O₃ içeren cevher kullanılmıştır. Bu deneyler farklı tane iriliklerinde (-1000 µm, -500 µm, -180 µm, -100 µm, -75 µm) 50 g numune kullanılarak %20 katı oranında yapılmıştır. Deneylerde manyetik ürünün kalitesini yükseltmek amacıyla besleme işlemi tamamlandıktan sonra manyetik ürüne karışmış olan manyetik olmayan veya zayıf manyetik tanelerin uzaklaştırılması için sabit debide (3 l/dk) 20 sn yıkama (temizleme) süresinde yıkama (temizleme) suyu kullanılmıştır. Akım kesildikten sonra ortama yapışmış olan manyetik taneleri uzaklaştırmak için şebeke suyu basıncında yıkama yapılarak ortam tamamıyla temizlenmiştir. Her bir tane iriliği için sırasıyla 8300, 10000, 12000, 14000, 16000 gauss manyetik alan şiddetlerinde deneyler yapılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalardan, mangan minerallerinin zenginleştirilmesinde kullanılan manyetik alan şiddeti değerleri dikkate alınarak, alan şiddetinin çalışma aralığı belirlenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen bulgular Çizelge 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 ve 3.21’de, bu bulgulara göre tenör ve verim değişimleri Şekil 3.21, 3.22, 3.23, 3.24 ve 3.25’te verilmiştir.

Çizelge ve şekillerin topluca değerlendirilmesinden her tane iriliği için genel olarak manyetik alan şiddeti arttıkça mangan kazanma veriminin arttığı, tenörlerin ise düşüş eğilimi izlediği belirlenmiştir. Örneğin -1000 µm’ye öğütülmüş cevher ile yapılan deneylerde 8300 Gauss’da mangan tenörü % 21,57 mangan kazanma verimi % 66,57 iken, 16000 Gauss’da mangan tenörü % 18,13 mangan kazanma verimi % 74,82’ye ulaşmıştır. Benzer şekilde -500 µm’lik tane iriliğinde 8300 Gauss’da tenör % 21,35 verim % 58,71 iken 16000 Gauss’da tenör % 17,99 verim % 75,26 olarak bulunmuştur. 180 µm’ye öğütülen örnekle yapılan deneylerde 8300 Gauss’da tenör % 22,40 verim % 59,96 iken 16000 Gauss’da tenör % 16,85 verim % 71,58 değerlerini almıştır. 100 µm’ye öğütülen örnekle yapılan deneylerde 8300 Gauss’da tenör % 21,38 verim % 60,32 iken 16000 Gauss’da tenör % 17,42 verim % 69,17 değerlerine ulaşılmıştır. 75 µm’ye öğütülen örneklerle yapılan deneylerde ise; 8300 Gauss’da tenör % 19,25 verim % 51,32 iken 16000 Gauss’da tenör % 16,63 verim % 59,45 değerleri elde edilmiştir.

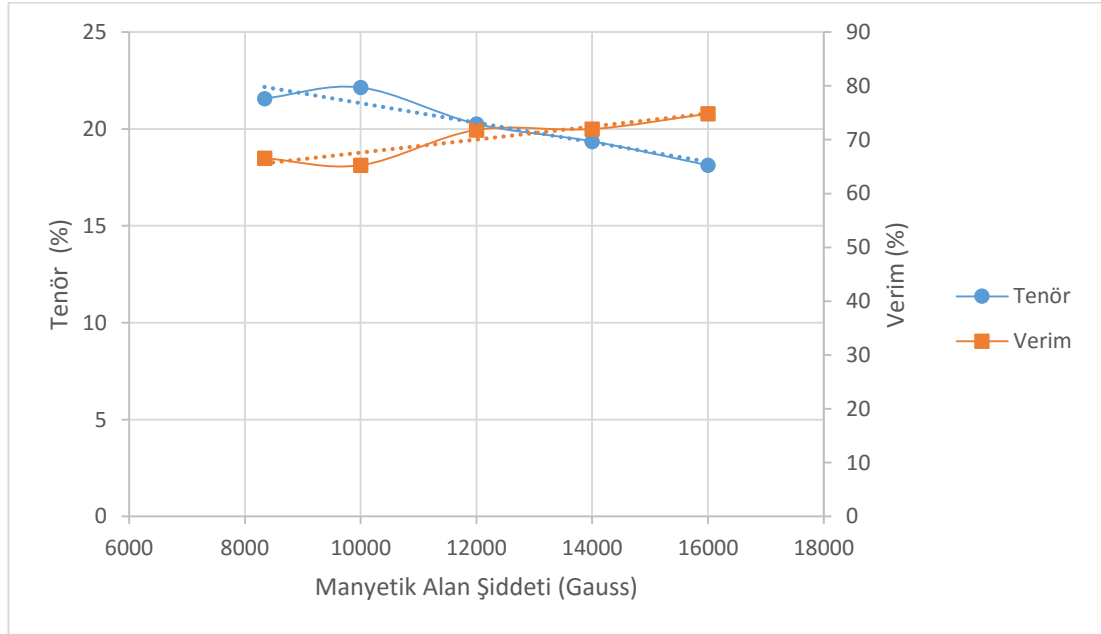
Konsantredeki SiO₂ tenör değerleri incelendiğinde bazı deneylerde k sapmalar olmasına rağmen genel olarak mangan tenöründeki d ile SiO₂ tenörünün artış eğilimi gösterdiği görülmektedir. Artıktaki SiO₂ kazanım verimleri incelendiğinde genel olarak alan şiddetindeki artışla d eğiliminde olduğu görülmektedir.

Ayrıca her bir tane iriliği için tüm alan şiddetlerinde ayırma verimliliği indeksi hesaplanmış bu indeks değeri temizleme devresi ve süpürme devrelerinde kullanılacak tane iriliğinin seçilmesinde esas alınmıştır. Tane iriliğine bağlı olarak çalışılan tüm manyetik alan şiddetlerinde tenör ve verim değişimi incelenmiştir. Bu değişimler şekil 3.26, 3.27, 3.28, 3.29 ve 3.30’da verilmiştir. Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi topluca şekil 3.31 ve 3.32’de verilmiştir. şeklin incelenmesinden görüldüğü gibi tane iriliği azaldıkça genel olarak mangan verimlerinde azalma meydana gelmektedir. Tane iriliğine bağlı olarak tenör değerleri incelendiğinde -1000 m ile -100 m arasındaki fraksiyonlarda tenörlerde büyük bir değişiklik gözlenmemektedir. Dolayısıyla konsantrenin mangan cevheri dar bir aralıktaki değişmektedir. Daha öncede vurgulandığı gibi bu değişmeler alan şiddetine bağlı olarak farklılıklar arz etmektedir. Ancak özellikle -75 m’na öğütülmüş cevherin zenginleştirilmesinden elde edilen konsantrelerde tenör değerleri tüm alan şiddetlerinde en düşük değeri vermektedir. Bilindiği gibi tane iriliği incelidikçe serbestleşme derecesi artmakta ve bunun sonucunda ince boyutlarda elde edilen konsantrelerin tenörlerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Ayrıca Mishra vd. (2009) ve Angadi vd.,’nın (2012) alışmalarında genel olarak tane iriliği azaldıkça elde edilen konsantrelerin tenörlerinin arttığı görülmektedir. 75 m’un altına öğütülen cevher rneği ile yapılan deneylerin sonuçları incelendiğinde tenör yönünden literatür bulguları ile örtüşmediği görülmektedir.

Çalışılan tane irilikleri için tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde yüksek tenörlü mangan konsantrelerinin üretilemediği görülmektedir. Bu durum paramanyetik mineraller ile kuvars ve diğer silikatlı gang minerallerinin serbestleşme derecesinin yetersiz olması ile açıklanabilir.

Çizelge 3.17 -1000 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi

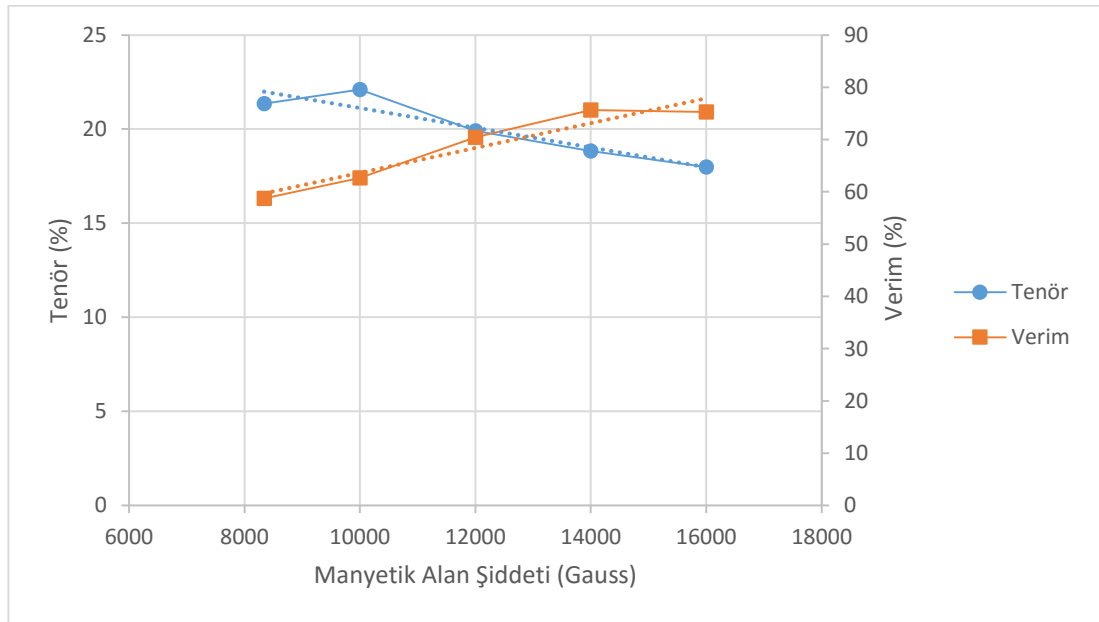
Manyetik A.Şiddeti (Gauss)	Ürünler	Ağırlık (%)	Tenör (%)		Verim (%)		Ayırma Verim İn.
			Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂	
8300	Konsantre	20,71	21,57	49,41	66,57	13,14	51,27
	Artık	79,29	2,83	85,28	33,43	86,86	
10000	Konsantre	19,78	22,14	49,18	65,26	12,49	50,84
	Artık	80,22	2,91	84,92	34,74	87,51	
12000	Konsantre	23,79	20,26	52,74	71,83	16,12	53,74
	Artık	76,21	2,48	85,69	28,17	83,88	
14000	Konsantre	24,12	19,36	56,29	71,96	18,03	50,83
	Artık	75,88	2,68	85,01	28,04	81,97	
16000	Konsantre	27,69	18,13	55,34	74,82	19,68	52,68
	Artık	72,31	2,34	86,47	25,18	80,32	



Şekil 3.21 Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-1000µm).

Çizelge 3.18 -500 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi

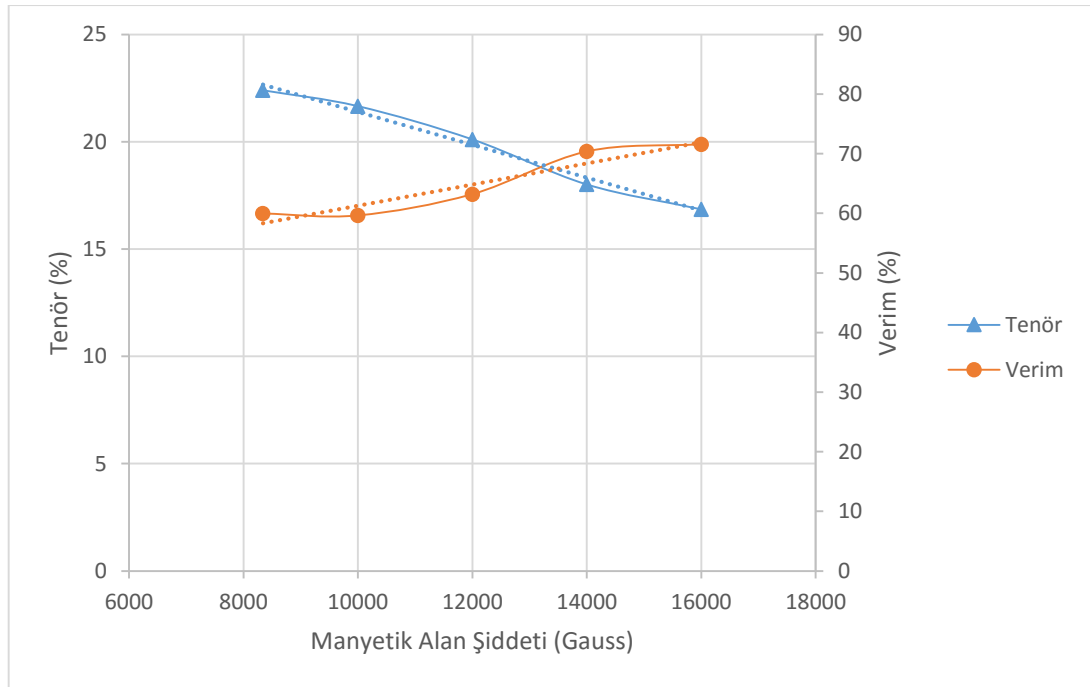
Manyetik A.Şiddeti (Gauss)	Ürünler	Ağırlık (%)	Tenör (%)		Verim (%)		Ayırma Verim İn.
			Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂	
8300	Konsantre	18,45	21,35	42,33	58,71	10,03	44,99
	Artık	81,55	3,40	85,89	41,29	89,97	
10000	Konsantre	19,03	22,10	48,93	62,66	11,96	48,79
	Artık	80,97	3,09	84,64	37,34	88,04	
12000	Konsantre	23,74	19,90	50,16	70,41	15,30	52,16
	Artık	76,26	2,60	86,47	29,59	84,70	
14000	Konsantre	26,95	18,83	56,16	75,63	19,44	51,12
	Artık	73,05	2,24	85,85	24,37	80,56	
16000	Konsantre	28,07	17,99	54,54	75,26	19,67	52,75
	Artık	71,93	2,31	86,95	24,74	80,33	



Şekil 3.22 Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-500µm).

Çizelge 3.19 -180 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi

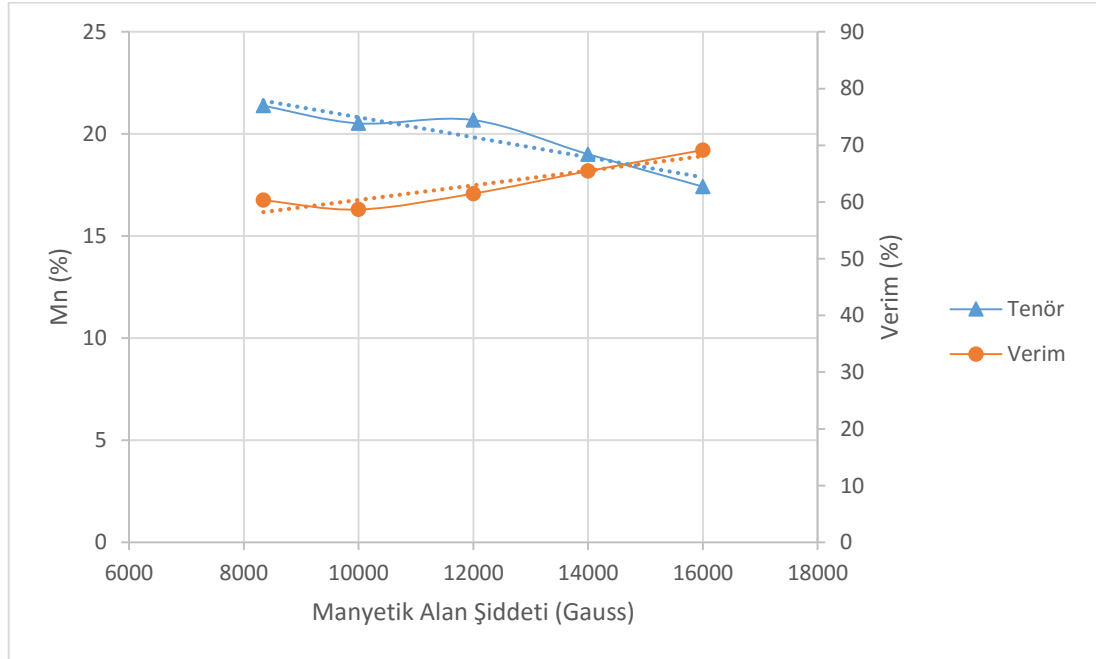
Manyetik A.Şiddeti (Gauss)	Ürünler	Ağırlık (%)	Tenör (%)		Verim (%)		Ayırma Verim İn.
			Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂	
8300	Konsantre	17,96	22,40	49,57	59,96	11,44	46,94
	Artık	82,04	3,27	84,04	40,04	88,56	
10000	Konsantre	18,48	21,66	45,70	59,64	10,85	46,02
	Artık	81,52	3,32	85,14	40,36	89,15	
12000	Konsantre	21,09	20,11	51,59	63,21	13,98	47,08
	Artık	78,91	3,13	84,87	36,79	86,02	
14000	Konsantre	26,22	18,01	56,29	70,37	18,96	49,36
	Artık	73,78	2,69	85,51	29,63	81,04	
16000	Konsantre	26,24	16,85	53,13	71,58	17,91	44,32
	Artık	73,76	3,10	86,65	34,10	82,09	



Şekil 3.23 Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-180µm).

Çizelge 3.20 -100 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi

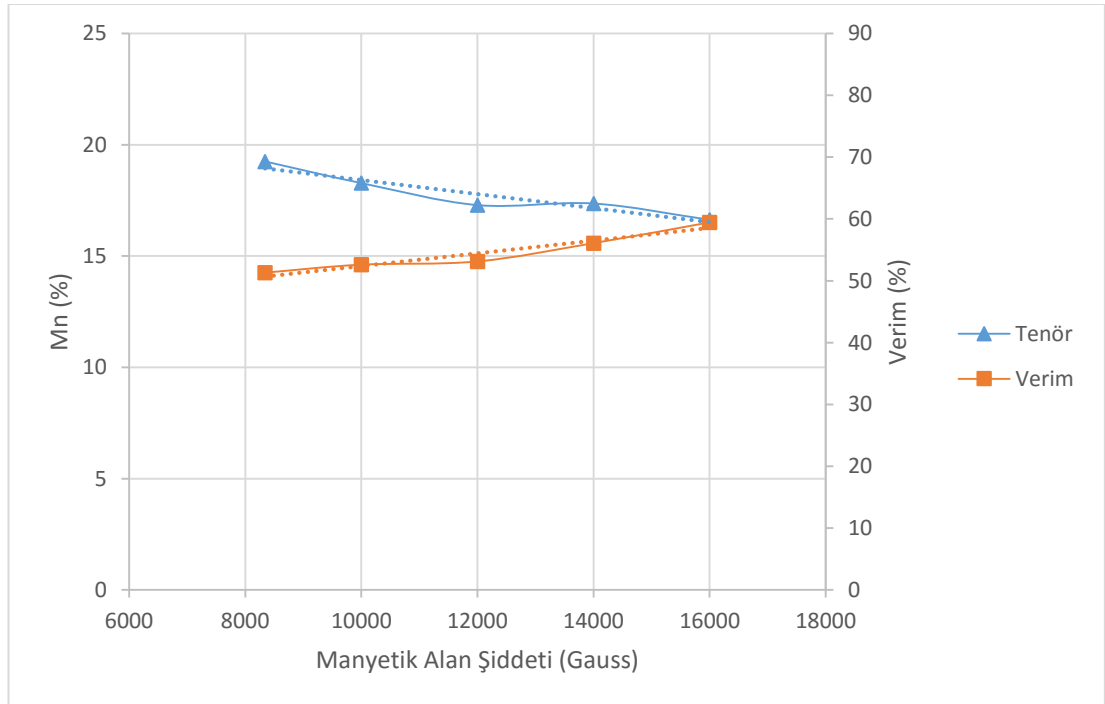
Manyetik A.Şiddeti (Gauss)	Ürünler	Ağırlık (%)	Tenör (%)		Verim (%)		Ayırma Verim İn.
			Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂	
8300	Konsantre	18,93	21,38	50,62	60,32	12,31	46,26
	Artık	81,07	3,28	84,21	39,68	87,69	
10000	Konsantre	19,19	20,52	51,17	58,68	12,61	44,15
	Artık	80,81	3,43	84,19	41,32	87,39	
12000	Konsantre	19,95	20,68	50,24	61,49	12,87	46,43
	Artık	80,05	3,23	84,73	38,51	87,13	
14000	Konsantre	23,10	19,01	54,15	65,45	16,07	47,33
	Artık	76,90	3,01	84,97	34,55	83,93	
16000	Konsantre	26,64	17,42	56,50	69,17	19,34	47,53
	Artık	73,36	2,82	85,60	30,83	80,66	



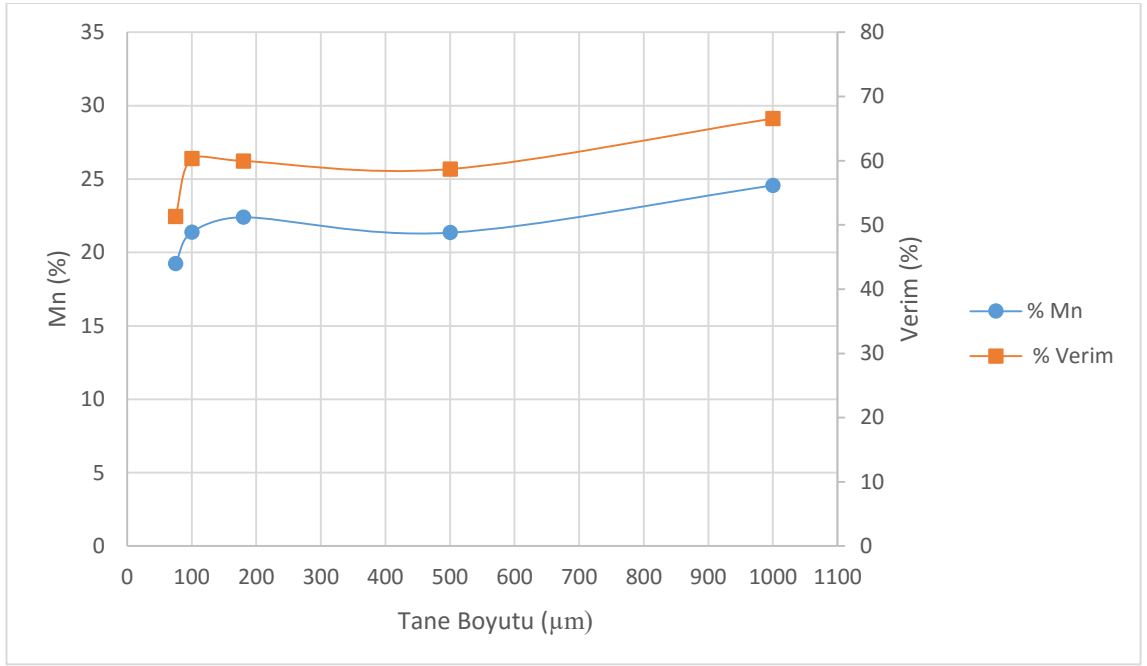
Şekil 3.24 Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-100µm).

Çizelge 3.21 -75 µm tane iriliğinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırmaya etkisi

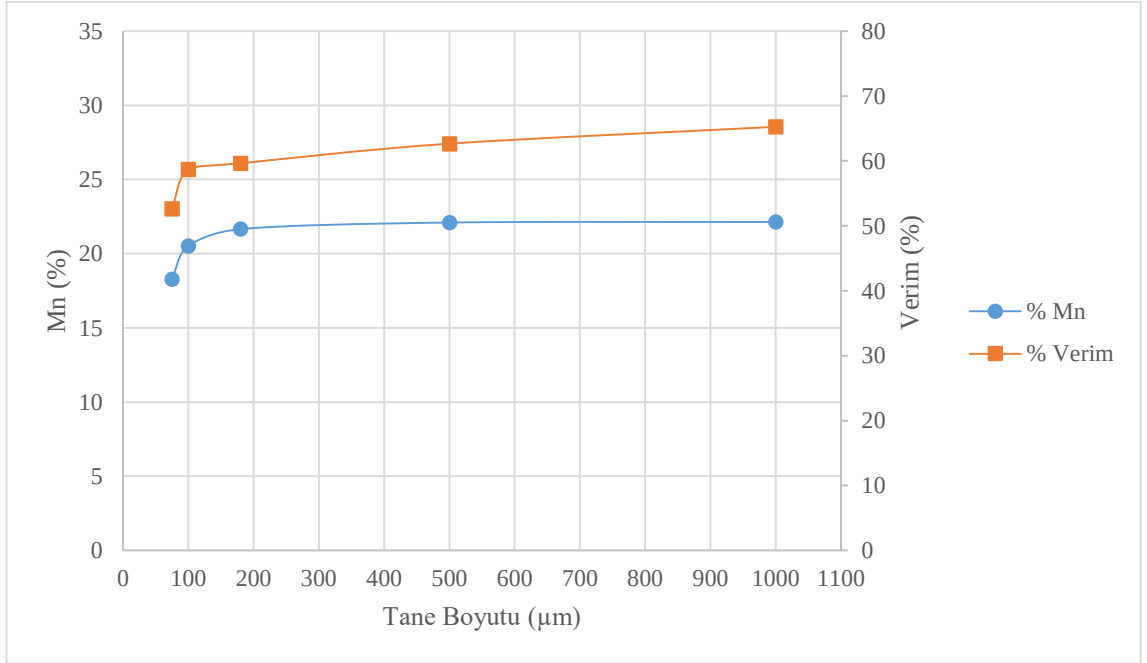
Manyetik A.Şiddeti (Gauss)	Ürünler	Ağırlık (%)	Tenör (%)		Verim (%)		Ayırma Verim İn.
			Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂	
8300	Konsantre	17,89	19,25	55,20	51,32	12,68	37,37
	Artık	82,11	3,98	82,78	48,68	87,32	
10000	Konsantre	19,31	18,28	57,47	52,61	14,26	37,22
	Artık	80,69	3,94	82,73	47,39	85,74	
12000	Konsantre	20,62	17,29	58,01	53,13	15,36	36,34
	Artık	79,38	3,96	83,00	46,87	84,64	
14000	Konsantre	21,68	17,36	58,35	56,09	16,25	38,46
	Artık	78,32	3,76	83,25	43,91	83,75	
16000	Konsantre	23,99	16,63	60,13	59,45	18,53	39,64
	Artık	76,01	3,58	40,55	40,55	81,47	



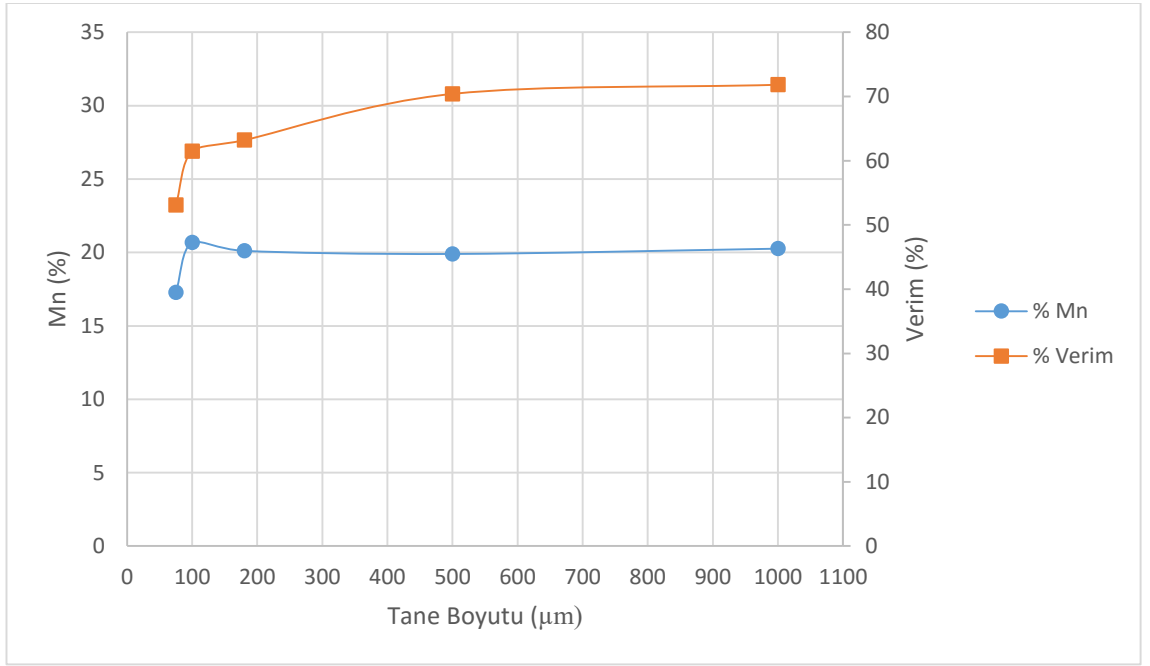
Şekil 3.25 Manyetik alan şiddetine bağlı olarak tenör ve verim değişimi (-75µm).



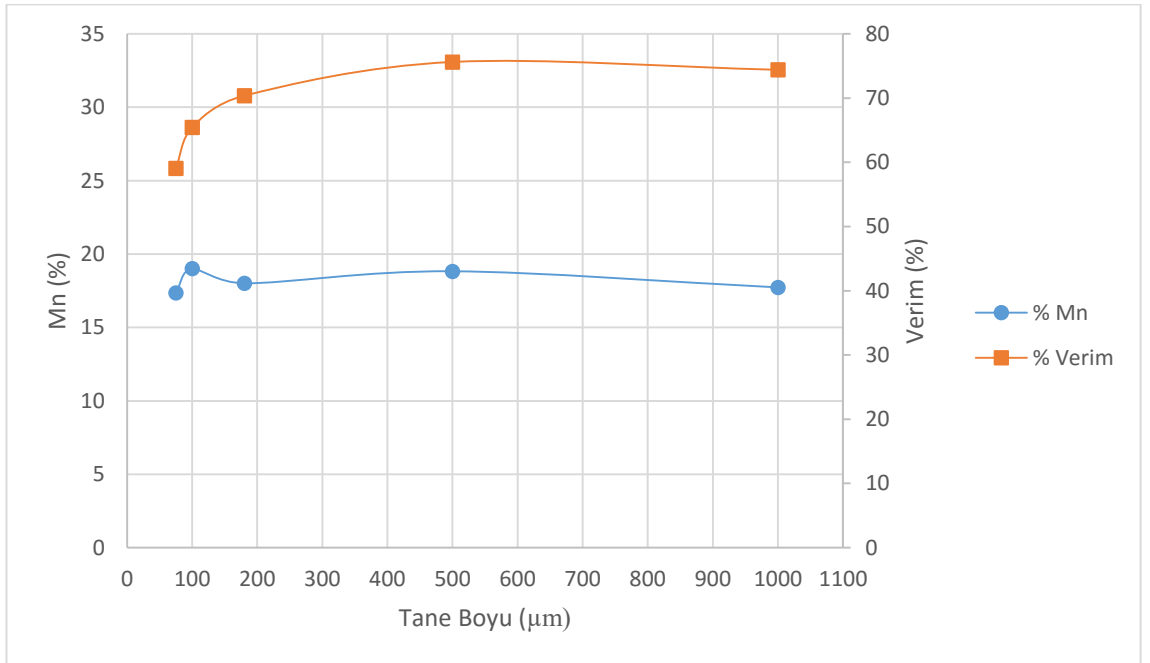
Şekil 3.26 Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (8300 gauss).



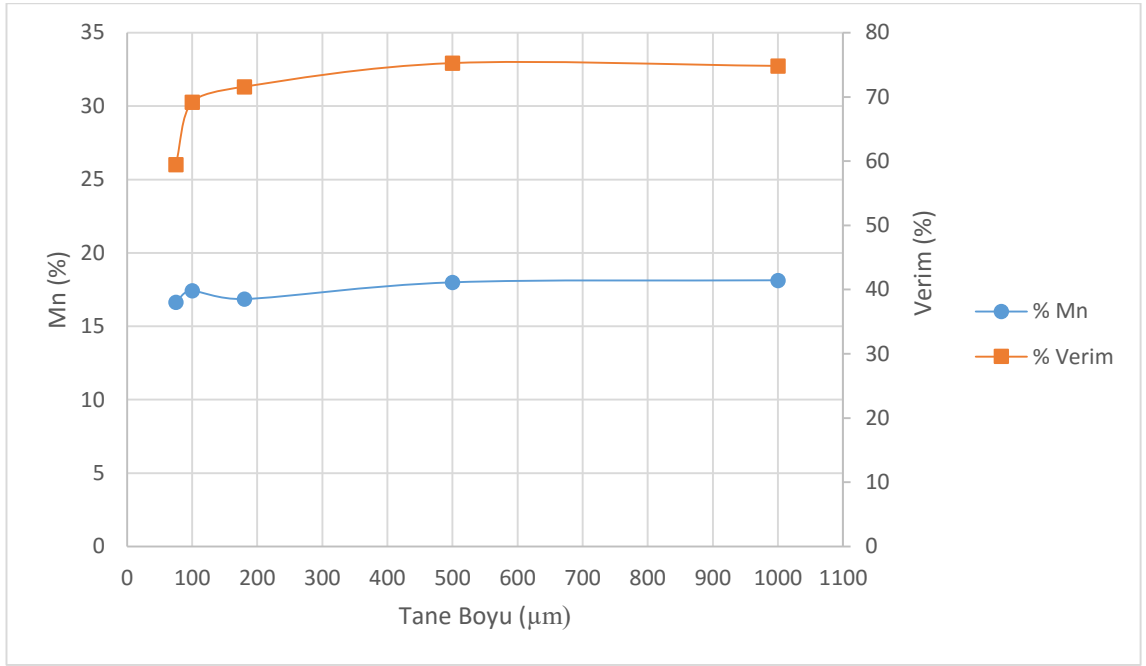
Şekil 3.27 Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (10000 gauss).



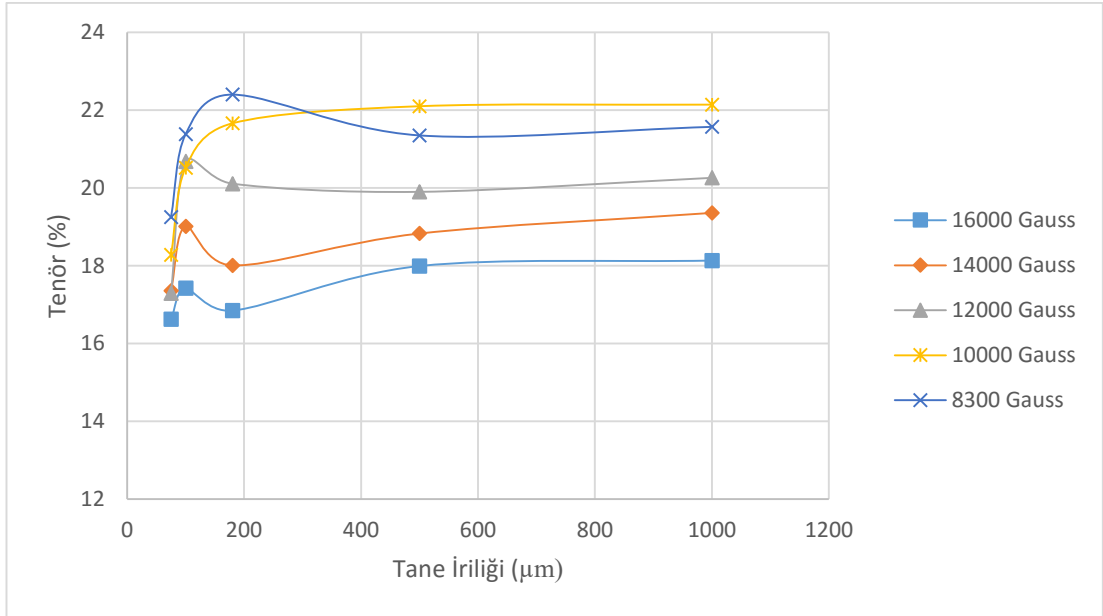
Şekil 3.28 Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (12000 gauss).



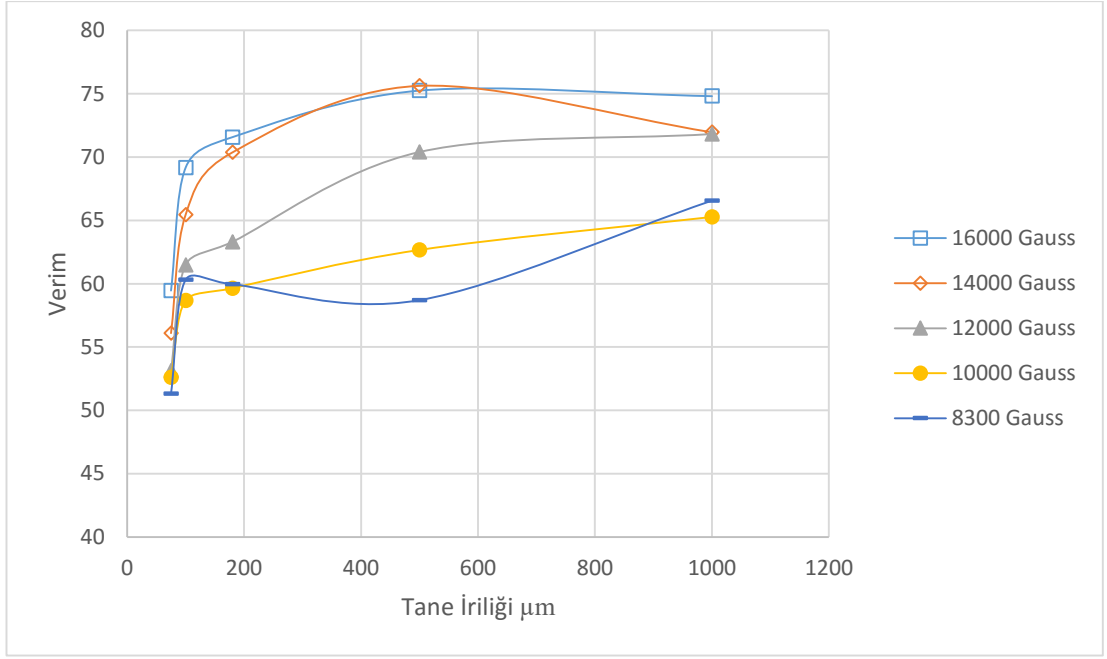
Şekil 3.29 Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (14000 gauss).



Şekil 3.30 Tane iriliğine bağlı olarak tenör ve verimin değişimi (16000 gauss).



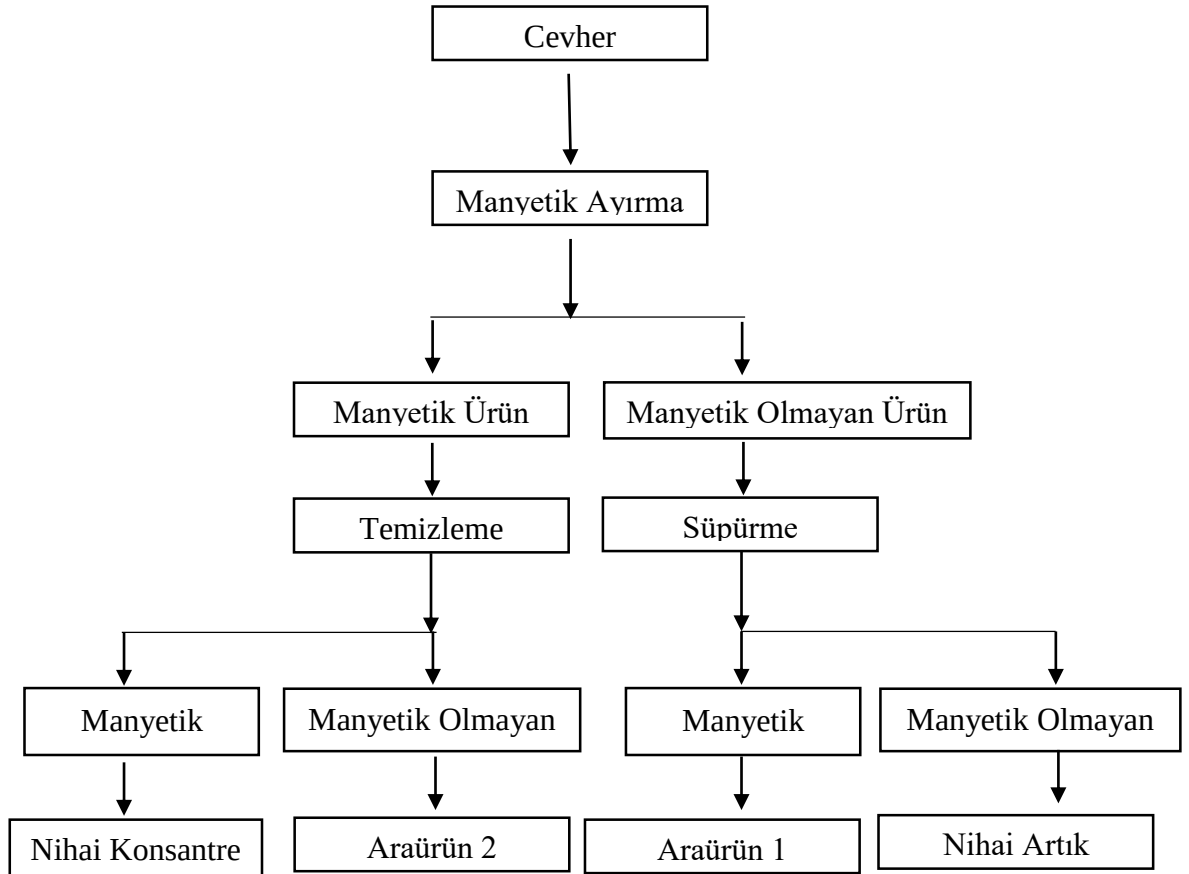
Şekil 3.31 Tane iriliğine bağlı olarak tenör değişimi (topluca).



Şekil 3.32 Tane iriliğine bağlı olarak verim değişimi (topluca).

3.2.2 Temizlemenin ve süpürmenin etkisinin incelenmesi

Bu deneylerde manyetik ayırmaya tutulan cevherden elde edilen konsantre ve atıklara tekrar zenginleştirme uygulanmıştır. Konsantreye uygulanan temizleme ve atığa uygulanan süpürme deneyleri aynı koşullarda yapılmıştır. Deneyler en yüksek ayırma verim indeksinin elde edildiği deney koşullarında yapılmıştır (-1000 μm , 12000 gauss, 20 sn yıkama süresi). Deneylerde uygulanan akım şeması Şekil 3.33'te elde edilen sonuçlar ise Çizelge 3.22'de verilmiştir. Çizelge 3.22'ün incelenmesinden görüldüğü gibi temizleme sonucunda % 26,85 mangan içeren konsantre % 58,02 mangan kazanım verimi ile elde edilmiştir. Elde edilen konsantrenin Fe tenörü % 6,97 olup SiO_2 tenörü ise 52,74 ve Fe/Mn oranı 1/3,8 olarak verilmiştir. Dolayısıyla elde edilen ürün metalurji sektöründe, yüksek fırına beslenmek üzere kullanılabilir.



Şekil 3.33 Temizleme ve süpürme devresi akım şeması.

Çizelge 3.22 Temizleme ve süpürme devreleri ürünleri

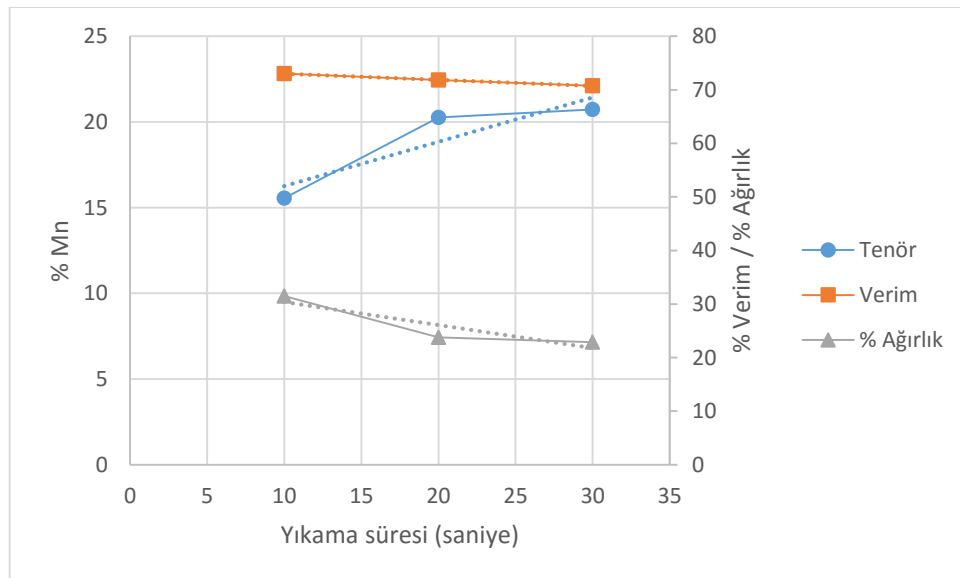
		Tenör (%)		Verim (%)	
Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO₂	Mn	SiO₂
Konsantre	14,50	26,85	52,74	58,02	9,83
Ara Ürün 1	8,30	9,09	67,10	11,24	7,15
Ara Ürün 2	8,00	8,39	86,85	10,01	8,92
Artık	69,20	2,01	83,36	20,73	74,10
Besleme	100,00	6,71	77,85	100,00	100,00

3.2.3 Yıkama süresinin manyetik ayırmaya etkisi

Tenör ve verim üzerine yıkama süresi etkisi Çizelge 3.23 ve Şekil 3.34'te verilmiştir. Şekil ve çizelgenin incelenmesinden görüldüğü gibi yıkama süresi arttıkça tenör artma ve verimde küçük düşmelerin meydana gelmesi beklenmektedir. Tenördeki artış konsantre bünyesine karışmış olan manyetik olmayan tanelerin veya zayıf manyetik duyarlılık gösteren tanelerin yıkama suyuyla uzaklaştırılmasına dayandırılmıştır. Verim değerlerindeki düşüş bir kısım değerli mineral tanelerinin konsantreden uzaklaştırılmasına dayandırılmıştır. Bu deney grubunda % 20 katı oranında pülp ile çalışılmış ve sabit debide (3 l/dk), 10sn (0,5 l) , 20sn (1 l), 30sn (1,5 l) yıkama sürelerinin manyetik ayırma üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler 12.000 gauss manyetik alan şiddetinde, -1000 µm tane irliğindeki örnekler ile yapılmıştır.

Çizelge 3.23 Yıkama süresinin manyetik ayırmaya etkisi

Yıkama Süresi (sn)	Ürünler		Tenör (%)		Verim (%)	
	Ürünler	Ağırlık (%)	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
10	Konsantre	31,50	15,56	53,27	73,04	21,55
	Artık	68,50	2,64	89,15	26,96	78,45
20	Konsantre	23,79	20,26	52,74	71,83	16,12
	Artık	76,21	2,48	85,69	28,17	83,88
30	Konsantre	22,91	20,73	51,22	70,78	15,07
	Artık	77,09	2,54	85,76	29,22	84,93



Şekil 3.34 Yıkama süresine bağlı olarak tenör, verim ve ağırlık değişimi.

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu bölümde deney bulguları tartışılmış ve sonuçları özetlenmiştir.

4.1 Tartışma

Tartışma bölümünde literatür kapsamında deney sonuçları değerlendirilmiştir. Flotasyon ve manyetik ayırma deney bulgularının tartışılması olarak iki başlık altında incelenmiştir. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

4.1.1 Flotasyon deney bulgularının tartışılması

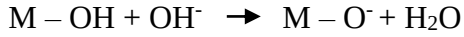
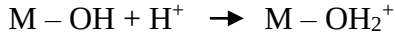
Sülfürlü mineraller dışındaki mineraller genellikle; iyonik bağlı kuvvetli hidrate yüzeyler, kuvvetli hidrojen bağlanma, oksijen içeren ligantlara kuvvetli derecede ilgi, yüksek derecede hidrofiliklik ve pülp kimyasında iyon değişimi, elektrostatik etkileşimlerin baskın olması gibi özelliklere sahiptir. Doğada bulunan çok sayıda mineral oksitli veya silikatlı kategoriye girmektedir. Bilindiği gibi oksitli ve silikatlı minerallerin yüzeyi kuvvetli derecede hidrofilik karakterde olup (ıslanabilirlikleri yüksek olup) bu durum kristal kafeslerindeki kuvvetli iyonik veya kovalent bağların varlığından dolayıdır (Fuerstenau, 2007).

Silikatlı veya oksitli minerallerin bir kollektör ile yüzdürülmesi, yüzdürülmesi istenen mineral yüzeyinin elektriksel özellikleri, kollektörün elektriksel yükü, kollektörün molekül ağırlığı ve mineralin çözünürlüğü gibi faktörlere bağlıdır. Bu faktörlere bağlı olarak bir kollektörün mineral yüzeyine adsorbsyonu, mineral yüzeyi ile elektrostatik etkileşim (fiziksel adsorbsiyon) veya mineral yüzeyindeki bileşimlerle kimyasal reaksiyon (kimyasal adsorbsiyon) yoluyla gerçekleşmektedir. Oksitli / silikatlı mineral sistemlerinde kollektörün adsorbsiyonu baskın bir şekilde elektriksel yük etkilerine bağlıdır. Bu durum mineralin syn (sıfır yük noktası)'sını ve mineral yüzeyinin yükünü önemli parametreler haline getirir. Özellikle basit anyonik veya katyonik kollektörlerle mineralin flotasyon davranışı, yüzey yükünün işaretine ve büyüklüğüne bağlıdır. Oksitli ve silikatlı mineraller için hidrojen ve hidroksil iyonları potansiyeli tayin eden iyonlardır. Bu nedenle sistemlerde pH en önemli parametredir. Mineral yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olan kollektörler ile silikat/oksitlerin flotasyonu minerallerin syn'si ile kontrol edilir. Oksit ve silikat minerallerinin yüzeyine kısa zincirli sülfanat, alkil sülfat, karboksilat ve aminlerin fiziksel

adsorbsiyonun tayini için minerallerin syn değerinin bilinmesi gerekmektedir (Nagaraj ve Ravishankar, 2007).

Üç mineral sistemi (alümina, hematit, kuvars) için bu durum detaylıca incelenmiş, çözünmeyen metal kollektör tuzu oluşturmayan aminler ve anyonik kollektörler ile ilgili mineral flotasyonunun elektrostatik etkileşime bağlı olduğu gösterilmiştir. Başka bir ifade ile pH'a bağlı olarak minerallerin yüzdürülmesinin mineralin yüzey yükü ve kollektörün yüküne göre değişimi incelenmiştir (Fuerstenau ve Urbino, 2005).

Genellikle oksitli ve silikatlı mineraller için partikül yüzeyindeki şarjın oluşum mekanizması aşağıda verildiği üzere yüzey hidroksillerine adsorbsiyon, veya yüzey hidroksillerinin ayrışması ile meydana geldiği kabul edilmiştir (Lu vd., 2005)



Burada M arayüzeydeki metal atomunu ifade etmektedir.

Silikatların yüzeyleri genellikle Si – O bağlarının kırılması sonucu yük kazanırlar. Oksitli/silikatlı mineraller mineral su ara yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olan toplayıcılarla da yüzdürülürler. Farklı metal oksit ve silikat minerallerinin farklı pH değerlerinde flotasyona yanıt verdiği belirtilmektedir. Bu davranış mineral kafesini oluşturan farklı katyonların çözünmesiyle yakın ilişkilidir. Bu reaktiflerin silikat kafesindeki metal iyonları ile şelatlar oluşturduğu bilinmektedir. Mangan minerallerinden rodonitin hidroksamat ile flotasyonu bu duruma örnek olarak gösterilebilir (Lu vd., 2005).

Silikatlarda metalik kollektörün kimyasal etkileşimi, flotasyon işleminde seçimliliği sağlayabilir. Mineral yüzeyleri üzerine metal hidroksi komplekslerinin adsorbsiyonu mineralin aktivasyonuna sebep olur. Bu olgunun flotasyon işlemi üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir. Metalik olmayan oksit minerallerinin anyonik toplayıcılar ile flotasyonunda hidrolizlenebilir metal katyonları yoluyla anyonik toplayıcılar mineral yüzeyine adsorbe olur. Bu mekanizma ile kuvars farklı metal katyonlarının varlığında sülfanat tipi farklı katyonik toplayıcılarla yüzdürülmüştür (Moudgil ve Samasundaran, 1988)

Mineral yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olan kollektörlerde aktif kısımlar bir iyon veya nötral bir molekül olabilir. Bir iyonik kollektör mineral yüzeyi ile aynı işaretli

olduğunda bile mineral yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olabilir. Örneğin; syn'sı 5,6 olan gama MnO_2 , mineral yüzeyinin son derece negatif olduğu pH seviyelerinde potasyum-oktil-hidroksamat kullanılarak yüzdürülmüştür. Mineralin hidrofobluğu mineral yüzeyindeki mangan ile hidroksamat arasındaki reaksiyon (kimyasal adsorbsyon) sonucu meydana gelmiştir (Fuerstenau ve Palmer, 1976).

Oksitlerin/silikatların flotasyonunda kendi kendini aktivasyon (oto aktivasyon) meydana gelebilir. Aktivasyon meydana gelmesi için yüzeydeki katyonların çözülmesi, katyon hidrolizi ve hidrolizlenmiş katyonların yeniden mineral yüzeyine adsorbsyonu gerekir. Bu duruma örnek; rodonit ve piroluzitin oleat ile yüzdürülmesinde $MnOH^+$ iyonları ile aktivasyonu verilebilir (Fuerstenau ve Somasundaran, 2003).

Aşağıda mangan cevherleri üzerinde yapılmış flotasyon çalışma örnekleri verilmiştir; Olizadeh vd.'nin (2003) % 8,36 Mn içeren braunit ve ağırlıklı gang mineralleri olarak kuvars, kalsit, feldispatlardan oluşan bir cevher ile yaptıkları flotasyon çalışmalarında kullanılan cevherin tane iriliği -150 μm olup pülp sıcaklığı 40° C'dir. Gerek anyonik gerekse katyonik toplayıcılar ile istenen flotasyon başarısı elde edilememiştir. Yapılan ters flotasyon çalışmasında mangan minerallerini bastırmak için quebracho, silikatlı gang minerallerini yüzdürmek içinse Armac T kullanılmıştır. Fakat başarılı olunamamıştır. Düz flotasyon çalışmalarında ise 1. aşamada Emery 305, 2. aşamada Aero 845 kullanılmıştır. Flotasyon sonrası elde edilen ürünün tenörü % 18,4'tür. Ancak şlamı atılan cevherden iki kademeli düz flotasyon sonrası elde edilen ürün daha sonra yüksek alan şiddetli yağ manyetik ayırıcı ile zenginleştirilince % 56,1 verimle % 26,78 Mn içeren konsantre kazanılmıştır. Aynı çalışmada Mn mineralleri flotasyona uygunluk açısından sıralanmıştır.

Buckenham (1961) tarafından yapılan çalışmada yaklaşık % 21 Mn tenörlü ve gang olarak demiroksit mineralleri içeren bir mangan cevherinin farklı flotasyon koşulları ve reaktif kombinasyonlarında mangan minerallerinin seçimli olarak yüzdürülmesine çalışılmıştır. Çalışmada istenen selektivite sağlanamamıştır. Deneylerde farklı oranlarda -74 μm 'ye öğütülmüş cevher kullanılmıştır. Farklı grup deneylerde NaOleat, NaO, NaOH, Na_2SiO_3 , fueloil farklı kombinasyonlarda flotasyon pülpüne ilave edilerek mangan minerallerinin yüzdürülmesi incelenmiştir. Yüksek tenörlü konsantre elde edilememesi; şlam oluşması, demir ve mangan oksit mineralleri

arasında seçimlilik sağlanamaması gibi nedenlere dayandırılmıştır. Gang minerallerinin şlamının mangan minerallerinin yüzeyini kaplayarak mangan minerallerinin atığa gitmesine sebep olduğu gibi gang şlamının köpükle sürüklenmesi de seçimliliği azaltmıştır (Buckenham, 1961).

Fuerstenau vd'nin (1986) pirolusit ile yaptığı yüzebilirlik ve elektrokinetik çalışmalarda bu mineral için şarjın sıfır noktası pH 7,4 olarak belirlenmiştir. Çalışmalarda dodesilsülfanat ile dodesilamin toplayıcı olarak kullanılmıştır. Aminle pirolusit flotasyonu, elektrostatik etkileşimle yüzeyin negatif olduğu bazik pH değerlerinde mümkündür. Dodesilsülfanat ile flotasyon ise asidik pH'larda verimli olmuştur. Bu durum oksit yüzeyler ve kollektörler arasındaki elektrostatik etkileşim nedeniyledir. Oleat ile flotasyon davranışı karmaşıktır. Flotasyon verimi pH 4 ve pH 8,5'te en yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu durum pH 4 için elektrostatik etkileşim ile pH 8,5 içinse kimyasal adsorbsyon ile açıklanmıştır. Wad ve pisilomelan içeren % 21,3 tenörlü bir cevherden % 45,5 Mn içeren bir konsantre % 84 verimle elde edilmiştir. Bu çalışmada toplayıcı olarak sabun, fueloil, kağıt endüstrisi yan ürünü olan bir tür sülfat ve SO₂ kullanılarak mangan mineralleri yüzdürülmüştür (Fuerstenau vd.,1986 ve McCarroll, 1954).

Ateşok'un (1981) üç farklı cevher ile yaptığı flotasyon çalışmalarında, Uşak Banaz yöresi cevherinde istenen seçimlilik sağlanamamıştır. Bu durum genellikle limonitten oluşan ince gangın mangan yüzeylerini kaplaması ve bu ince limonit tanelerinin de seçimsiz olarak yüzen ürüne gitmesi şeklinde açıklanmıştır. Aynı çalışmada Trakya Binkılıç cevheri ile yapılan düz flotasyon deneylerinde istenen ayırım sağlanamamışken, pH 10,7'de oleik asitle yapılan ters flotasyonda % 36,40 Mn içeren bir cevherden bastırılan üründe % 51,40 tenörlü bir konsantre % 70,31 verimle elde edilmiştir. % 41,63 Mn tenörlü Erzincan İliç yöresinden bir cevher ile yapılan düz flotasyon çalışmaları istenen ayırmayı sağlayamamıştır. pH 11.5-12 arasında oleik asit kullanılarak yapılan ters flotasyon çalışmalarında ise daha yüksek bir ayırım elde edilmiştir. Optimum koşullarda yapılan deneylerde % 49,40 Mn tenörlü bir konsantre yaklaşık % 80 verimle elde edilmiştir. Aynı cevherle ve amin türü bir toplayıcı ile yapılan ters flotasyonda ise pH 9 seviyesinde % 84 verim ile % 46,80 Mn tenörlü bir ürün elde edilmiştir. Flotasyon pülpünde metal katyonların olması yüzen silikatlı gang miktarının az olmasına sebep olmuştur. Diğer flotasyon koşulları ilgili kaynakta verilmiştir.

Bayat vd'nin (2013) Antalya ve Kayseri yöresi Mn cevherleri ile yaptıkları çalışmada Antalya bölgesi cevherleri ile istenen flotasyon selektivitesi sağlanamazken Kayseri yöresinden alınan % 13,96 Mn tenörlü bir cevherden pH 9'da Na ve K oleatlar kullanılarak yaklaşık %44 verim ile %27,14 tenörlü bir ürün elde edilmiştir.

Zhou vd. 'nin (2015) yaptıkları çalışmada başlıca mangan minerali Rodokrozit olan % 10,7 Mn içerikli bir cevher ile 35° C sıcaklık civarında deneyler yapılmıştır. 1000 g/t kollektör, 1250 g/t linoleik-hidroksamikasit ve twenn 80 (yardımcı reaktif) 3/1 ağırlık oranında kullanılarak % 18,3 Mn tenörlü bir konsantre % 97 verim ile elde edilmiştir. Kollektörün yüzeyle etkileşiminde, yüzey çökme mekanizması ve kimyasal adsorbsiyonun etkin olduğu gösterilmiştir. Bu başarıya % 90'ı -74 µm altına öğütülmüş cevher örneği ile ulaşılmıştır.

4.1.2 Manyetik zenginleştirme deney bulgularının tartışılması

Bu çalışmada tüm tane irilikleri için 5 mm açıklıklı ızgara biçimli ortam kullanılmıştır. Tane iriliğine bağlı olarak, bu açıklıkların değiştirilmesi gerektiği ifade edilmektedir. İnce boyutlu taneler için çok daha küçük ızgara açıklıklı ortam malzemesi kullanılması gerekmektedir. Bu durumda ince boyutlarda daha farklı bir manyetik alan ortamı oluştuğu ifade edilmektedir. Mishra vd.'nin (2009) yaptıkları çalışmada farklı ızgara açıklıklarını kullandıklarını ifade etmişlerdir.

Tane iriliği, tane ve pülpe bağlı değişkenlerin belki de en önemlisidir. Tane iriliğindeki azalma manyetik çekici kuvvetlerde azalmaya neden olur ve daha ince bir matris kullanımını gerektirir. İnce matrisler hem manyetik alan gradyanını hem de manyetik tanelerin toplanma alanlarını arttırır. Matrisin seçimi cevherdeki en iri tane dikkate alınarak yapılır. Taneler fiziksel olarak tutunmaksızın matristen geçebilmelidir. Optimum matris açıklık aralığı manyetik gradyanı ve malzeme akım kapasitesini maksimize edebilecek şekilde bir değere sahip olmalıdır. Yaş manyetik ayırmada matris boyutuna karşı tane boyutu dengeli olmalıdır (Wills, 2005; Angadi vd., 2012).

Konsantreye gang tanelerinin karışması tane boyutundaki artma ile azalma eğilimi gösterir. Bu gang tanelerinin konsantreye girme mekanizması büyük ölçüde manyetik tanelerin salkımları içinde gang tanelerinin sürüklenmesine dayandırılabilir. Büyük gang taneleri salkımları kırar ve su ile beraber yoluna devam eder. Tane boyu incelidikçe gang taneleri akışkan ortam gibi davranış gösterme eğiliminde olur.

Konsantre bünyesinde gang kazanımı konsantreye giden yıkama suyu ve besleme suyu oranına göre değişir (Venkatraman vd., 2003).

Bilindiği gibi değerli minerallerin tane irilikleri ve serbestleşme dereceleri, manyetik alanda zenginleştirmeyi etkileyen karmaşık özelliklerdir. Serbestleşmiş iri paramanyetik taneler manyetik alanda kolaylıkla yakalanırken (manyetik alan etkisinde gravite etkisi altındaki yörüngelerinden saparlarken), ince paramanyetik taneler manyetik kuvvetler ve hidrodinamik sürüklenme (direnç) kuvvetleri arasındaki dengeye bağlı olarak ya manyetik ürün akımına ya da manyetik olmayan ürün akımına gideceklerdir. Tanelerin manyetik duyarlılığı serbestleşme derecesinin bir fonksiyonu olması nedeniyle, serbestleşmemiş tanelerin manyetik ayırıcıdaki davranışı kestirilemez niteliktedir. Tane boyutlarına bağlı olarak manyetik kuvvetler ve hidrodinamik sürüklenme kuvvetlerinin değişimi incelendiğinde tane boyu küçüldükçe hem manyetik hem de hidrodinamik sürüklenme kuvvetlerinin azaldığı görülmektedir. Belli tane iriliklerinin altında ise hidrodinamik sürtünme kuvveti manyetik kuvvetten çok daha büyüktür (Roy, 2012).

Roy'un (2012) yaptığı çalışmada 1,06 Tesla alan şiddetinde 25 μm boyutundan küçük tanelerde hidrodinamik sürüklenme kuvveti manyetik kuvvetlerden daha yüksek iken alan şiddeti 1,52 Tesla'ya arttırıldığında hidrodinamik sürüklenme kuvvetlerinin 21 μm 'den küçük tanelerde etkili olduğu gösterilmiştir.

Tane boyu inceldikçe verimde azalmalar görülmektedir. Bunun nedeni, ince ve çok ince tanelerin ortam tarafından yakalanma olasılığının düşük olması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca ortam olarak büyük ızgara açıklığı kullanılması sonucu ince tanelerin toplanma yerlerinin azalması ve alan gradyanındaki farklılıklar sebebi ile ince paramanyetik tanelerin su ile sürüklenmesi bu duruma neden olarak gösterilebilir.

Tane iriliği inceldikçe tenörün dar bir aralıkta değişmesi özellikle -75 μm 'de düşük tenörlü Mn konsantresi üretilmesi, yüksek manyetik alan etkisinde paramanyetik mangan taneleri arasında ince irilikli manyetik olmayan veya zayıf manyetik gang minerallerinin hapsolması (tutunması) ile açıklanabilir. Ayrıca konsantreye gang minerallerinin karışması gang minerallerinin boyutlarına göre değişmektedir.

Bilindiği gibi mangan mineralleri genellikle, kolaylıkla ufalanabilmekte ve ince/çok ince boyutlara geçebilmektedir. Bu durumda ince boyuttaki mangan minerallerinin su ile sürüklenme oranını arttırmış olabilir. Bununla birlikte ince mangan içeren taneler

için çok daha küçük ızgara açıklıklı manyetik ortam ızgaralarının kullanılması gerekmektedir.

Alan şiddeti arttıkça verim artmaktadır. Buna neden olarak tanelere etki eden manyetik kuvvetin artması ile ortama yüklenen tane miktarının da artması gösterilebilir. Bu durum hem ağırlıkça verimin artmasına hem de mangan kazanım veriminin artmasına neden olmuştur. Bu artış alan şiddeti arttıkça manyetik duyarlılığı düşük bağlı (kenetli) tanelerin konsantre bünyesinde kazanılmasına dayandırılmıştır. Ayrıca ince boyutlardaki tenör düşüşlerine, yüksek alan şiddetlerinde oluşabilecek manyetik tanelerin salkımları arasında gang tanelerinin hapis olması neden olabilir.

Aşağıda flotasyonla zenginleştirmenin incelendiği, mangan cevherleri üzerinde yapılmış çalışma örnekleri verilmiştir;

Mishra vd. (2009) Orissa bölgesindeki düşük tenörlü mangan cevheriyle yaptıkları çalışmalarda bant tipi kuru manyetik ayırıcıyla 1 tesla alan şiddetinde % 26 Mn tenörlü cevher ile yaklaşık % 45 Mn tenörlü konsantreyi % 64 verimle üretmişlerdir. Aynı örnek yaş manyetik ayırmayla zenginleştirilmiş ve 1,23 tesla alan şiddetinde yaklaşık % 41 Mn ve % 56 mangan kazanım değerine ulaşılmıştır. Manyetik alan şiddetindeki artmayla ağırlık yüzdesi ve mangan kazanım verimleri artmıştır. Çalışmanın başlıca değerli minerali pirolusit, başlıca gang minerali kuvarstır. Mangan tenörü tane boyutundaki azalma ile artarken, randıman (verim) alan şiddetindeki artmayla artar. Bu durum ince boyuttaki daha iyi serbestleşmeden dolayıdır.

Grieco vd. (2014) braunitçe zengin Eskişehir Taycılar cevherini farklı tane boyu gruplarına ayırarak zenginleştirme çalışmalarına tabi tutmuştur. Manganca zengin ve fakir cevher ayrı ayrı besleme tenörüne bağlı olarak zenginleştirilmiştir. Zengin cevherde mangan artışı % 6,28 ve % 8,46 olarak belirlenirken verim değerleri % 93,7 ve % 77 olacak şekilde belirlenmiştir. Farklı tane iriliklerindeki düşük tenörlü örnekler zenginleştirilmiş olup, MnO tenörlerinde % 12-16 arasında bir değişim gözlemlenmiştir. Birleştirilmiş konsantrenin % 32,29 Mn tenörlü olduğu ve Mn kazanım veriminin % 87,50 olduğu belirlenmiştir. Cevherin besleme tenörü % 18,93 Mn olarak hesaplanmıştır. Yatak topluca zenginleştirmeye tabi tutulduğunda -10 +1 mm tane boyunun en iyi aralık olduğu belirlenmiştir.

Kanungo vd. (2000) yaptıkları çalışmada jig + yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı ve hidrosiklon + yüksek alan şiddetli manyetik ayırma kombinasyonlarını çalışmışlardır. Çalışmada -2,8 +0,7 mm aralığında elde edilen jig konsantresi -150 µm'ye öğütülerek manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur. Bu manyetik ayırma işleminde, % 34,25 Mn ve % 0,247 P içeren konsantreyi beslemeye göre yaklaşık % 50 mangan kazanımı ile elde etmişlerdir. Bu aralıktaki beslemenin Mn ve P tenörleri sırasıyla % 30,15 ve % 0,403'tür. Manyetik ayırma ve siklon kombinasyonundan önce manyetik ayırma ve daha sonra siklon alt akımına manyetik zenginleştirme uygulandığında % 50-92 civarında bir verimli Mn tenörü % 7-8 civarında artışlar gösteren konsantreler üretilmiştir. Kullanılan cevher örnekleri yaklaşık % 25-26 Mn içermektedir.

Kanungo vd. 'nin (2000) yaptığı çalışmada alan şiddetleri 1,28 – 1,75 tesla arasında değiştirilmiştir. Buradan her bir tane boyu fraksiyonu en az üç manyetik alanda ayırmaya tabi tutulmuştur. Manyetik alan değişiminin ya tenör ya da verim üzerinde az etkisi olduğu bulunmuştur. Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı kullanılarak % 26,71 - % 25,8 Mn ve %0,44 P içeren cevher farklı tane boyu gruplarında 1,28 – 1,75 tesla arasında değişen alan şiddetlerinde zenginleştirilmiştir. Farklı tane boyu gruplarında, ilgili tane boyu grubu beslemesinin tenörüne göre manyetik ürünün mangan tenöründe % 6-7'lik bir artış meydana gelmiştir. Aynı çalışmada 150 µm'nin altına öğütülmüş cevher numunesiyle %30,78 Mn tenörlü konsantre %72,00 verimle üretilmiştir. Üretilen konsantrenin P içeriği %0,34 olarak belirlenmiştir. Başka bir ifade ile fosfor yönünden önemli bir başarı sağlanamamıştır. Ultra ince tanelerin varlığı nedeniyle kuru manyetik ayırmanın uygun olmadığı bulunmuştur.

Rao vd. (1997) Chikla bölgesindeki mangan cevherinin yüksek alan şiddetli yaş manyetik zenginleştirme çalışmalarında; % 44 Mn, % 7,7 Fe içeren cevherden 15000 gaus alan şiddetinde 100 µm altındaki tane iriliğinde yaklaşık % 51 Mn içeren konsantreyi % 95 verimle üretmişlerdir. İlgili cevherdeki başlıca mangan minerallerinin braunit, biksibit ve hausmanit olduğu belirlenmiştir.

Güven vd. (2012) pirolusit ve pisilomelan içeren bir cevheri yüksek alan şiddetli indüklenmiş rool seperatör ile farklı boyut gruplarında zenginleştirmiştir. Zenginleştirme sonrası % 41,64 - % 55,87 arasında Mn içeren konsantreler % 55 verimle kazanılmıştır.

Mishra vd. (2011), Hindistandaki düşük tenörlü 3 farklı yatağa ait silikatlı mangan cevherini farklı boyut gruplarında kuru ve yaş yüksek alan şiddetli manyetik ayırmaya tabi tutarak zenginleştirme çalışmaları yapmıştır. Yapılan çalışmada kuru manyetik ayırıcıda elde edilen ürünün mangan yönünden daha zengin olduğu belirlenmiştir. Üç farklı cevherden Shankar cevherinin manyetik ayırmaya en iyi cevabı verdiği bulunmuştur. Zenginleştirme işlemi sonucunda % 22,24 Mn içeren cevherden % 53,91 ağırlık oranında konsantre % 33,22 tenörle üretilmiştir. Bu çalışmayla mangan cevherini zenginleştirmenin cevherin mineralojik bileşiminden ve yapısından büyük ölçüde etkilendiği ve cevherin zenginleştirilmesinin kendine özgü olduğu gösterilmiştir.

4.2 Sonuçlar

Bu bölümde deney sonuçları ana hatları ile verilmiştir.

4.2.1 Flotasyon deneyleri sonuçları

1. Farklı tür anyonik toplayıcılarla yapılan çalışmaların değerlendirilmesi

Bu çalışmada toplayıcı türü, pH, bastırıcı ilavesi, bastırıcı ve köpürtücü ilavesi, toplayıcı dozajı gibi faktörlerin etkileri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Mangan minerallerinin yaklaşık % 70 – 90'ı yüzmeyen üründe, kalanı ise yüzen üründe kazanılmaktadır. Ancak bastırılan ürünlerin mangan içeriklerine bakıldığında genel olarak % 7-9 aralığında olduğu ve önemli bir zenginleşmenin olmadığı görülmektedir. Deney bulguları topluca değerlendirildiğinde mangan minerallerinin yüzmeyen üründe toplandığı ancak önemli bir seçimliliğin olmadığı görülmektedir.

2. Katyonik kollektör ile yapılan flotasyon çalışmalarının değerlendirilmesi

HDTMA kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda toplayıcı miktarı ve pH'ın flotasyon ile ayırmadaki etkileri değerlendirilmiştir. Anyonik tip toplayıcılara benzer şekilde bu toplayıcı ile yapılan deneylerde de bir ayırım sağlanamamıştır. Sonuçlar incelendiğinde, mangan minerallerinin hemen hemen hiç yüzmediği ve % 65-85'inin bastırılan üründe kaldığı görülebilir. Ayrıca bastırılan üründe de mangan tenörleri % 7-7,50 aralığındadır. Kısacası, flotasyonda amin türü bir toplayıcı olan HDTMA ile başarılı sonuçlar elde edilememiştir.

İstenilen seçimliliğin sağlanamaması aşağıdaki nedenlere dayandırılabilir;

- Cevheri oluşturan kıymetli mineraller ile gang minerallerinin benzer yüzey özellikleri göstermesi kullanılan anyonik veya katyonik kollektörlerin seçimliliğini ortadan kaldırmış olabilir.
- Katyonik kollektör ile gang minerallerinin seçimli olarak yüzdürülememesi; kullanılan katyonik kollektörün gang minerallerinin yüzeylerine seçimli olarak adsorblanamamasına, başka bir ifade ile seçimli olmayan adsorbsyon olayına dayandırılabilir.
- Katyonik toplayıcılarla çalışılan pH değerlerinde ortamda bulunan son derece yüzey aktif olan $MnOH^+$ katyonlarının gang mineralleri yüzeyine adsorbsyonu sonucu kollektör ile gang minerallerinin etkileşimini engellemiş olabilir.
- Flotasyon deneylerinin yapıldığı tane iriliklerinde cevherin tamamıyla serbest olamayışının tanelerin yüzey özelliklerini kararsız hale getirdiği düşünülmektedir.
- Öğütme sırasında oluşan şlamın hem katyonik hem anyonik toplayıcılarla yapılan çalışmalarda tuzaklanma ile yüzen ürüne taşınmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca şlam kaplaması sonucu yüzdürülmesi istenen mineraller ile bastırılması istenen minerallerin seçimliklerinin ortadan kalktığı düşünülmektedir.

Bu değerlendirmeler literatürde verilen ve detaylıca açıklanan bulgularla (Buckenham, 1961; Ateşok, 1981; Olizadeh vd. 2003; Bayat vd. 2013) uyumludur.

Ayrıca flotasyon deneylerinde ayrımın daha başarılı olabilmesi için aşağıdaki hususlarda önerilmiştir;

Yüksek tenörde bir konsantreyi kabul edilebilir bir verimle elde etmek için daha seçimli toplayıcıların kullanılması yönünde çalışma yapılmalıdır. Ayrıca mangan minerallerinin yüzdürülmesine sıcaklığın etkisinin ve yağ emilsüyonu flotasyonunun etkinliği araştırılmalıdır. Flotasyon öncesinde cevherin şlamı uzaklaştırılıp denemeler yapılabilir.

4.2.2 Manyetik zenginleştirme deney sonuçları

Manyetik ayırma deneyleri % 6,71 Mn içeren 5 farklı tane boyutu (-1000 μm , -500 μm , -180 μm , -100 μm , -75 μm) ve 5 farklı manyetik alan şiddeti (8340, 10000, 12000, 14000, 16000 Gauss) ile yapılmıştır. Bu deneylerin ayırma verim indeksleri hesaplanmış ve en iyi değer -1000 μm tane iriliği ve 12000 gauss mertebesinde (% 20,26 Mn ve % 71,83 verim) 20 sn yıkama (temizleme) süresi ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, -1000 μm tane iriliğinde ve 12000 gauss manyetik alan şiddeti ile yıkama suyu süresi (10 sn, 20 sn, 30 sn,) araştırılmıştır. Yıkama suyu miktarının arttıkça konsantredeki % Mn miktarının da artış eğiliminde olduğu fakat verimin azaldığı gözlemlenmiştir.

-1000 μm tane iriliğinde ve 12000 gaus manyetik alan şiddetinde 20 sn yıkama (temizleme) süresi ile elde edilen ürünlere yine aynı koşullarda bir temizleme ve bir süpürme devresi uygulanmıştır. Temizleme ve süpürme devreleri sonucunda % 26,85 Mn içerikli konsantre % 58,02 verim ile elde edilmiştir.

Manyetik ayırma deneylerine tane boyu açısından bakıldığında, tane boyutunun arttıkça mangan tenör ve verim değerlerinin de artma eğilimi içinde olduğu görülmektedir. Buna sebep olarak ince tane boyutlarındaki beslemenin, manyetik ayırıcı matrislerinde tutunamayıp su ile sürüklenmesi gösterilebilir.

Manyetik ayırma deneylerine manyetik alan şiddeti açısından bakıldığında, manyetik alan şiddetinin arttıkça manyetik ürünlerdeki mangan tenör değeri düşmekte bununla beraber manyetik ürün miktarı artmaktadır. Miktardaki artış mangan verimini yukarı çekmektedir. Buna neden olarak yüksek manyetik alan şiddetinde, gangca zengin bağlı tanelerin de manyetik ürünler içerisine karışıyor olması gösterilebilir.

Bu değerlendirmeler literatürde verilen ve detaylıca açıklanan bulgularla (Rao vd., 1992; Grieco vd., 2000; Kanungo vd., 2000; Kanungo vd., 2000; Mıshra vd., 2000; Mıshra vd., 2011; Güven vd., 2012;) uyumludur.

Ayrıca manyetik ayırma deneylerinde tenör ve verim değerlerinin daha yüksek olabilmesi için daha dar aralıklı manyetik ayırıcı ortamı kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N., ve Önal, G.** (2014). Özgül Ağırlık Farkı İle Zenginleştirme. Cevher Hazırlama El Kitabı, **Önal G., Ateşok, G., Perek, T.** (ed.), *Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, Form-Ar Matbaacılık ve Ambalaj Sanayi.* 632s, İstanbul.
- Angadi, S.I., Jenon, H., Mohanty, A., Parakash, S., ve Das, B.** (2012). Analysis of Wet High-Intensity Iron Ore using Statistical Technique. *Seperation Science and Technology*, 47, 1129-1138.
- Aplan, F.F., ve Fuerstenau, D.W.** (1962) Froth Flotation, New York.
- Arol, A.İ., ve Hiçyılmaz, C.** (2014). Manyetik Ayırma. Cevher Hazırlama El Kitabı, **Önal G., Ateşok, G., Perek, T.** (ed.), *Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, Form-Ar Matbaacılık ve Ambalaj Sanayi.* 632s, İstanbul.
- Atak, S.** (1982). Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları. Cevher Hazırlama El Kitabı, **Önal, G. ve Ateşok, G.** (ed.), İstanbul.
- Ateşok, G.** (1981). Manganezoksit Cevherlerinin Flotasyon Yöntemleri ile Değerlendirilmesi. *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 7. Kongresi, Şubat.* Ankara.
- Ateşok, G.** (1983). Manganez Madenciliğimiz Ve Sorunları. *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 8. Kongresi*, 21 – 25 Şubat, Ankara.
- Ayaz, E.** (2012). Sivas'ın Jeolojisi, Maden Potansiyeli, Jeotermal Enerji Kaynakları ve Değerlendirilme Durumları. *Maden Kenti Sivas Zirvesi-2 Bildiriler Kitabı. Önder Matbaacılık ve Gazetecilik*, Nisan. 2015 .
- Bayat, O., Altınır, M., ve Top, S.** (2013). Düşük Tenörlü Manganez Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması. *23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey*, 16-19 April., Antalya.
- Buckenham, M.H.** (1961). Benefication of Manganese Ores With Particular Reference to The Treatment of A Low Grade Ore from Viti Levu, Fiji. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 4:2.
- Callender, E. ve Bowser, C.J.** (1976). Freshwater Ferromanganese Deposits. Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, **Wolf, K.H.** (ed.), Elsevier Scien. Publ. Company, V7, Newyork.
- Cebeci, Y.** (2015). Ders Notları. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı.* Sivas.
- Cytec.** (2010). Mining Chemicals Handbook. **Thomas, W.** (ed.), U.S.A.
- Çilek, E.C.** (2009). Mineral Flotasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No:59 SDÜ Basımevi.* 158s. Isparta.
- Çilingir, Y.** (1996). Metalik Cevherler Ve Zenginleştirme Yöntemleri (Cilt 1) *D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Baskı Ünitesi No: 198*, İzmir.
- DPT.** (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Ankara.
- Drzymala, J.** (2007). Mineral Processing Foundations of Theory and Practice of Minerallurgy 1st English Edition. *Wroclaw University of Technology* 508s. Wroclaw.
- Fan, D., ve Yang, P.** (1999). Introduction to And Classification of Manganese Deposits of China. *Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences.* Beijing, China.

- Fuerstenau, D.W.** (2007). A Century of Developments in The Chemistry of Flotation Processing, **Fuerstenau, M.C.; Jameson, G.; Yoon, R.H.** (ed.), *Society of Mining, Metallurgy and Exploration Inc 8307 Littleton, Colorado, USA.*
- Fuerstenau, D.W., ve Urbino R.H.** (1987). Flotation Fundamentals, Reagent in Mineral Technology, **Moudgil, B.M., ve Samasundaran, P.** (Ed.), *Marcel Dekker Inc. New York and Basel.*
- Fuerstenau, M.C.** (1995). Oxide and Silicate Flotation. Flotation science and Engineering, **Matris, K.A.** (ed.), *Mercel Dekker Inc.*, 89-126, New York.
- Fuerstenau, M.C., Han, K.N. ve Miller, J.D.** (1986). Flotation behavior of chromium and manganese minerals, in Advances in Mineral Processing, **P.Somasanduran** (ed.), *Society of Mining Engineers, Littleton CO*, pp. 289-307.
- Fuerstenau, M.C. ve Palmer, B.R.** (1976). Anionic Flotation of Oxides and Silicates. Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume I, **Fuerstenau, M.C.** (ed.), *AIMME.*, 148-196, New York.
- Fuerstenau, M.C. ve Somasundaran, P.** (2003). Principles of Mineral Processing, **Fuerstenau, M.C; Han, H.N.** (ed.), *Society for Mining, Metalurgy and Exploration, Inc 8307 Littleton, Colorado, USA.*
- Glasby, R.M. ve Read, A.J.** (1976). Deep Sea Manganese Nodules. Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, **Wolf, K.H.** (ed.), *Elsevier Scien. Publ. Company, Newyork*, v,7.
- Gökçe, A.** (2009). Maden Yatakları. *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No: 111*, 336s, Sivas.
- Gökçe, A.** (2015) Kişisel Görüşme. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı*. Sivas.
- Güven, O., Burat, F., Kangal, O., ve Acarkan, N.** (2012) Beneficiation of Low-Grade Turkish Manganese Ore, *IMPC 2012*, 177, New Delhi, India.
- Grieco, G., Kastrati, S. ve Pedrotti, M.** (2014). Magnetic Enrichment of Braunite-rich Manganese Ore at Different Grain Sizes. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 35: 257-265, Milano.
- Heart, G.R.** (1981). Ferromanganese Nodules of the Deep Sea. *Econ. Geol.* 75th Anv. Vol., 736-765.
- Hopstock, D.M.** (1985). Fundamentals of Magnetic Separation. *SME Mineral Processing Handbook. SME/AIME*, 626-629.
- India Bureau of Mines.** (2014). Market Survey on Manganese Ore. *Government of India Ministry of Mines Indian Bureau of Mines*. Printed at IBM Press. June 2014.
- I.M.I.** (2012) 2012 Manganese Report. *International Manganese Institute*.
- Jain, S.K.** (1987). Ore Processing, Chapter 18. *A.A.Balkema*. Rotterdam.
- Kanungo, S.B., Mishra, S.K., ve Biswal, D.** (2000). Beneficiation of Low-Grade, High Phosphorus Manganese Ores of Andhra Pradesh, India, by Wet High-Intensity Magnetic Separation. *Mineral & Metallurgical Processing*, 17, 3, 181-185.

- Kanungo, S.B., Mishra, S.K., ve Biswal, D.** (2000). Beneficiation of Low-Grade, High Phosphorus Manganese Ores of Andhra Pradesh, India, by Wet High-Intensity Magnetic Separation plus jigging or hydrocyclone classification *Mineral & Metallurgical Processing*, 17, 4, 269-275.
- Krauskopf, K.B.** (1979). Introduction to Geochemistry (2. Baskı). *McGraw-Hill and Kogakusha*, 617s.
- Leja, J.** (1982). Surface Chemistry of Flotation. *Plenum Press*. New York.
- Lu, S., Pugh, R.J. ve Forssberg, E.** (2005). Interfacial Separation of Particles, *Elsevier B.V. Amsterdam*. Netherland.
- McCarroll, S. J.** (1954). *J. Min. Eng.*, 6, 3. 289.
- Mishra, S.K.** (1987). Anionic Collectors in Nonsulfides Mineral Flotation, Reagent in Mineral Technology, **Moudgil, B.M., ve Samasundaran, P.**, (Ed.), *Marcel Dekker Inc. New York and Basel*.
- Mishra, P. P., Mohapatra, B.K., ve Mahanta, K.** (2009). Upgradation of Low-Grade Siliceous Manganese Ore from Bonai-Keonjhar Belt Orissa India. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 8, No.1, USA.
- Mishra, S., Mohapatra, B.K., Dash, N., ve Rao, D.S.** (2011). Ore petrography of low-grade siliceous manganese ores from the Bonai-Keonjhar belt, Orissa, India: The influence of mineral-fabric on their beneficiation. *Mining Science and Technology*, China, 21, 803-808.
- Moudgil, B.M., Samasundaran, P., ve Soto, H.** (1987). Adsorption of Surfactants on Minerals, Reagent in Mineral Technology, **Moudgil, B.M., ve Samasundaran, P.**, (Edt). *Marcel Dekker Inc*, New York and Basel.
- Nagaraj, D.R., ve Ravishankar, S.A.** (2007) Froth Flotation a Century of Innovation, **Fuerstenau, M.C.; Jameson, G.; Yoon, R.H.** (eds), *Society of Mining, Metallurgy and Exploration Inc 8307 Littleton*, Colorado, USA.
- Oliazadeh, M., Noaparast, M., ve Dehghan, R.** (2003). Beneficiation of Low-Grade Fine Manganese Ores. *Journal of Advanced Materials in Engineering* *Ishafan University of Technology* 21, 2.
- Ostwald, J.** (1982). Some Observation on the Mineralogy and Genesis of Braunite. *Mineralogy Magazine*, December 1982, Vol.46.
- Önal, G.** (1985). Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri (2.Baskı). *İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Ofset Atölyesi*. 227s. Maçka.
- Önal, G.** (2014). Cevher Hazırlama El Kitabı. **Önal G., Ateşok, G., Perek, T.**, (ed.), *Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, Form-Ar Matbaacılık ve Ambalaj Sanayi*. 632s, İstanbul.
- Pryor, E.J.** (1965) Mineral Processing by E.J.Pryor Third Edition, *Science Publishes Limited* . London.
- Ralston, J., ve Newcombe, G.** (1992). Static and Dynamic Contact Angles. *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, **Laskowski, J.S. ve Ralston, J.** (ed.), *Elsevier.*, 173-200, New York.
- Rao, G.V., Mohapatra, B.K. ve Tripathy A.K.** (1997). Enrichment of The Manganese Content By Wet High Intensity Magnetic Separation from Chikla Manganese Ore, India. *Regional Research Laboratory, Orissa, India*.

- Rose, A.W.** Hawkes, H.E., ve Webb, J.S., (1979). Geochemistry in Mineral Exploration. *Academic Press Inc.* London 635 s.
- Roy, S.** (1976). Ancient Manganese Deposits. Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, **Wolf K.K.** (ed.), *Elsevier Scien. Publ. Company*, Newyork, v.7,
- Roy, S.** (2012). Recovery Improvement of Fine Magnetic Particles by Floc Magnetic Seperation, *Mineral Processing & Extractive Metall.* 33, 170-179.
- Shaw, D.J.** (1970). Introduction to Colloid and Surface Chemistry (2.Baskı). *Butterworth & Co.Ltd.*, 55-186, London.
- Stanton, R.L.** (1972). Ore Petrology. *McGraw-Hill*, Newyork, 713s.
- Svoboda, J., Ve Fujita, T.** (2003). Recent Developments in Magnetic Methods of Material Separation, *Mineral Engineering* 16, 785-792.
- Tolymbekov, M.Zh., Baisanov, S.O., Privalov. O.E., ve Osipova, L.V.** (2008). Prospect for Ferroalloy Production in Kazkahstan. *Steel in Translation.* 38, 8, 654-659.
- U.S. Bureau of Mines.** (1994) Manganese Metarial Flow Patterns. *United States Department of Interior.*
- U.S.G.S.,** (2014). 2012 Mineral Yearbook. U.S. Geological Survey, October 2014.
- U.S.G.S.,** (2015). 2013 Mineral Yearbook. U.S. Geological Survey, October 2014.
- Venkatraman, P., Knoll, F.S., Lawyer, J.E.** (2003). Magnetic and Electrostatic Seperation, Principles of Mineral Processing, **Fuerstenau, M.C; Han, H.N.**, (ed.), *Society for Mining, Metalurgy and Exploration, Inc 8307 Littleton, Colorada, USA.*
- Yiğit, E. ve Özkan, Ş.G.** (2007). Flotasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalı., İstanbul Üniversitesi Yayın No:4691*, 169s, İstanbul.
- Yiğit, E., ve Toroğlu, İ.** (2014). Boyuta Göre Sınıflama ve Ayıklama İle Zenginleştirme Cevher Hazırlama El Kitabı, **Önal G., Ateşok, G., Perek, T.** (ed.), *Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, Form-Ar Matbaacılık ve AmbalajSanayi.* 632s, İstanbul.
- Zhou, F., Yan, C., Wang, H., Sun, Q., Wang, Q., ve Alshameri, A.** (2015). Flotation Behavior of Four C18 Hydroxamic Acids as Collectors of Rhodochrosite. *Mineral Engineering* 78,15-20.
- Weiss, B.A.** (1985). Mineral Processing Handbook. *Society of Mining, Metallurgy and Exploration.* New York.
- Wills, B.A.** (1997). Mineral Processing Technology, 6th Edt. *Butterworth-Heinmann.* Oxford.
- Wills, B.A.** (2005). Mineral processing Technology, 7. Baskı *Elsevier.* New York.

Url-1 <<https://www.manganese.org/about-mn/applications>>, alındığı tarih: 12.06.2015.

Url-2 <<https://www.worldsteel.org>>, alındığı tarih: 12.06.2015.

Url-3 <<http://www.americanelements.com/mn.com>>, alındığı tarih: 28.12.2014.

Url-4 <<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/>>, alındığı tarih: 28.12.2014.

Url-5 <<https://en.wikipedia.org/wiki/Manganese>>, alındığı tarih: 28.12.2014.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Oğuzhan Kuğuoğlu
Doğum Yeri ve Tarihi	Altındağ, 07.12.1990
Medeni Hali	Bekâr
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi Maden Müh. Bölümü
E-posta Adresi	oguzkugu@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

İlkokul	Çayeli Merkez Atatürk İlköğretim Okulu, 2004
Lise	Görele Lisesi, 2007
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2012