T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANGAN DİOKSİDİN ETANOLLE İNDİRGENMESİ

Sanaz ESMAEİLİ SHİRVANSHAHİ

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Haziran, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Sanaz ESMAEİLİ SHİRVANSHAHİ tarafından, **Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY** danışmanlığında hazırlanan **"MANGAN DİOKSİDİN ETANOLLE İNDİRGENMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **06/07/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Sanaz ESMAEİLİ SHİRVANSHAHİ

Aileme ve değerli hocama ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

MANGAN DİOKSİDİN ETANOLLE İNDİRGENMESİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesini sağlayan ve bu dönem zarfında gerek yüksek lisans öğrenimim gerekse tez çalışmam süresince gösterdiği ilgi, verdiği destekten ötürü değerli hocam Dr.Öğr.Üyesi Melek CUMBUL ALTAY' a ve Prof.Dr. Şerafettin EROĞLU' a en içten minnettarlığımı sunarım.

Üniversite hayatım boyunca benden kilometrelerce uzakta olmalarına rağmen sağladıkları destek, duydukları güven ve benim için yaptıkları fedakârlıklardan ötürü aileme çok teşekkür ederim.

Son olarak, bana bu fırsatı veren üniversitemiz, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa' ya teşekkür ederim. Burada aldığım eğitimle kendimi geliştirme ve bu tezi tamamlama fırsatı buldum. Bu deneyim hayatım için çok önemli olup hiçbir zaman unutmayacağımı bildiririm.

Haziran 2023 Sanaz ESMAEİLİ SHİRVANSHAHİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xiv**
ABSTRACT ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. Mangan 3
2.2. Mn Tarihçesi 3
2.3. Mangan Özellikleri 4
2.3.1. Mangan Kararlı Fazları 6
2.4. Mangan Cevherleri 7
2.4.1. Dünya Genelindeki Mangan Rezerveleri 9
2.4.2. Mangan Cevherlerini Zenginleştirme 11
2.4.3. Mangan Bileşikleri 13
2.5. Metal Oksitlerin İndirgenmesi 14
2.6. Metalik Ve Alaşımlı Mangan Üretimi 15
2.6. Mangan ve Alaşımlarının Kullanım Alanları 17
3. YÖNTEM **19**
3.2. Termodinamik Analiz 19
3.4. Ağırlık Değişimlerinin Tespiti 23
4. BULGULAR **26**
4.1. Termodinamik analiz çalışması 26

4.2. Mangan Oksit İndirgenmesi 28
4.3. Termodinamik Analiz Sonuçları 37
4.4. Katı Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları 38
4.4.1. Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Katı Ürün Karakterizasyonu 38
5. TARTIŞMA 54
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 59
7. KAYNAKLAR 60
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 63
ETİK KURUL İZİN YAZISI 64
KURUM İZNİ YAZILARI 65
PATENT HAKKI İZNİ 66
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 : Mangan atomu ve elektron kabuk modeli..... **3**

Şekil 2.1 : Doğada bulunan bazı mangan mineralleri: (a)Pirolüsit, (b)Psilomelan, (c)Manganit, d)Braunit, e)Rodokrozit, f)Rodonit..... **9**

Şekil 2.2 : 2020 yılı dünya mangan rezervleri..... **10**

Şekil 2.3: Yıllara göre dünya genelinde mangan üretiminin değişim grafiği..... **11**

Şekil 2.4 : Taşıma tipli manyetik ayırıclarda manyetik ve manyetik olmayan malzemelerin ayrılması..... **12**

Şekil 2.5 : (a) manyetik makaralı ayırıcı, (b) manyetik makaralı ayırıcının taşıma tipli ayırıcıya uyarlanması..... **12**

Şeik 2.6 : Temel ve potansiyel mangan kaynaklarından çeşitli yöntemler ile farklı on ürünlerin üretimini gösteren akım şeması..... **16**

Şekil 2.7 : 2017 yılı dünya mangan üretim payları……..……... **17**

Şekil 3.1 : (a) Deney düzeneği, (b) reaktörün şematik gösterimi..... **22**

Şekil 3.2 : SHIEO marka Tube-1700 model yüksek sıcaklık yatay tüp fırını..... **23**

Şekil 3.3 : Numune ve ürün ölçümlerinin yapıldığı ≤ 200gr hassas tartı..... **24**

Şekil 4.1 : (a-e) MnO_2–C_2H_5OH sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının (m_{C2H5OH}/m_{MnO2}) katı faz alanlarına etkileri **27**

Şekil 4.2 : MnO_2-Etanol sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 1500 K, b) 1600 K, c) 1700 K, d) 1800 K..... **28**

Şekil 4.3 : 800 K'de de 0-40 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **29**

Şekil 4.4 : 900 K'de de 0-15 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **30**

Şekil 4.5 : 1000 K`de de 0-15 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **31**

Şekil 4.6 : 1100 K`de de 0-15 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **32**

Şekil 4.7 : 1200 K`de 0-30 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **33**

Şekil 4.8 : 1300 K`de 0-15 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **34**

Şekil 4.9 : 1400 K` de 0-15 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **35**

Şekil 4.10 : 1450 K' de 0-25 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **36**

Şekil 4.11 : 1500K' de 0-25 dakika'da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği..... **37**

Şekil 4.12 : (a-e): MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 800K/0dak; (c) 800K/1dak; (d) 800K/3dak ve (e) 800K/10dak.....**39**

Şekil 4.13 : 800 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)800K/0dak; (c)800K/1dak; (d)800K/3dak; (e)800K/10dak.....**40**

Şekil 4.14 : (a-b): MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 900K/0dak..... **41**

Şekil 4.15 : 900 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)900k/0dak……..…**41**

Şekil 4.16 : (a-b): MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 1000K/5dak..... **42**

Şekil 4.17 : 1000 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1000K/5dak…….……**43**

Şekil 4.18 : (a-e): MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 1100K/5dak..... **43**

Şekil 4.19 : 1100 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1100K/5dak…….**44**

Şekil 4.20 : (a-d): MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1200K/0dak; (b) 1200K/5dak ve (c) 1200K/30dak..... **45**

Şekil 4.21 : 1200 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1200K/0dak; (c)1200K/5dak; (d) 1200K/30dak……..…**46**

Şekil 4.22 : MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri (a) 1300K/0dak; (b) 1300K/2dak ve (c) 1300K/15dak..... **47**

Şekil 4.23 : 1300 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1300K/0dak; (c)1300K/2dak; (d)1300K/15dak…… **48**

Şekil 4.24 : MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1400K/0dak; (b) 1400K/1dak..... **48**

Şekil 4.25 : 1400 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1400K/0dak; (c)1400K/1dak…….**49**

Şekil 4.26 : MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1450K/0dak; (b)1450K/1dak; (c)1450K/2dak; (d)1450K/10dak; (e)1450K/5dak ve (f)1450K/15dak…….……**50**

Şekil 4.27 : 1450 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1450K/0dak; (c)1450K/1dak; (d)1450K/2dak; (e)1450K/10dak; (f)1450K/15dak; (g)1450K/5dak; (h) 1450K/15dak……..…**51**

Şekil 4.28 : MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1500K/0dak; (b)1500K/1dak; (c)1500K/15dak ve (e)1500K/5dak……**52**

Şekil 4.29 : 1500 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri, (a)MnO_2 orjinal tozu. (b)1500K/0dak; (c)1500K/1dak; (d)1500K/15dak; (e)1500K/25dak; (f)1500K/10dak; (g)1500K/5dak……..….**53**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 : Manganın özellikleri..... **5**

Tablo 2.2 : Manganın kararlı fazları ve değişim sıcaklık aralıkları..... **7**

Tablo 2.3 : Başlıca mangan mineralleri..... **7**

Tablo 3.1 : Elde edilen numunelerin kolay tanımlanması için kodlama sistemi..... **24**

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler Açıklama

T	: Sıcaklık
t	: süre
λ	: Cu Kα radyasyonun dalga boyu (0,15418 nm)
ΔG°	: Bileşenlere ait standart serbest oluşm enerjisi
°	: Derece
n_i	: i bileşenin mol miktarı,
R	: İdeal gaz sabiti,
P	: Basınç
F	: Gaz akışı

Kısaltmalar Açıklama

atm	: Atmosfer
cal	: Kalori
cm	: Santimetre
cm^3	: Santimereküp
dak	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
J	: Joule
kJ	: Kilo Joule
mm	: Milimetre
µg	:Mikrogram
µm	: Mikrometre

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANGAN DİOKSİDİN ETANOLLE İNDİRGENMESİ

Sanaz ESMAEİLİ SHİRVANSHAHİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY

II. Danışman : Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

Teknolojik gelişmeler ile beraber manganın kullanım alanlarındaki gelişimlerinden dolayı yüksek saflıkta mangan üretimi üzerine akademik çalışmalar gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Birçok kullanım alanına sahip olan mangan, farklı formlarda doğada bulunmaktadır. Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle üretilen mangan cevherlerinde genellikle pirometalurjik yöntemler, yüksek mangan tenörüne sahip cevherlere, hidrometalurjik yöntemler ise pirometalurjik yöntemlere göre daha ekonomik olmasından dolayı düşük mangan tenörüne sahip cevherlere uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında ise pirometalurjik yöntem kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında metal oksitlerin pirometalurjik yöntemle izotermal ve izotermal olmayan koşullarda indirgenmesi araştırılmıştır. Burada manganın indirgenmesi baza alınarak, metal oksit olarak yüksek safiyetteki (~%99.99) MnO_2 tozu (pirelüsit) indirgeyici etanol gazı (C_2H_5OH) altında, farklı bekleme sürelerinde (0-40 dak), 800K-1500K sıcaklık aralığında yapılan deneylerde, indirgenmesi sağlanmıştır. İndirgeme işleminde ısıtma, reaksiyon ve

soğutma sırasında yüksek safiyette argon gazı (%99.999) kullanılarak etanol (teknik safiyette, %99.5) fırın içerisine taşınmıştır.

Deneylerden elde edilen ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri hesaplanarak, artan bekleme sürelerine ve sıcaklıklara göre kıyaslanıp grafik haline getirilmiştir. . İndirgeme çalışmaları sonucunda elde edilen toz ürünlerin reaksiyon sonrası mevcut faz analizleri X-ışını difraksiyon (XRD) analiz metoduyla ve ürünlerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskop (SEM) analiz yöntemiyle incelenip ürünlerin ağırlık değişim oranları XRD ve SEM analizleriyle teyit edilmiştir. İndirgeyici gaz atmosferi, indirgeyici gaz miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin metal oksit tozlarının faz dönüşümlerine etkisi mikroyapı görüntüleri ile tartışılarak sonuçlar rapor halinde sunulmuştur.

Uluslararası literatürde etanol kullanılarak metal indirgemesi konusunda sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışma hem literatüre katkıda bulunacak hem de pahalı olan hidrojen, metan, etilen gibi hidrokarbon gazlarına, ucuz ve kolay temin edilebilen başka bir seçenek sunacaktır.

Haziran 2023 , 86 sayfa.

Anahtar kelimeler: Etanol, İndirgeme, İzotermal İndirgeme, Mangan dioksit, Pirometalurji

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

REDUCTION OF MANGANESE DIOXIDE BY ETHANOL

Sanaz ESMAEİLİ SHİRVANSHAHİ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metallurgy and Materials Engineering Programme

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Melek CUMBUL ALTAY
Co-Supervisor: Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

With technological advancements, academic studies on the production of high-purity manganese have been increasing due to the developments in its usage areas. Manganese, which has various applications, exists in different forms in nature. Pyrometallurgical and hydrometallurgical methods are used in the production of manganese ores. Pyrometallurgical methods are generally applied to ores with high manganese content, while hydrometallurgical methods are more economical for ores with low manganese content. In this thesis study, a pyrometallurgical method was employed.

This thesis study investigates the reduction of metal oxides through pyrometallurgical methods under isothermal and non-isothermal conditions. Based on the reduction of manganese, high-purity (~99.99%) MnO2 powder (pyrolusite) was reduced using ethanol gas (C2H5OH) as a reducing agent. Experiments were conducted at different waiting times (0-40 minutes) and temperatures ranging from 800K to 1500K to achieve reduction. High-purity argon gas

(99.999%) was used during heating, reaction, and cooling, while ethanol (99.5% technical purity) was introduced into the furnace.

The weight loss percentages of the obtained products were calculated, compared, and graphed according to the increasing waiting times and temperatures. The post-reaction phase analyses of the obtained powder products were performed using X-ray diffraction (XRD) analysis, and the microstructures of the products were examined using scanning electron microscopy (SEM) analysis. The weight loss ratios of the products were confirmed through XRD and SEM analyses. The effects of the reducing gas atmosphere, amount of reducing gas, reaction temperature, and duration on the phase transformations of the metal oxide powders were discussed based on the microstructure images, and the results were presented in a report.

There are limited studies in the international literature regarding metal reduction using ethanol. This study will contribute to the literature and provide an alternative to expensive hydrocarbon gases such as hydrogen, methane, and ethylene, with ethanol being a cheap and readily available option.

June 2023, 86 pages.

Keywords: Ethanol, Isotermal Reduction, Manganese dioxide, Pyrometallurgy, Reduction

1. GİRİŞ

Periyodik cetvelin 7B gurubunda yer alan mangan, dünya genelinde farklı alanlarda en çok ihtiyaç duyulan metallerden biri haline gelmiştir. Manganın kullanım alanlarının artmasıyla birlikte bu metalin daha yüksek saflıktaki halinin üretilmesi ile ilgili akademik çalışmalar da her geçen gün gelişerek artmaktadır. Mangan, katkı maddesi ve alaşım elementi olarak, çelik üretimi ve daha birçok endüstriyel alanda önemli rol oynayan stratejik bir element haline gelmiş ve son yıllarda çelik üretiminin artmasıyla, mangan cevherlerinden ekonomik mangan elde edilmesine ilgi artmıştır. Günümüzde mangan üretimi yüksek ve düşük tenörlü cevherlerden, deniz nodüllerinden (sediment) veya ikincil kaynaklardan gerçekleştirilmektedir. Yüksek tenörlü cevherlerde pirometalurjik yöntemler ve düşük tenörlü cevherlerde ise daha ekonomik olduğu için hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır [1,2].

Doğada farklı izotoplar halinde bulunan manganın tek kararlı izotopu 55 kütle numarasına sahip olan formudur. Manganın saf hali normal hava şartlarında çok dayanıklıdır ve belli sıcaklıkların üstünde oksijen, kükürt ve fosforla kolaylıkla bileşik oluşturmaktadır. Bu nedenle manganın, metallerin reoksidasyonu ve kükürtsüzleştirme gibi proseslerde kullanımı çelik kalitesinin ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde önemlidir [3].

Manganın çelik yapımında kullanılışı 1839 yılında Heath'ın, [3] mangan karbon bileşiğini çelik pota yapmak için kullanmasıyla başlamıştır. Ayrıca mangan, William Siemens çeliğinin içinde bulunan kükürdün etkisini yok etmek amacıyla da kullanılmaktadır. Çünkü mangan, çeliğin oksijeni ile reaksiyona girerek MnO bileşiğini oluşturmaktadır. Bu şekilde kükürdün oksijenle bileşik yapmasını ve tane sınırlarında birikmesini engellemektedir. Böylece manganın metalurjideki en önemli özelliklerinden biri olan sıcak yırtılmayı önlemekte ve bu denli önemli bir olumsuz etkiyi önleyebildiği için çelik üretiminde vazgeçilmez alaşım elementlerinden biri olarak üretimde yerini almaktadır. Manganın çeliklerin çekme mukavemetini ve uzama kabiliyetini arttırmak gibi olumlu etkileri de çeliklerin daha iyi özelliklere sahip olarak üretilmesini sağlamaktadır [3,4].

Bu tez çalışmasında manganın indirgenmesi konusu ele alınarak, mangan oksit tozu (MnO_2) ve indirgeyici özellikte karbon kaynağı olan sıvı etanol (C_2H_5OH) kullanılmıştır. İzotermal

şartlarlar altında 800 K-1500 K sıcaklık aralığında 0-40 dakika indirgenme süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Etanolü fırın reaktörünün içine taşınması için yüksek safiyette (%99.999) argon gazı kullanılmıştır. Proses kimyasının anlaşılması adına deneysel parametrelerin belirlenmesi ve çalışmalara kılavuzluk sağlaması için önce Mn-O-C-H-Ar sistemi için termodinamik analiz yapılmıştır. Elde edilen öngörüler ışığında deneysel çalışmalara geçilmiştir. Deney öncesi başlangıç numunesinin ağırlık verisi ve deney sonrası oluşan katı reaksiyon ürünün ağırlık ölçüm verileri ile ağırlık dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır. Ağırlık ölçümleri, reaksiyonların ilerleme derecesini (dönüşüm yüzdesini) takip etmek için kullanılmıştır ve grafiklerle gösterilmiştir. Ayrıca, elde edilen ürün tozlarının partikül boyutları ve morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerinden tespit edilmiştir. Yapılan XRD sonucundan elde edilen verilerle ağırlık yüzdeleri kıyaslanarak termodinamik analiz öngörüleri ile sonuçlar tartışılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Mangan

Mn sembölü ile gösterilen ve periyodik tabloda 7B grubunda bulunan mangan, manganez olarak da bilinmektedir. Bu metal bir geçiş elementi olup 25 atom numarasına sahiptir. Mangan genellikle oksit olarak depolanmış kristalin kayaçların içerisinde oluşabilmektedir. Bu element yer kabuğunda en çok bulunan beşinci metal olup 300`ü aşan, bilinen farklı minerale sahiptir. Ayrıca okyanusların tabanında mangan nodülleri, yaklaşık %24 mangan ve daha az miktarda diğer birçok element içerir. Mangan, saf bir metal olarak kullanılamayacak kadar kırılgandır. Mineralleri, en yaygın olan pirolüsit ve rhodochrosite şeklinde bulunmaktadır [5,6].



Şekil 1.1: Mangan atomu ve elektron kabuk modeli [7].

Karbonat ve oksit içeren mangan cevherleri, mangan elde etmek için iki ana kaynak olup bu cevherler yaygın olarak mangan üretimi için kullanılmaktadır. Güney Afrika, dünya genelinde en büyük mangan üreticisi olup yaklaşık olarak toplam mangan üretiminin %33' ünü karşılamaktadır. Avustralya, dünya genelinde en büyük ikinci mangan üreticisidir ayrıca Gabon, Brezilya, Hindistan ve Çin' de önemli üreticiler arasındadır [8].

2.2. Mn Tarihçesi

Dünya endüstrisinde önemli rol oynayan mangan cevheri Asya'da Magnezyum'da bulunduğu tahmin edilmektedir [6]. Manganez ismi "manyetik" anlamına gelen Latince "magnes" kelimesinden türetilmiştir [9]. Manganın ilk kullanımı eski çağlara kadar dayanır. Spartalılar

tarafından çelik silah yapımında kullanılan mangan, eski Mısır ve Romalılar tarafından ise 18. yüzyıla kadar çömleklerin yüzeylerini sırlamada ve cam yapımcıları tarafından cama renk vermek veya camdan renk çıkarmak için kullanıldığı belirlenmiştir. Manganın "Cam sabunu" olarak kullanımı ise orta çağ'dan modern zamanlara kadar devam etmiştir [4].

1700' lerde birkaç kimyager, pirolüsitteki metal bileşenini izole etmeye çalışmıştır [6]. 1771 yılında İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele, manganı bir element olarak bulmuştur. 1774 yılında ise yine bir İsveçli kimyager ve mineralog Johan Gottlieb Gahn ilk kez manganı pirolüsit mineralinden karbonun indirgenmesi neticesinde elde etmiştir [1,2,9].

1816 yılında mangan içeren demirin daha sert olduğu fakat kırılganlığının da sertlik derecesine kıyasla fazla olmadığı anlaşılmıştır. 1837' de İngiliz akademisyen James Couper, madencilerin mangana yoğun bir şekilde maruz kalması ve Parkinson hastalığının bir türü arasında bir bağlantı olduğunu fark etmiştir [10].

Manganın çelik yapımında kullanılışı 1840' lı yıllarda çelik pota yapımında kullanılmasıyla başlamıştır [3,9]. 1856 yılında Sir Henry Bessemer tarafından çelikle alaşımı yapıldığında ticari önem kazanmıştır [1]. %25-30 mangan içeren "ferromangan" ise ticari amaç için ilk defa aynı yılda Henderson tarafından üretilmiştir. 1860 yılında ferromangan, bir katkı maddesi olarak çeliğin içindeki kükürt ve fosforun olumsuz etkilerini gidermek amacıyla patent almıştır [9].

Bu tarihten kısa bir süre sonra aşınmaya dayanıklı çelik üretiminde manganın alaşım elementi olarak kullanımı ise 1888 yılında Hadfield tarafından keşfedilmiştir [3]. Metal halindeki mangan ise ilk olarak 1894 yılında alüminotermik işlem neticesinde elde edilmiştir [11]. 1912' de ise silahları pas ve korozyondan korumak için manganez fosfat elektrokimyasal dönüşüm kaplamaları yaygın olarak kullanılmış ve Amerika Birleşik Devleti proses patentini almıştır [1,11,12].

1866 yılından günümüze mangan talebi, leclanche hücresinin icadı ve mangan dioksit içeren pillerin geliştirilmesiyle artmış ve aynı şekilde 20. yy.da, hem standart (çinko-karbon) hem de alkali tipteki ticari tek kullanımlık kuru piller için katodik olarak mangan dioksit yaygın olarak kullanılmıştır [13].

2.3. Mangan Özellikleri

Günümüz teknolojisinin vazgeçilmez hammaddelerinden biri olan mangan, Mn sembolüyle gösterilmekte olup demir, bakır ve alüminyumdan sonra en çok kullanılan metaldir. Mangan 25 atom numarasına, 54,93805 g atom ağırlığına sahip olan ve doğada oksit, karbonat ve silikat

hâlinde dağılmış olarak bulunan metalik bir elementtir. 51, 52, 54, 55 ve 56 kütle numaraları olan beş izotopa sahiptir. Doğada 55 kütle numarasına sahip olan mangan izotopu, manganın tek kararlı izotopudur. Bu metalin birçok yapay izotopu yapılmaktadır ancak bunların yarı ömürleri çok kısadır. Ayrıca doğada +2, +3, +4 ve +7 valans değerleri bulunan bu elementin +2 valans değerlikli olan oksidi oldukça bazik karakter göstermektedir. En önemli bileşiği pirolüsit olan manganın özellikleri Tablo 2.1´de verilmiştir. Manganın en önemli iyonları olarak bilinen Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4} iyonları ve en yaygın olarak kullanılan iyonu Mn^{+2} olup derin ve yüzeysel ortam koşullarına göre Fe^{+2} ve Ca^{+2} iyonları gibi benzer özellikler ve dağılımlar göstermektedir. Manganın temel haldeki elektronik yapısı $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3d^5\ 4s^2$ şeklindedir. En dış tabaka elektronları $3d^5\ 4s^2$ olmasına rağmen, halojenlerinin $ns^2\ np^5$ yapısından tamamen farklıdır. Mangan sert, kırılgan ve parlak gümüş renginde bir metaldir. Bu metal katı halde bulunup toz haline getirilebilinmektedir. Bileşiklerinde +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7 değerliklerinden birini almaktadır. Aslında bilinen bileşiklerinde yükseltgenme basamakları -3, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7 olup, en önemli bileşiklerinde Mn^{+2} veya Mn^{+7} halindedir. +2 değerlikli mangan oksidi fazlasıyla bazik olup, zayıf asitlerde, mangan tuzlarını verecek şekilde çözünmektedir [3,5,14].

Tablo 2.1: Manganın özellikleri [15].

Sembol	Mn
Kristal Yapısı	HMK
Atom Numarası	25
Atom Ağırlığı	54,93805 g
Atom Hacmi	1,39 cm^3/mol
Yoğunk-293 K	7,43 g/cm^3
Ergime Sıcaklığı	1519 K-1246 ºC
Kaynama Sıcaklığı	2334 K -2061 ºC
Buharlaşma ısısı	266,0 KJ/Mol
Özgül Isı	0,48 J/gK
Ergime Entropisi	2,31 cal/derece
Isıl Genleşme Kat Sayısı	$21{,}7.10^{-6}\ K^{-1}$
Gurup	7B-Geçiş metali

Atomik Yarıçap	1,79 Å
Kafes Parametreleri	8,903 Å
Elektronegatiflik	1,55
Sıkıştırabilirlik	$8{,}4.10^{-7}$
Katılaşma Çekmesi	%1,7
Yerkabuğundaki Miktar	% 0,11
Deniz Suyundaki Miktar	% 2.10^{-7}
Sertlik-Mohs skalasında	5,0
Manyetik Hassasiyet-CGS	8.10^{-6}
Manyetik Alınganlık	$1{,}21.10^{-7} m^3/kg$
Standart Elektron Potansiyeli	1,134 V

Mangan demir çelik endüstrisinin vazgeçilmezlerinden biri olarak, bu sektörün gelişme dönemlerinde önemli rol oynamıştır. Genellikle iyi bir oksijen ve kükürt gidericisi olarak demir-çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Mangan, demirdeki karbon ve azot çözünürlüğünü azaltarak, çeliğin tane boyutunu küçültüp bu sayede malzemenin mukavemetini ve tokluğunu arttırmaktadır. Mangan, çeliği sertleştirmek, korozyon direncini artırmak ve korozyonu önlemek, aşınmayı azaltmak ve elektroliz işlemlerinde kullanılan elektrotların yapımında önemli bir bileşendir. Ayrıca çeşitli kimyasal bileşiklerin üretiminde de kullanılmaktadır [1,16]. Bu metalin demirdışı alaşımlara ilavesi malzemenin mukavemet ve sıcak haddeleme özelliklerinin artmasını sağlamaktadır. Alüminyum ve bakır alaşımlarında alaşım malzemesi olarak kullanılırken alüminyumun korozyon direncinin artmasına olanak sağlamaktadır [1,4,16].

2.3.1. Mangan Kararlı Fazları

Manganın dört kararlı fazı olan α, β, γ, δ belli sıcaklık aralıklarında kararlı durumda olabilmektedir. Tablo 2.2' de fazlar arası değişim sıcaklıkları tablo halinde verilmiştir. Bu kristalografik modifikasyonların dönüşüm sıcaklıkları, çeşitli araştırmacılar tarafından termal analiz, manyetik duyarlılık, hidrojen çözünürlüğü, ısı içeriği ve yoğunluk kullanılarak belirlenmiştir. Dönüşüm sıcaklıkları, özellikle alfa ve beta fazlarında, dönüşüm hızından, kullanım yöntemlerinin hassasiyetinden ve incelenen metallerin saflık derecesinden dolayı

farklılıklar gösterebilmektedir. Bu sıcaklıklar ve fazların yapı tipleri Tablo 2.2′ de verilmiştir. Tablo 2.2’ de genel olarak kabul edilen olası değerler yer almaktadır.

Tablo 2.2: Manganın kararlı fazları ve değişim sıcaklık aralıkları [15]

Fazlar	*Yapı Tipi*	*Değişim Sıcaklık Aralıkları*
α	Kompleks kübik yapı A12	0°C′den 725°C′ye kadar kararlı
β	Kompleks kübik yapı A13	725°C′den 1095°C′ye kadar kararlı
γ	Yüzey merkezli kübik yapı A1(yüksek sıcaklıkta)	1095°C′den 1134°C′ye kadar kararlı
	Yüzey merkezli tetragonal yapı (oda sıcaklığında,elektro-biriktirme)	----------
δ	Hacim merkezli kübik yapı A2	1134°C′den 1245°C′ye kadar kararlı

2.4. Mangan Cevherleri

Dünya yüzeyinde en çok bulunan ikinci geçiş metali olan mangan, yer kabuğunun yaklaşık %0,1' ini oluşturmakta ve ayrıca yer kabuğunda en bol 12.element olarak bilinmektedir. Toprakta ortalama 7–9000 ppm, atmosferde 0,01 μg/m^3 mangan bulunmaktadır. 1978 yılında yapılan tahminlere göre, okyanus tabanında 500 milyar ton mangan nodülü olduğu belirtilmiştir. 1970’ lerde mangan nodüllerini elde etmek için ekonomik olarak uygun yöntemler bulma girişimleri yapılmıştır. Mangan esas olarak pirolüsit (MnO_2), braunit ($3Mn_2O_3MnSiO_3$), psilomelan ($BaMn_9O_{18}.2H_2O$) ve daha az ölçüde rodokrosit ($MnCO_3$) olarak bulunmaktadır. Ancak manganın en önemli cevheri pirolüsit (MnO_2) olarak bilinmektedir. Başlıca mangan mineralleri Tablo 2.3’ te verilmiştir.

Tablo 2.3: Başlıca mangan mineralleri [15,17,18]

Mineralin Adı	**Kimyasal Formülü**	**% Mangan**	**Sertlik (Mohs)**	**Yoğunluk (ton/m^3)**
Pirolüsit	MnO_2	63.2	6-7	5
Ramsdellit	MnO_2	63	3	4,7
Polianit	MnO_2	20-30	6-6,5	5
Manganit	$Mn_2O_3.H_2O$	62	4	4,3
Kriptomelan	KMn_8O_{16}	45-60	5-6	4,3
Psilomelan	$BaMn_9O_{18}.2H_2O$	35-60	5-6	4,4-4,7
Hausmanit	$MnMn_2O_4$	72	4,8	4,7-5
Braunit	$3Mn_2O_3MnSiO_3$	50-60	6-6,5	4,7-4,9
Biksbit	$(Mn,Fe)_2O_3$	30-40	6	5
Jakobsit	$MnFe_2O_4$	24	6	4,8
Hollandit	$BaMn_8O_{16}$	24	6	4,5-5
Koronadit	$PbMn_8O_{16}$	24	5,2-5,6	4,5-5
Rodokrozit	$MnCO_3$	48	3,5-4,5	3,3-3,6
Rodonit	$MnSiO_3$	42	5,5-6,5	3,4-3,6

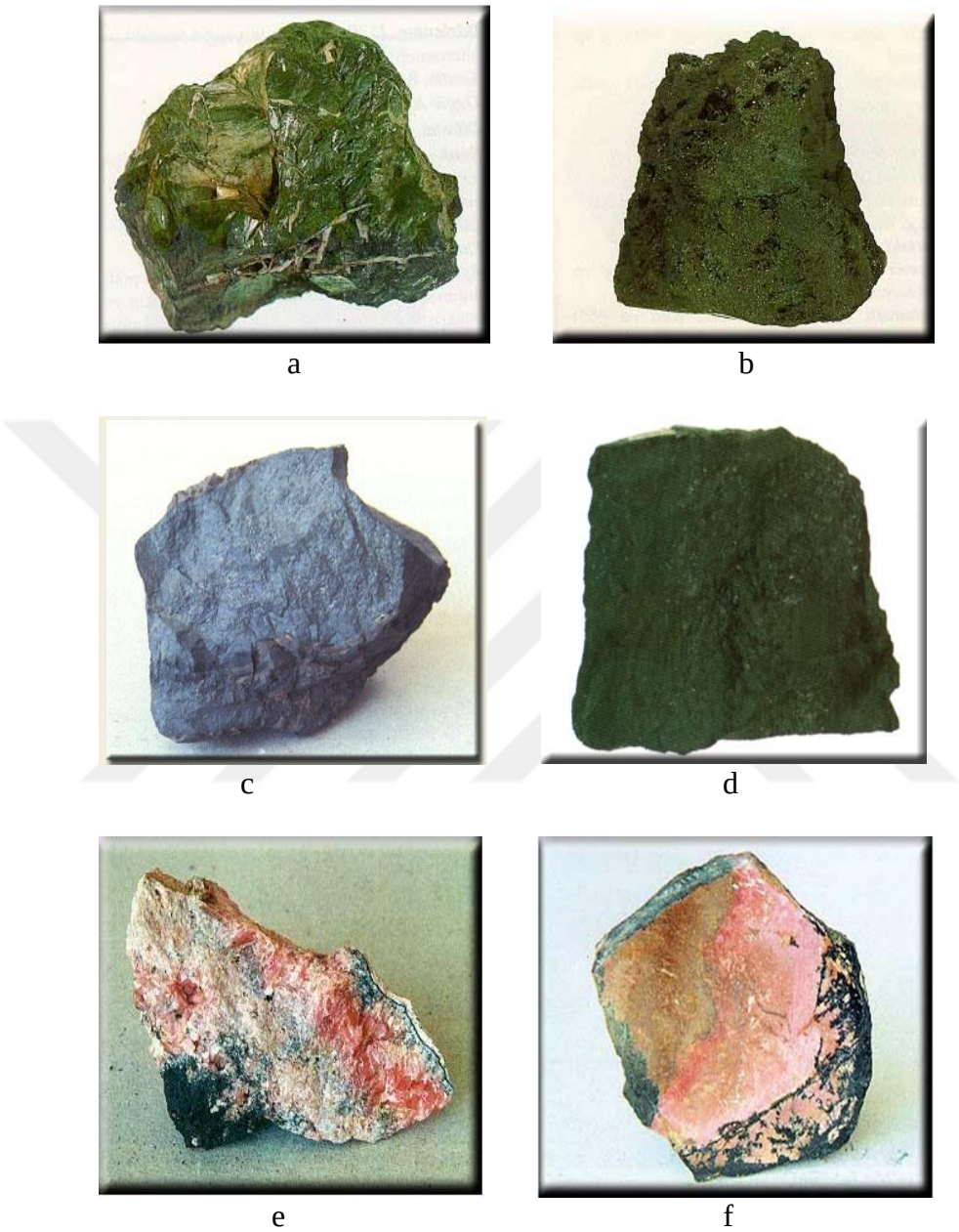
Alabandit	MnS	63	6-6,5	4-4,3

Açık gri renginde olan pirolüsit (Mn_2O) mineralinin çizgisi siyah ve sertliği 6-7 Mohs'tur. Doğada gevşek ve sert olarak bulunmaktadır. Ayrıca %2 H_2O içermektedir. Bu mineral HCl ile reaksiyona girdiğinde Cl_2 gazı açığa çıkmaktadır. Başka minerallerin değişiminden veya sedimenter olarak meydana gelmektedir. Psilomelan ($BaMn_9O_{18}.2H_2O$) minerali amorf yapıda olup rengi mavimsi siyah, çizgisi ise siyah ve siyahımsı kahverengidir. Daha çok yumrulu stalaktit ve kabuk şeklinde bulunmaktadır. Bu mineral doğada çoğunlukla pirolüsit minerali ile birlikte bulunmaktadır. Manganit ($MnO(OH)$) mineralinin rengi siyahımsı, çizgisi ise kahverengidir. Kırılgan yapıya sahiptir. Genel olarak bu mineralin yüzeyi değişerek pirolüsit oluşturmaktadır. İçeriğinde ise %62,5 mangan bulunmakta olup içeriğinden suyun giderilmesi için 200 °C sıcaklığa ısıtılması yeterlidir. Çoğu zaman doğada pirolüsite dönüşmüş halde bulunmakta, doğada saf olarak bulunmamaktadır. Braunit ($(3MnFe)_3O_3,MnSiO_3$) rengi demir siyah, çizgisi ise koyu kahverengidir. Küçük kristallidir ve doğada kalker/dolomitler ile birlikte bulunmaktadır. Tetragonal sistemde kristalleşen Polinit (MnO_2)' in rengi ise gri, çizgisi ise siyahtır. Çok ender ve ufak boyutta kristallere sahiptir. Rengi ve çizgisi kahverengi olan Hausmanit (Mn_3O_4)' in kristalleri piramit şeklinde olup doğada barit ve mangan mineralleriyle beraber bulunmaktadır. Rodokrozit ($MnCO_3$) mineralinin rengi kırmızıdır. Ayrıca asit içinde çözünebilmektedir. Jakobsit ($(Mn.\ Fe)O_4$) rengi metal siyahı, çizgisi kahverengidir. Biksbiyit ($(Mn.\ Fe)_2O_3$) Çizgisi siyahtır [6,9,15].

Mangan cevherleri içerdikleri mangan miktarına göre, manganlı demir (%5–10 Mn), demirli mangan (%10–35 Mn) ve mangan cevheri (%35' den fazla Mn) olmak üzere üç guruba ayrılırken, kullanım alanlarına göre sınıflandırıldığında metalurjik mangan cevheri (%46–48 Mn), batarya sanayi mangan cevheri (%78–85 MnO_2), kimya sanayi mangan cevheri (%74–84 MnO_2) ve diğer amaçlarda kullanılan mangan cevheri olmak üzere dört guruba ayrılmaktadır [4,5].

Dünya genelinde en çok mangan rezervelerine sahip olan ve mangan ihtiyacını karşılayan ülkeler Avustralya, Brezilya, Çin, Gabon, Hindistan ve Güney Afrika' dır. Mangan cevheri genel olarak öğütülmüş, parça halinde, konsantre edilmiş, kalsine edilmiş, sinterlenmiş veya peletlenmiş şekillerde satılmaktadır. Ayrıca mangan kullanım alanlarda farklı isimlerle, örneğin ferromangan, silikomangan, metalik mangan şeklinde tanımlanmaktadır. Yapılan araştırmalar ekonomik mangan minerallerinin genellikle oksitlerden ibaret olduğunu ve bunların pirolüsit, psilomelan ve manganit olduğunu ortaya koymuştur. Mangan cevherleri genellikle kripto-

kristalin, masif ve amorf bileşikler halinde toprağımsı görünümdedirler. Doğada çoğunlukla kahverengi-siyah renklerinde bulunurlar [17].



Şekil 2.1: Doğada bulunan bazı mangan mineralleri: (a)Pirolüsit, (b)Psilomelan, (c)Manganit, d)Braunit, e)Rodokrozit, f)Rodonit [1,18].

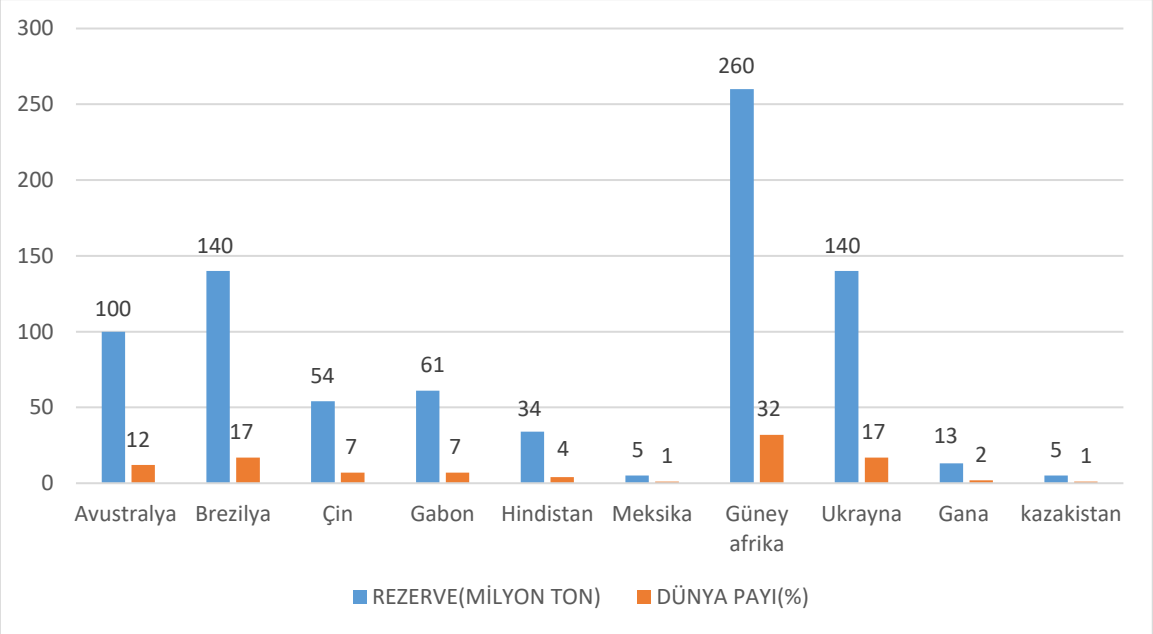
2.4.1. Dünya Genelindeki Mangan Rezerveleri

Dünyanın otuzdan fazla ülkesinde bulunan mangan, Amerikan Jeoloji Araştırmaları Kurumunun (USGS) 2020 raporuna göre; 810 milyon ton olan toplam rezervlerinin 260 milyon tonu Güney Afrika' da, 140 milyon tonu Brezilya' da, 140 milyon tonu Ukrayna' da, 100 milyon tonu Avustralya' da bulunmaktadır. Rezerve sahibi olan diğer ülkeler ise Gabon (61

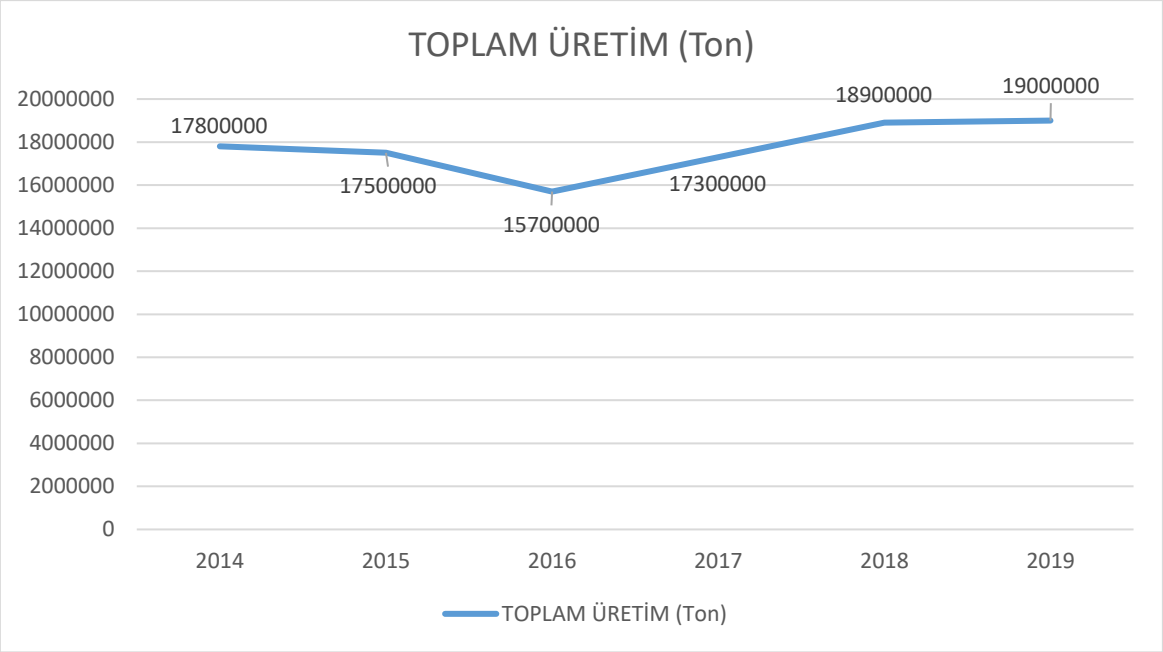
milyon ton), Çin (54 milyon ton), Hindistan (34 milyon ton), Gana (13 milyon ton), Kazakistan (5 milyon ton) ve Meksika (5 milyon ton)' dır [1].

Ayrıca, okyanus tabanlarında bulunan mangan nodülleri de çok önemli potansiyel mangan kaynaklarıdır. Yoğun olarak deniz tabalarındaki abisal düzlüklerde (4.000- 6.000 m) bulunan ve Çapları 15 cm'ye kadar ulaşabilen bu yumrular, mangan haricinde demir, nikel, bakır ve kobalt içermektedirler. Özellikle Pasifik Okyanusunun tabanında bulunan bu mangan yumruları rezervelerinin, toplam 3 trilyon tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu konuya dair birçok araştırma ve teknoloji geliştirme projesi yapılmıştır. Ancak bu yumrulardan cevher üretimi derin deniz tabanı madenciliği teknolojisinin gelişmesi gelecekte mümkün olabilecektir [1].

Şekil 2.2`de, dünya genelinde manganın ekonomik yollarla üretiminde söz sahibi olarak bilinen güçlü ülkelerin tahmin edilen rezerveleri ve yüzde dünya payı verilmiştir [1]. Türkiyede bulunan mangan rezervleri ise görünür ve muhtemel toplam 4.561.750 ton olup en önemli mangan rezervi 4 milyon ton ile Denizli Tavas bölgesinde bulunmaktadır [6].



Şekil 2.2: 2020 yılı dünya mangan rezervleri [1].



Şekil 2.3: Yıllara göre dünya genelinde mangan üretiminin değişim grafiği [1].

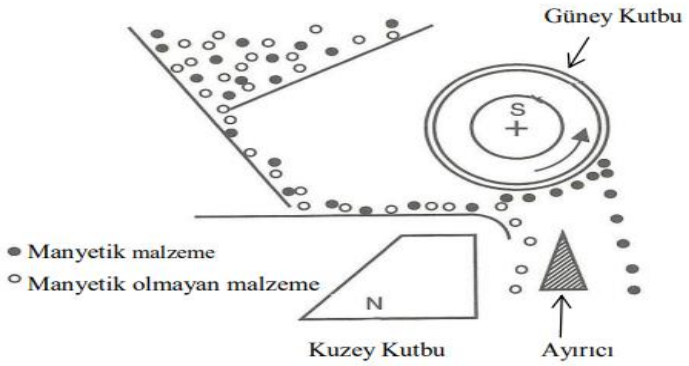
2.4.2. Mangan Cevherlerini Zenginleştirme

Mangan minerali, oksit olarak depolanmış kristalin kayaçların içerisinde oluşmaktadır. Doğada bulunan üçyüzden fazla çeşit mangan minerali bulunmaktadır, bu mineraller genellikle oksit, hidrat, dehidrat, karbonat ve silikat formda bulunmaktadır [4].

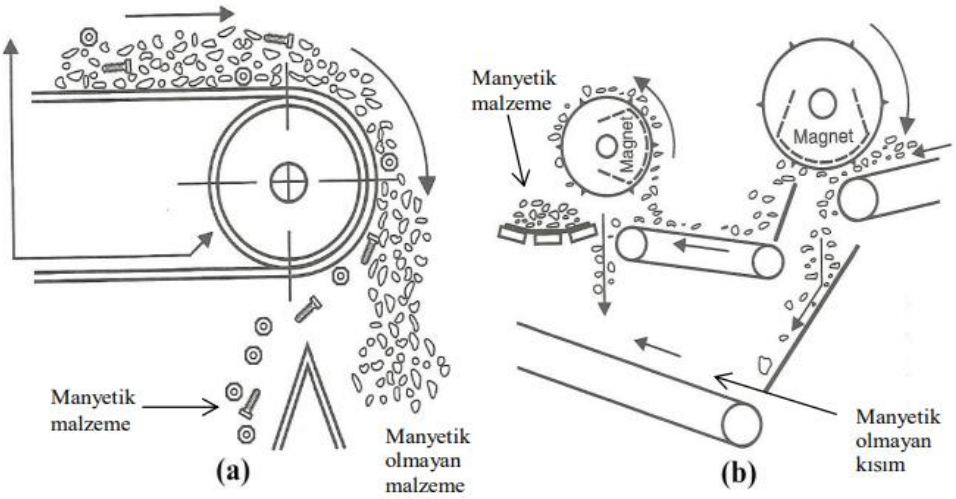
Mangan konsantrelerinde bulunan ve genellikle istenmeyen gang mineralleri (P, SiO_2, Cu, Zn, Al_2O_3, Pb, As) uzaklaştırmak için ayrıca mangan tenörünü ve Mn-Fe oranını yükseltmek amacıyla mangan cevherlerine zenginleştirme yöntemleri uygulanmaktadır. Basit zenginleştirme yöntemleri olan eleme, ufalama, klasifikasyon, akıntıda yıkama, elle ayıklama ile satılabilir konsantreler üretilebilmektedir. Ancak bu basit yöntemlerle mangan kazanma verileri %60 ile %80 arasında olmaktadır. Bu yüzden daha iyi sonuçlara ulaşabilmek için bu yöntemler, rezervin yeterli olması halinde, manyetik zenginleştirme, gravite zenginleştirme ve flotasyon yöntemleriyle desteklenmektedir [17].

Manyetik zenginleştirme yöntemi, mangan cevherinin yüksek saflıkta ve konsantre bir formda elde edilebilmesini sağlamak için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem manyetik özelliklere sahip olan mangan cevherini manyetik ayırma makineleri veya manyetik silindir cihazları kullanarak zenginleştirmektedir. Şekil 2.4' te taşıma tipli manyetik ayırıcılarda manyetik ve manyetik olmayan malzemelerin ayrılması ve Şekil 2.5' te ise manyetik makaralı ayırıcı ve manyetik

makaralı ayırıcının taşıma tipli ayırıcıya uyarlanması verilmiştir. manyetik zenginleştirme işlemi, mangan cevheri içindeki metal minerallerinin manyetik özelliklerine dayanarak tasarlanmış bir yöntemdir. Bu mineraller manyetik bir alan oluşturarak manyetik ayırma makineleri veya manyetik silindirler kullanılarak ayrıştırılabilinmektedir [15].



Şekil 2.4: Taşıma tipli manyetik ayırıclarda manyetik ve manyetik olmayan malzemelerin ayrılması [15]



Şekil 2.5: (a) Manyetik makaralı ayırıcı, (b) manyetik makaralı ayırıcının taşıma tipli ayırıcıya uyarlanması [15].

Mangan cevherleri, genellikle gravite yöntemi ile de zenginleştirilebilinmektedir. Bu yöntemde, cevher önce kırılma ve öğütme işlemine tabi tutulmaktadır. Ardından, farklı yoğunluğa sahip olan mangan mineralleri ve diğer mineralleri ayırmak için özel olarak tasarlanmış yerçekimi ayırıcıları kullanılmaktadır. Ayırıcılar genellikle cevher karışımının farklı yoğunluklarına dayanarak çalışmaktadır. Cevher karışımı, bir sıvı veya gaz ortamında

yerçekimine maruz kalarak daha yüksek yoğunluğa sahip olan mangan mineralleri, daha düşük yoğunluklu diğer minerallerden ayrışmaktadır. Gravity zenginleştirme yöntemi, mangan cevherlerinin yüksek verimle zenginleştirilmesini sağlamaktadırdır [15].

Fiziksel ayrılma yöntemlerinden biri olan flotasyon yöntemi, cevherlerde bulunan metallerin ayrılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemidir. Flotasyon işlemi, bakır, kurşun, çinko, nikel, altın ve gümüş gibi birçok metalin ayrılmasında kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu yöntem, cevherlerdeki metal miktarını arttırarak endüstriyel kullanım için daha uygun hale getirebilmektedir. Ancak, işlemin etkinliği, cevherdeki minerallerin türüne, miktarına ve özelliklerine bağlıdır. Bu sebeple, farklı minerallerin ayrılması için genellikle farklı flotasyon reaktifleri kullanılmaktadır. Flotasyon, cevherin önceden işlenmesi ve yüzeyindeki minerallerin hidrofobik hale getirilmesi prensibine dayanarak çalışmaktadır. Bu işlem, cevherin öğütülmesi ve su ile karıştırılmasıyla başlamaktadır. Sonraki işlem kademesinde, cevherdeki hedef minerallerin yüzeyindeki hidrofilik mineraller, flotasyon reaktifleri olarak bilinen kimyasal maddelerin eklenmesiyle hidrofobik m

ineraller haline getirilmektedir. İşlem sonrası elde edilen cevher karışımı, havalandırılmalı bir flotasyon tankına aktarılmaktadır. Tanktaki havalandırma, cevherdeki hidrofobik minerallerin köpük olarak yüzeye çıkmasına ve ayrılmasına neden olmaktadır. Bu köpük, hidrofobik minerallerin toplanmasına ve ayrılmasına izin vermektedir. Flotasyon işlemi, farklı mineral türlerinin farklı hidrofobik özelliklerine dayanmaktadır [15,17].

2.4.3. Mangan Bileşikleri

Doğada sıklıkla rastlanan önemli mangan bileşiklerinden biri olan mangan dioksit (MnO_2), Pil üretimi ve cam yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Mangan tetroksit (Mn_3O_4) ise bir diğer mangan oksit bileşiğidir. Pillerde, manyetik malzemelerde ve pigment olarak kullanılmaktadır. Potasyum permanganat ($KMnO_4$) güçlü bir oksitleyici ajan olup özellikle atıksu arıtma, tekstil ve kağıt sanayi, metal işleme ve kimya endüstrileri gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Manganez sülfat ($MnSO_4$) ise hayvan yemi, gübre ve bazı ilaçların üretimi ve elektroliz işlemlerinde kullanılan elektrolitlerin yapımında kullanılmaktadır. Metalürjide mangan eldesinde mangan karbonil ($Mn_2(CO)_{10}$) sıklıkla kullanılan bir bileşiktir. Manganez fosfat ($Mn_3(PO_4)_2$) boya, porselen ve seramik üretiminde pigment olarak kullanılmaktadır. Endüstride birçok alanda kullanılan bir diğer mangan bileşiği

mangan klorür ($MnCl_2$)' dür. Örneğin, mangan klorür, mangan eldesi, katalizörlerin üretimi, boya üretimi ve kimyasal ara madde olarak kullanılmaktadır [15,19].

2.5. Metal Oksitlerin İndirgenmesi

Metal oksitten hareketle metalik malzeme üretimi için gaz, sıvı ve katı fazdan başlayan farklı hazırlama metotları bulunmaktadır. Metal oksitlerin metale indirgenmesinde gaz reaktan olarak genellikle hidrojen gazı (H_2) kullanılmaktadır. Metal oksit (MeO) hidrojenle reaksiyona girerek metalik metal (Me) elde edilmektedir (Denklem 2.1) [20].

$$MeO+H_2 \rightarrow Me + H_2O \quad (2.1)$$

Metal oksitlerin indirgenmesi, metalotermik redüksiyon ve karbotermik redüksiyon olmak üzere iki ayrı grupta incelenebilmektedir. Metalotermik indirgenme; metal oksitlerin, oksijene afinitesi daha fazla olan başka bir metal kullanılarak indirgenmesi gerçekleşen işlemdir. Ellingham diyagramınada kendisine göre daha aşağıda yer alan bir metal tarafından daha üstteki metal oksit indirgenebilir. Karbotermik İndirgenme; metaloksitlerin karbon (C) ve karbon türevleriyle indirgenmesidir. Oluşan reaksiyonları kendi arasında direkt redüksiyon ve indirekt redüksiyon olarak iki ayrı grupta incelemek mümkündür. Direkt İndirgenme; metal oksitlerin doğrudan karbon (C) ile indirgenmeleri durumunda oluşan reaksiyonlardır. Genel reaksiyon eşitliği Denklem 2.2' de verilmiştir.

$$MeO + C \rightarrow Me + CO \quad (2.2)$$

İndirekt indirgenme; metaloksitlerin karbonun (C) gazlaşmasıyla ortaya çıkan karbonmonoksit (CO) ile indirgenmesi durumunda oluşan reaksiyonlardır. Denklem 2.3' te genel reaksiyon eşitliği verilmektedir [21].

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2 \quad (2.3)$$

Kararlı metal oksitlerin karbotermal indirgenmesi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Yüksek karbon aktivitesine sahip metan gaz kullanılarak veya azaltılmış CO kısmi basıncı altında düşük sıcaklık indirgenmesi gerçekleştirilebilir. Standart koşullar altında metan, termodinamik olarak 823 K' nin üzerinde dengesizdir ve katı karbon ve hidrojene ayrışır [22]. CH_4' ın parçalanması sonucu katı C oluşmakta ve H_2 gazı açığa çıkmaktadır. Ancak, parçalanma sırasında karmaşık seri reaksiyonlar neticesinde kademeli olarak hidrojence

fakirleşen ara hidrokarbonların oluştuğuna inanılmaktadır [23,24]. Bu kademeler Denklem 2.4-2.9' da verilmiştir. Burada a, c ve g sırasıyla adsorbe, kristal ve gaz fazını ifade etmektedir.

$$(CH_4)_g \rightarrow (CH_3)_a + (H)_a \quad (2.4)$$

$$(CH_3)_a \rightarrow (CH_2)_a + (H)_a \quad (2.5)$$

$$(CH_2)_a \rightarrow (CH)_a + (H)_a \quad (2.6)$$

$$(CH)_a \rightarrow (C)_a + (H)_a \quad (2.7)$$

$$n(C)_a \rightarrow n(C)_c \quad (2.8)$$

$$2(H)_a \rightarrow (H_2)_g \quad (2.9)$$

Günümüzde, birden fazla oksijen içeren metal oksitler için (metal trioksit (MeO_3)) çeşitli termokimyasal reaksiyonlar önerilmiştir ve bu reaksiyonlarda metal oksidin okside ve indirgenmiş formları arasında bir geçiş vardır. Birinci adımda reaksiyon, metal oksitin termal olarak indirgendiği, yani metal oksidin daha düşük bir değerlik durumuna dönüştürüldüğü, yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Daha sonra, bu indirgenmiş metal oksit, indirgeyici reaktanlarla reaksiyona girerek metalik forma dönüşmektedir. Metal trioksit ve H_2 gazı için örnek reaksiyonlar Denklem 2.10 ve Denklem 2.11' de verilmiştir [23,24].

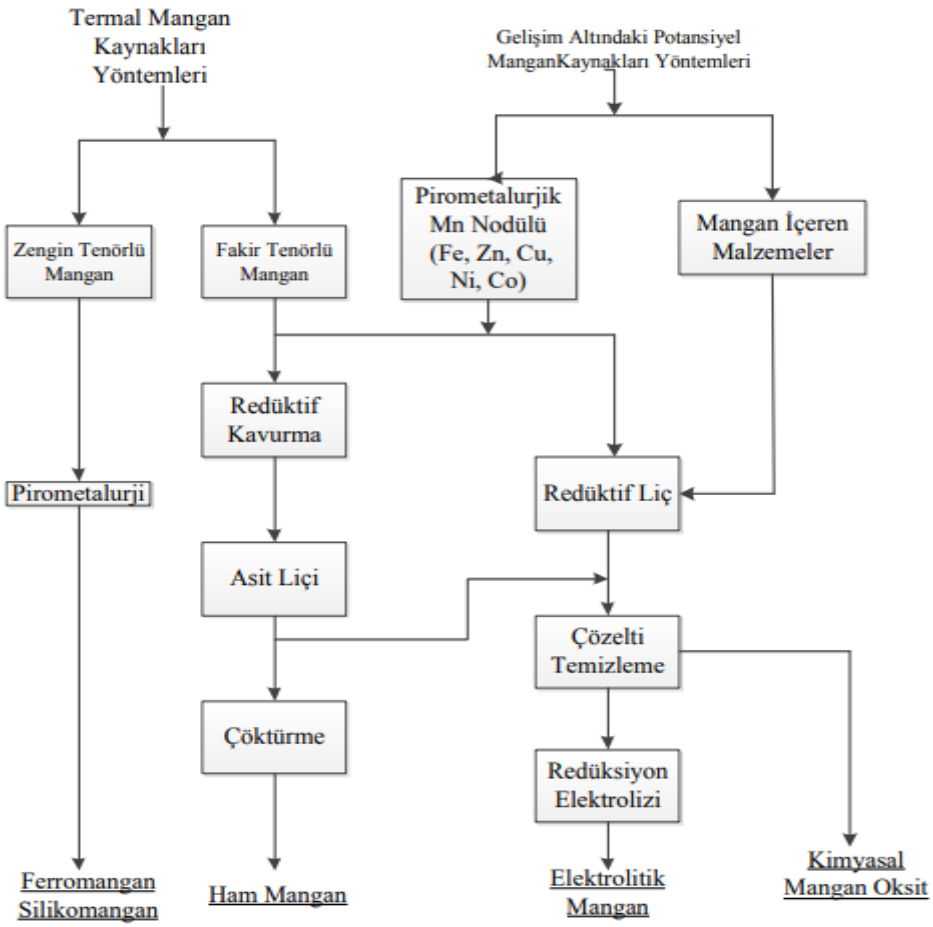
$$MeO_3 + H_2 \rightarrow MeO_2 + H_2O \quad (2.10)$$

$$MeO_2 + 2H_2 \rightarrow Me + 2H_2O \quad (2.11)$$

2.6. Metalik Ve Alaşımlı Mangan Üretimi

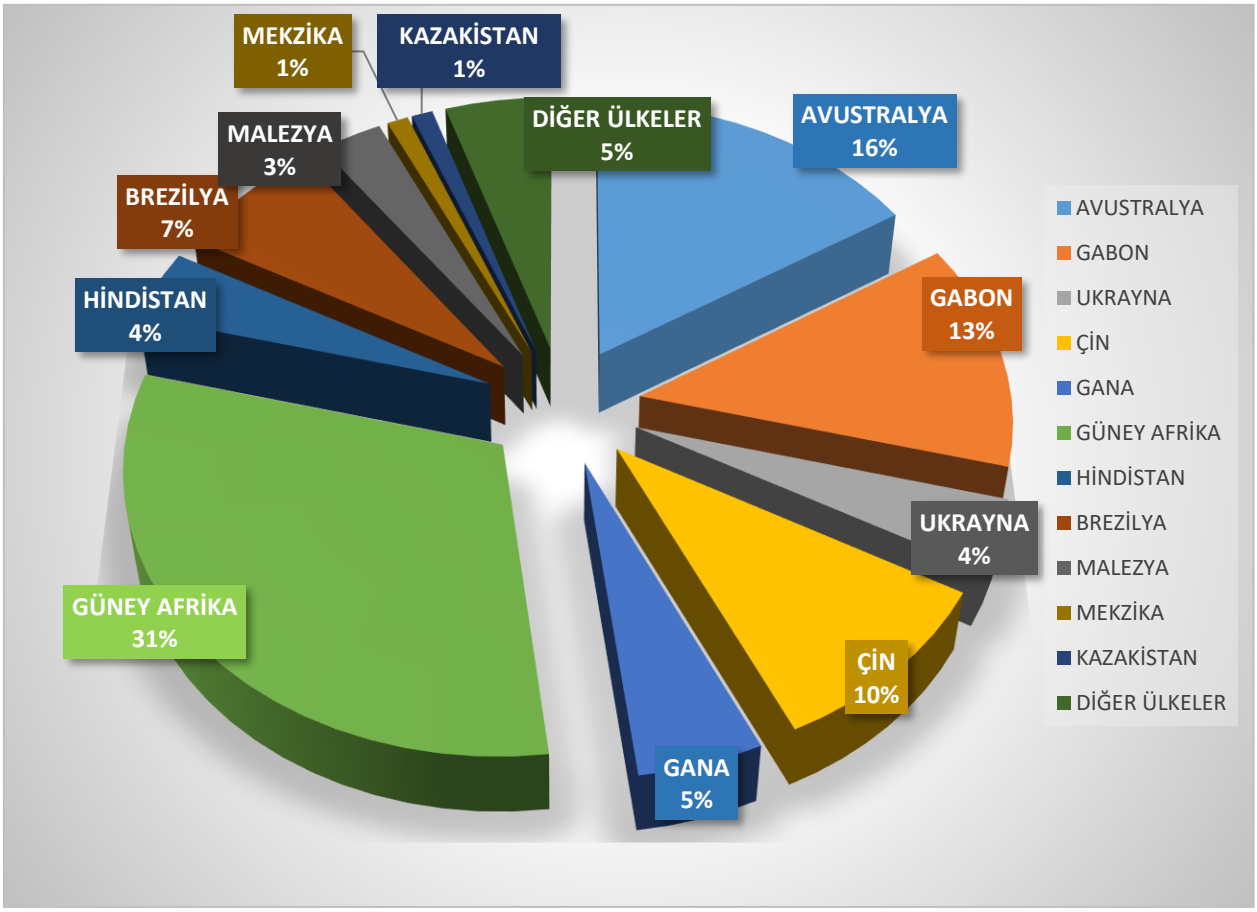
Mangan tenörlerinin temel ve potansiyel içeriklerine göre farklı şekillerde mangan üretimi gerçekleşmektedir. Bu yöntemler pirometalurji, redükleyeci kavurma ve redükleyeci liç yöntemleri olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Zengin cevherlerde (%40 ve üzeri mangan içeren cevherler) pirometalurjik yöntemler, fakir cevherlerde (%40 ve altında mangan içeren cevherler), polimetalik mangan nödülerinde ve mangan içeren malzemelerde redükleyici kavurma ve redükleyici liç yöntemleri kullanılmaktadır. Pirometalurjik işlemlerin sonucunda ferromangan veya ferrosilikamangan, redükleyici kavurma ve redükleyici liç işleminden sonra ise elektrolitik mangan dioksit elde edilmektedir. Ayrıca Mangan dioksitin kalsiyum,

magnezyum veya alkali metaller (sodyum, potasyum, lityum) ile indirgenmesi sonucunda saf mangan elde edilmektedir. Mangan oksit, periyodik tablonun 2A grubunda yer alan toprak alkali metallerin hibritleri (Berilyum, Magnezyum, Kalsiyum, Stronsiyum, Baryum, Radyum) ile indirgendiğinde %99,999 oranında metalik mangan üretimi mümkün hale gelmektedir. Genel olarak metalik mangan, oksitli cevherlerde sodiyum, magnezyum ve alüminyum ile indirgenirken, sülfürlü cevher ise elektroliz yöntemiyle indirgenme işlemi yapılmaktadır [15]. Şekil 2.6' te Temel ve potansiyel mangan kaynaklarından çeşitli yöntemler ile farklı son ürünlerin üretimini gösteren akım şeması verilmiştir. Mangan üretimi oldukça zorlu ve karmaşık bir süreç içermekle birlikte birçok adımda gerçekleşmektedir. Ancak, bu süreçler, dünya genelinde manganın yaygın olarak kullanılmasını ve birçok endüstriyel işlem için önemli bir malzeme ihtiyacını sağlamaktadır.



Şekil 2.6: Temel ve potansiyel mangan kaynaklarından çeşitli yöntemler ile farklı son ürünlerin üretimini gösteren akım şeması [15].

Günümüzde zengin mangan kaynaklarının gittikçe azalması nedeniyle, Çin gibi mangan üretimi oldukça yüksek olan ülkelerde, firmalar düşük tenörlü cevherlere yönelmişlerdir. Ancak manganın fakir cevherleri, 230' dan fazla elektrolitik mangan üretimi yapan firmaya sahip olan Çin ve bu sektörde ileride olan ülkelerde büyük problemlere yol açmıştır. Bu sorunların arasında yüksek oranda gang minerali içermeleri ve buna bağlı olarak kullanılan kimyasallarda da gözle görülür artışların ve yüksek taşıma maliyetlerinin bulunmasıdır. Bu yüzden fakir cevherlerden mangan üretimi ekonomik bir yarar sağlamamaktadır [15]. Şekil 2.7' de 2017 yılı dünya mangan üretim payları verilmiştir.



Şekil 2.7: 2017 yılı dünya mangan üretim payları [1,4].

2.6. Mangan ve Alaşımlarının Kullanım Alanları

Metalurji ve kimya sanayinde ayrıca batarya endüstrisinde kullanılan dünya genelinde yıllık tüketim miktarı 25 milyon tona ulaşan mangan cevherinin %95′ i parça mangan cevheri

(ferromangan ve silikomangan) halinde demir-çelik sanayinde ve %5′ i kadar ise kimya sanyinde kullanılmaktadır [4].

Mangan cevherlerinden elde edilen metalik mangan ise demir gibi yüksek erime noktasına sahip olduğu ve çelikteki oksijen ve kükürdü gidermek için çelik üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, Hadfield çeliğinde manganın oranı %13-14' lere ulaşmaktadır [6]. Mangan çeliğe dövülme, süneklik, tokluk, aşınma, dayanıklılık, rijitlik ve sıcak haddeleme özellikleri, yüksek çekme mukavemeti ve uzama kabiliyeti kazandırmaktadır [25].

Ayrıca bu metal tıpta kullanılan bir çok kimyasalın üretiminde ve bunlara ek olarak gübre üretiminde bitkilerin büyümesi için gerekli bir besin maddesi olarak kullanılmaktadır. Mangan birçok üretim alanında örneğin, demir yolu rayları, cam endüstrisi (renklendirici bir ajan olarak), elektronik parça (transistörlerde ve diğer elektronik cihazlarda yarı iletken olarak) üretiminde, çelik üretiminde (sertliği ve dayanımı arttırmak amacıyla), silah sanayide, otomobil sektöründe (jant üretiminde), inşaat faaliyetlerinde (köprü ve binalarda özel yapı malzemesi olarak), türbin üretiminde (bakıra mangan ilavesi ile elde edilen alaşımlar), pil üretiminde (alkali pillerde, çinko-karbon pillerde, lityum-iyon pillerde ve pil elektrotlarında), hava temizleyicilerinde (potasyum permanganat), organik kimyada (temizleyici olarak), tekstil ve boya sanayinde (yangına dayanıklı boya yapımında), atıksu artıma tesislerinde (şehir sularının temizlenmesinde ve dezenfektan olarak) olarak yer almaktadır [15].

3. YÖNTEM

Bu tez çalışmasında manganın oksitlerinden biri olan pirolüsitin (MnO_2), etanol (C_2H_5OH) ile indirgenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel ve karakterizasyon çalışmlarında kullanılan malzeme ve yöntemler verilmiştir.

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Hammaddeler

Bu deneysel çalışmada kullanılan mangan dioksit (MnO_2) tozu (≥%99) sigma-aldrich firmasından temin dilmiştir. Mangan dioksidin indirgenmesinde karbon kaynağı olarak deneysel çalışmalarda teknik safiyette etanol (C_2H_5OH) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek safiyette Ar (%99,999) gazı, Seral Gazı A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir.

3.2. Termodinamik Analiz

Termodinamik analiz, malzeme sentez prosesinin termokimyasını anlamak ve istenilen fazları veren deneysel parametreleri ön görmek için yararlıdır [26]. Deneysel çalışmalara başlamadan önce gerçekleştirilecek olan bu aşamada deneysel parametreler (sıcaklık, süre, mol miktarı v.b.) belirlenmiştir. Bunun için, Gibbs serbest enerji minimizasyonu yöntemi kullanılmıştır [27]. Bu yöntemle verilen girdi bileşimi, sıcaklık ve basınç değerleri için malzeme sisteminin dengeye eriştiği (enerjinin minimum olduğu) durumda gaz ve yoğun faz bileşenlerinin miktarları (mol, kısmi basınç) hesaplanmıştır. Termodinamik analiz için ilgili sıcaklıklarda öngörülen bileşenlere ait Standart Gibbs oluşum serbest enerji verileri yayınlanmış tablolardan temin edilmiştir [28,29]. Analiz öncesi termodinamik verileri içeren input dosyaları hazırlanmıştır. Mn-O-C-H-Ar sisteminde termodinamik analizler sabit basınç (P=1 atm) altında değişik sıcaklıklarda (800 K-1500 K sıcaklık aralığında) yapılmıştır. Hesaplar SOLGASMİX modifiye Eriksson bilgisayar programıyla gerçekleştirilmiştir. Bilgisayar destekli termodinamik analiz yazılım programı araştırmacılarda mevcut olan bir program olduğundan programın temini için proje bütçesinden ayrıca bir kalem ayrılmamıştır. SOLGASMIX bilgisayar yazılımı kompleks kimyasal sistemler için denge durumundaki bileşenlerin termodinamik açıdan ilişkilerini ortaya koyan yararlı bir programdır. Program, gaz fazı ve yoğun faz (değişmeyen veya değişken stokiyometri içeren yoğun fazlar dahil) içeren sistemlerdeki termodinamik dengeyi hesaplayabilmektedir. Programda bu hesaplamalar için, sabit toplam gaz hacmi veya sabit toplam basınç varsayılabilme opsiyonu mevcuttur. Yoğun olmayan fazlar ve idealliğin

varsayıldığı çözeltiler için aktivite, ideal olmayan sistemler için ise aktivite katsayısı hesaplamalar sonucunda belirlenebilir. Kimyasal denge hesaplamaları, minimum serbest enerjiyi içeren belirli kısıtlamalar (mevcut olan her bir elementin kütlelerinin korunması ve sabit basınç veya hacim) dahilinde sistem kompozisyonunu bulmayı amaçlamaktadır. Programda bir sistemin toplam Gibbs serbest enerjisi şu şekilde (Denklem 3. 1) ifade edilebilir:

$$G_T = \sum_i n_i + (G_i^0 + RTlna_i) \tag{3.1}$$

Burada, G_T= Toplam Gibbs serbest enerji; n_i= i bileşenin mol miktarı, G^0_i = i bileşenin Standart Gibbs serbest enerjisi, R= ideal gaz sabiti, T= mutlak sıcaklık, a_i= i bileşenin aktivitesini ifade etmektedir. Toplam serbest enerji ideal şartlar altında G_T/ RT şeklinde Denklem 3.2' de verilen eşitlik ile ifade edilmektedir [30].

$$\frac{G_T}{RT} = \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi}\left[\left(G^0/_{RT}\right)_{pi} + lnP + ln\left(n_{pi}/_{N_p}\right)\right]_{\cdot p=1} + \sum_{p=2}^{a+1}\sum_{i=1}^{m_p} n_{pi}\left[\left(G^0/_{RT}\right)_{pi} + ln\left(n_{pi}/_{N_p}\right)\right] + \sum_{p=q+2}^{q+s+1}\sum_{i=1}^{m_p} n_{pi}\left[\left(G^0/_{RT}\right)_{pi}\right] \tag{3.2}$$

Burada m_p = p fazındaki bileşen sayısı, P = toplam basınç, N_P= P fazının mol miktarını ifade etmektedir. Fazlar ardışık olarak gaz halindeki faz için p = 1' den, yoğun faz çözeltileri için p = 2' den p = (q + 1) 'ye, son değişmeyen yoğun faz için p = (q + s + 1)' e kadar numaralandırılır. Değişken P ve sabit toplam gaz hacmi (v) hesaplamalarında, P Denklem 3.3' te verilen eşitlikle elde edilmektedir [30].

$$P = \frac{N_1 RT}{V} \tag{3.3}$$

Tüm unsurların kütlelerinin korunmasının gerektiği sınırlamasıyla, Denklem 3.4' te verilen ikincil ilişki tarafından sağlanır.

$$\sum_{p=1}^{q+s+1}\sum_{i=1}^{m_p} A_{pij}\, n_{pi} \approx b_j \tag{3.4}$$

Burada A_{pij} = P fazındaki i bileşenin j elementi üzerindeki katsayı, b_j = j elementinin g atomudur. Minimum toplam Gibbs serbest enerjisi, Lagrange'in çarpanları yöntemi ve Taylor açılımı isteğe bağlı bir nokta (her bir bileşenin molü) (Taylor'un ikinci ve daha yüksek dereceli türevleri içeren terimleri ihmal ederek) kullanarak yukarıdaki denklem kümesini çözerek hesaplanır. Aktivite katsayısı, γ_{pi} Denklem 3.5' te verilen eşitlikle ideallikten sapmaları dahil etmek amacıyla hesaplamalara dahil edilebilir [30].

$$a_{pi} = \gamma_{pi} \left({}^{n_{Pi}}/_{N_P} \right) \quad (3.5)$$

MnO_2-C_2H_5OH sistemleri için 37 gaz faz (Ar, C, CH, CHO, CH_2, CH_2O, CH_3, CH_4, CO, CO_2, C_2, C_2H, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_4O, C_3, C_3O_2, C_4, C_5, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_6, C_4H_{10}, C_6H_6, C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{14}, H_1, H_2, H_1O_1, H_1O_2, H_2O_1, O_1, O_2, O_3, H_2O_2, Mn) ve 5 katı faz (C, Mn, Mn_3O_4, MnO, Mn_7C_3) dikkate alınmıştır. Termodinamik analizde sıcaklık aralığı olarak 1500 K-1800 K ile sistem basınç değeri 1 atm olarak seçilmiş ve sistemin dengeye eriştiği (enerjinin minimum olduğu) durumda gaz ve yoğun faz bileşenlerinin miktarları (mol, kısmi basınç) SOLGASMİX modifiye Eriksson bilgisayar programıyla hesaplanmıştır.

3.3. Deney Düzeneği

Mangan oksidin indirgenmesinde Şekil 3.1' de verilen deney düzeneği kullanılacaktır. Deney düzeneği, taşıyıcı gaz silindir (Ar), tek ısıtma zonlu yüksek derece sıcaklık bölgesine sahip programlanabilir maksimum 1973 K sıcaklığa çıkabilen yatay tüp fırın (Sheio marka) ve bilyalı gaz akış ölçerinden (Dwyer marka) oluşmaktadır. İndirgeyeci kaynak olarak sıvı etanol (C_2H_5OH) kullanılmıştır. Etanol yüksek safiyetteki argon gazı (%99.999) ile reaksiyon bölgesine taşınmıştır. Metal oksidin indirgenmesi yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinden (800 K-1500 K) yatay tüp fırında sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Argon gazı, 42,5 cm^3/dak akış debisinde ısıl çevrim kademelerinde inert gaz atmosferi oluşturmak için kullanılmıştır. Ayrıca argon gazı deneysel çalışma öncesi fırın içerisindeki havayı süpürmede önemli bir rol oynamıştır. Deneysel çalışmalarda ortalama etanol kısmi basıncı 0,0614 atm' dir. Etanol (C_2H_5OH) gaz akış hızı (F_{etanol}), Denklem 3.6' ya göre hesaplanmıştır:

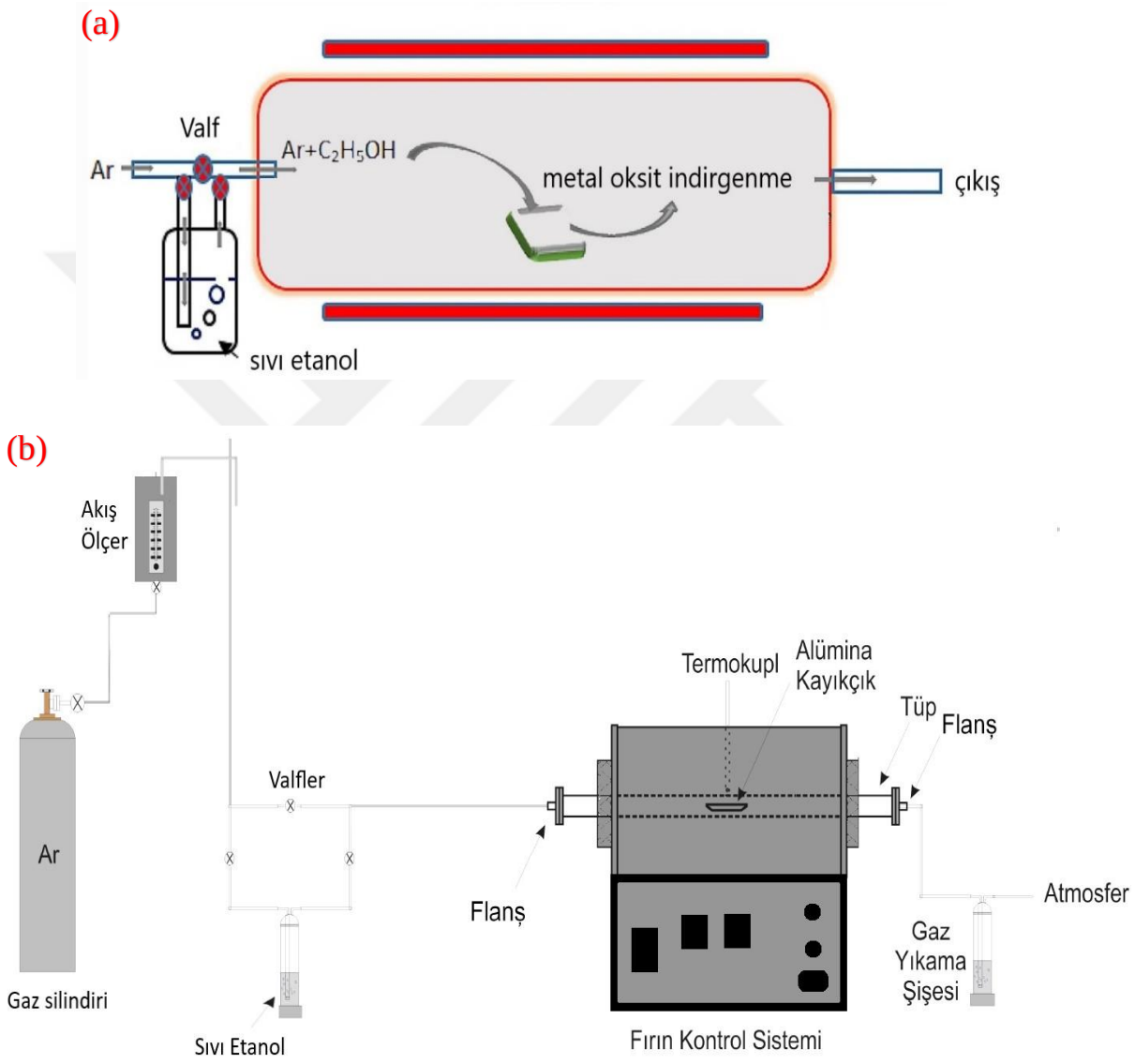
$$F_{etanol} = F_{Ar}\, P_e / (P_t - P_e) \quad (3.6)$$

F_{etanol} =2,7802 cm^3/dak

Burada F_{Ar}, Ar gazının akış hızını, P_e, 294 K' deki etanol buharının buhar basıncını (0.0614 atm) ve P_t ise toplam basıncı (1 atm) temsil etmektedir [31].

Deneyler 10 K/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada ısıtma hızı, bekleme süresi gibi parametreler sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla programlanmıştır. Deneysel çalışmalarda 42 mm çapa ve 80 cm uzunluğa sahip alümina tüp kullanılmıştır. Deney öncesi metal oksit tozları 13,90 mm x 8,53 mm x 80,68 mm boyutlarındaki alümina kayıkçıklar

içerisinde fırının sıcak bölgesinde konumlandırılmıştır. Deney düzeneğinde çıkış gazı, gaz yıkama şişesi vasıtasıyla kontrollü olarak dış ortama verilmiştir. Her deney öncesinde etanolün bulunduğu ortam sıcaklığı ölçülerek etanol kısmi basınç hesaplanmıştır. Ayrıca sentez çalışmalarına başlamadan önce yatay tüp fırının mesafeye bağlı olarak sıcaklık profili de çıkarılmıştır [31].



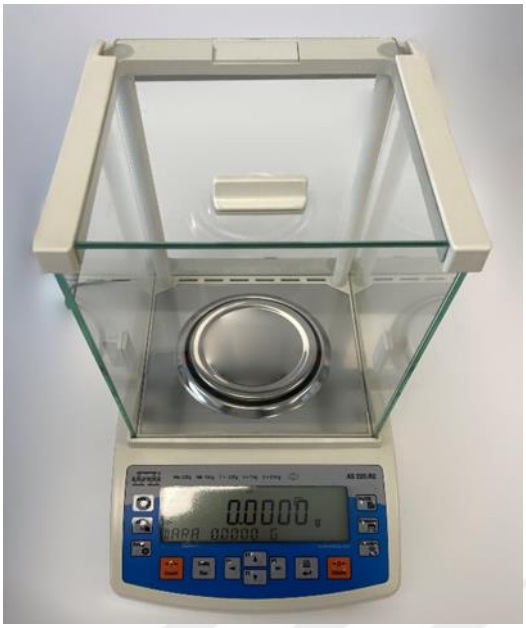
Şekil 3.1: (a) Deney düzeneği, (b) reaktörün şematik gösterimi.



Şekil 3.2: SHIEO marka Tube-1700 model yüksek sıcaklık yatay tüp fırını.

3.4. Ağırlık Değişimlerinin Tespiti

Deneylerde numunelerin deney öncesi ve sonrası ağırlık ölçümleri Şekil 3.3' teki Radwag marka AS 220.R2 model 0,0001 g hassasiyete sahip hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Deney öncesi başlangıç numunesinin ağırlık verisi ve deney sonrası oluşan katı reaksiyon ürünün ağırlık ölçüm verileri ağırlık yüzdesi (m / m_o) x100 ile indirgenme dönüşüm yüzdeleri hesaplanacaktır. Burada m, ürünün ağırlığı ve m_o ise başlangıç malzemesi (metal oksit) ağırlığıdır. Ağırlık ölçümleri, reaksiyonların ilerleme derecesini takip etmek için kullanılmıştır. Örneğin $MnO_2 \rightarrow MnO$ dönüşümünde reaksiyonun tamamlandığı teorik değer %81,59, $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ dönüşümünde reaksiyonun tamamlandığı teorik değer %87,73' dür. Bu değere ulaşıldığında dönüşüm tamamlandığı anlaşılmaktadır. Dönüşümün tamamlandığına dair kesin bilgi ise ancak elde edilen ürünlerin X ışınları difraksiyon analizi (XRD) karakterizasyon sonuçları verebilmektedir.



Şekil 3.3: Numune ve ürün ölçümlerinin yapıldığı ≤ 200gr hassas tartı.

3.5. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kodlama Sistemi

Deneysel çalışmada elde edilen numunelerin kolay tanımlanması için kodlama sistemi kullanılmıştır. Kodlama sisteminde ilk terim sıcaklığı, ikinci terim ise bekleme süresini ifade etmektedir. Örneğin 800 K'de 5 dakikada izotermal bekleme süresinde elde edilen numunenin kodu 800K/5dak şeklinde gösterilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan kodlama sistemi Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1: Deneysel çalışmada kullanılan kodlama sistemi.

Kod	Sıcaklık (K)	Reaksiyon Süresi (dak)	Kod	Sıcaklık (K)	Reaksiyon Süresi (dak)
800K/0dak	800	0	900K/0dak	900	0
800K/1dak		1	900K/1dak		1
800K/3dak		3	900K/2dak		2
800K/10dak		10	900K/5dak		5
800K/20dak		20	900K/10dak		10
800K/30dak		30	900K/15dak		15
800K/40dak		40			
1000K/0dak	1000	0	1100K/0dak	1100	0
1000K/1dak		1	1100K/1dak		1
1000K/2dak		2	1100K/3dak		3
1000K/3dak		3	1100K/5dak		5
1000K/5dak		5	1100K/10dak		10
1000K/10dak		10	1100K/15dak		15
1000K/15dak		15			

1200K/0dak	1200	0	1300K/0dak	1300	0
1200K/1dak		1	1300K/1dak		1
1200K/2dak		2	1300K/2dak		2
1200K/5dak		5	1300K/5dak		5
1200K/10dak		10	1300K/10dak		10
1200K/15dak		15	1300K/15dak		15
1200K/30dak		30			

1400K/0dak	1400	0	1450K/0dak	1450	0
1400K/1dak		1	1450K/1dak		1
1400K/2dak		2	1450K/2dak		2
1400K/5dak		5	1450K/5dak		5
1400K/10dak		10	1450K/10dak		10
1400K/15dak		15	1450K/15dak		15
1500K/0dak	1500	0			
1500K/1dak		1			
1500K/2dak		2			
1500K/5dak		5			
1500K/15dak		15			
1500K/25dak		25			

3.6. Hammadde ve Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları

3.6.1. X Işınları Difraksiyon (XRD) Analizi

Deneysel çalışmalarda başlangıç oksit tozu olarak kullanılan mangan oksit tozu ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin içerdiği fazları (ara mangan oksit ürünleri) tespit etmek ve dönüşümün tamamlandığını teyit etmek için Cu radyasyon tüpüyle ($\lambda_{K\alpha}$ = 0,15418 nm) donatılmış Panalytical marka X'Pert^3 Powder model X-ışını difraktometresi kullanılmıştır.

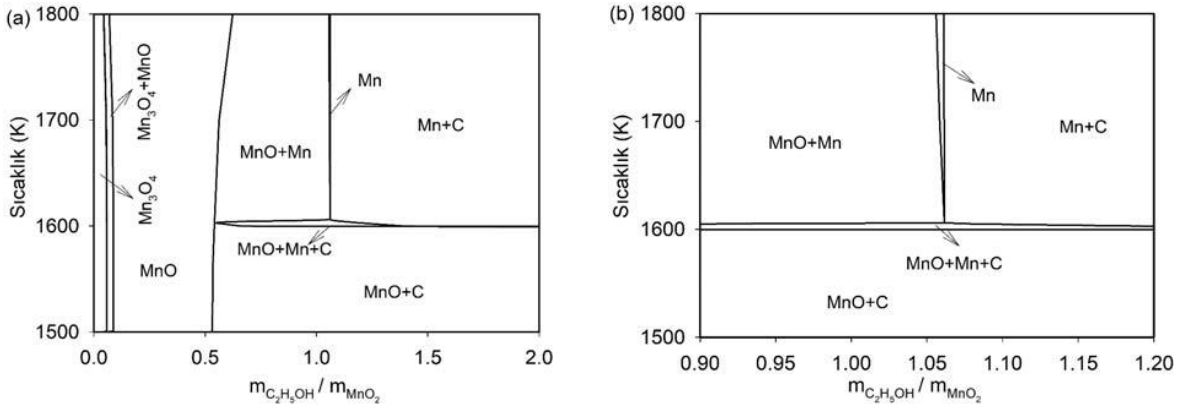
3.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

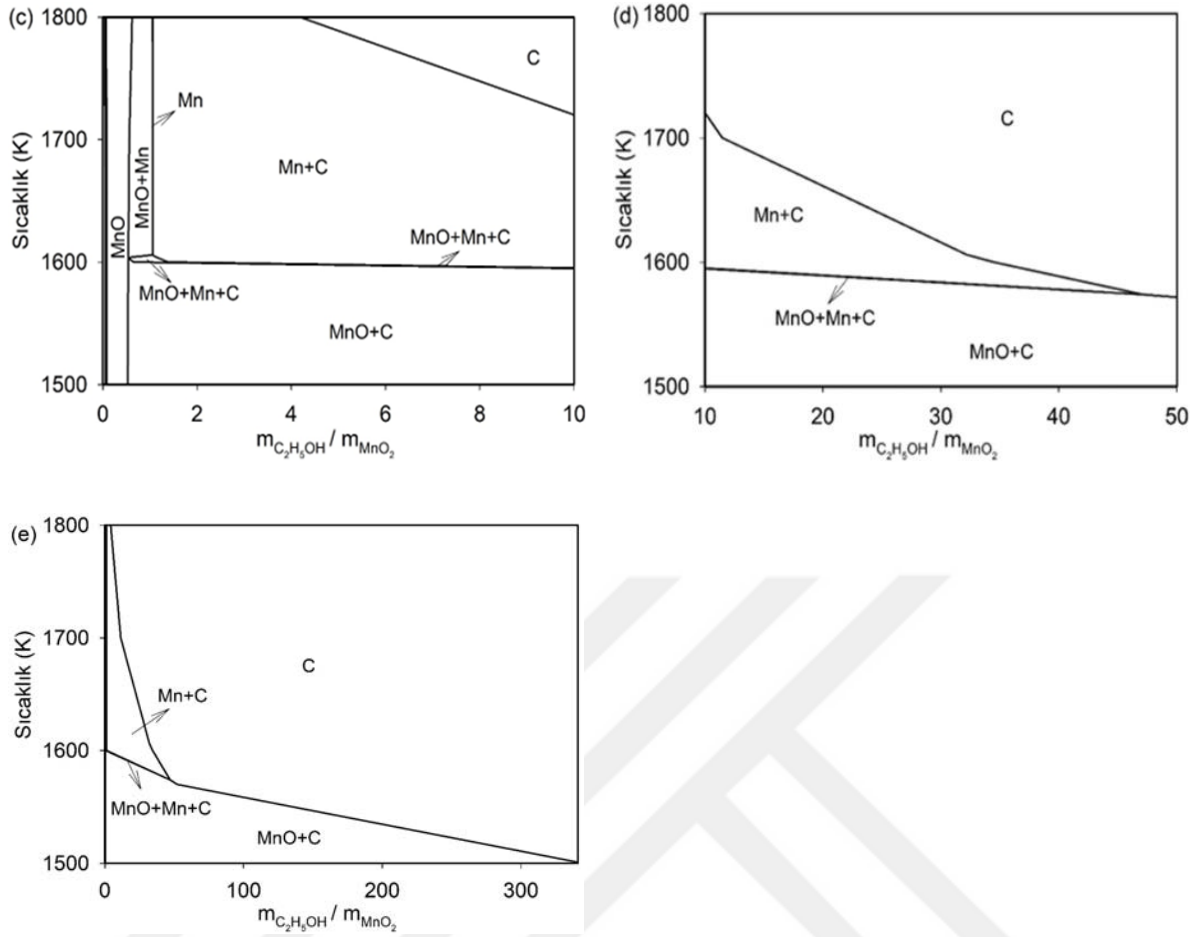
Başlangıç oksit tozu ile deneysel çalışmalardan elde edilen ürünlerin morfolojik karakterizasyonu FEİ marka Quanta FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Termodinamik analiz çalışması

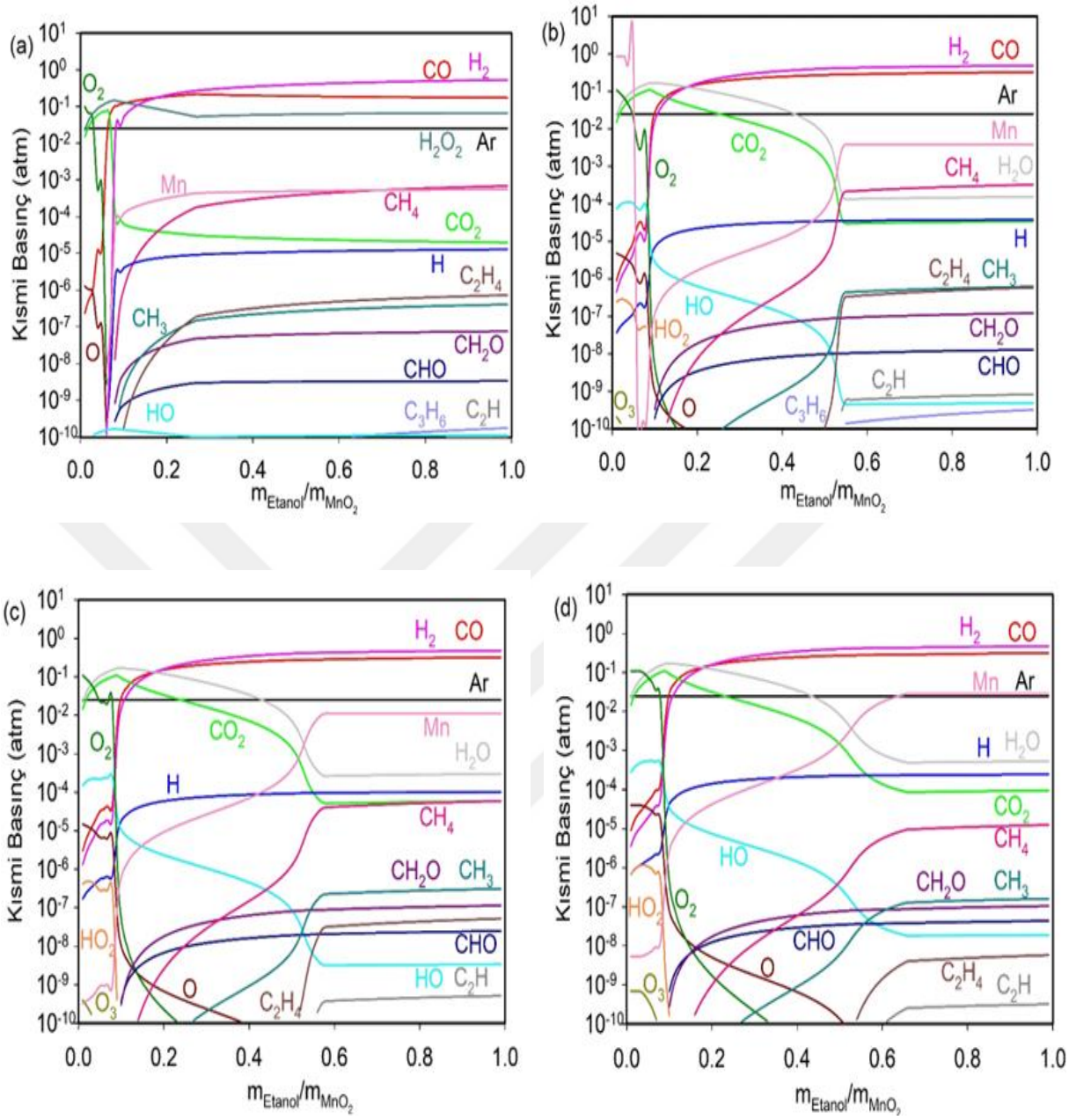
Bölüm 3.2.' de metodik yaklaşımı verilmiş olan termodinamik analiz çalışmalarından elde edilen grafikler Şekil 4.1.(a-e)' de verilmiştir. Şekil 4.1.(a-e), MnO_2-Etanol sistemi için 1500 K-1800 K sıcaklık aralığında elde edilen katı faz alan grafikleri göstermektedir. Katı faz grafiklerinde bazı katı faz alanları çok dar m_{MnO2}/m_{C2H6O} aralığında oluştuğundan ve katı faz alanlarının sınırları grafiksel açıdan daha net ortaya konulması amacıyla bu grafikler birden fazla grafikle ifade edilmiştir. Katı faz grafiklerden görüldüğü üzere 1500 K-1800 K sıcaklık aralığında artan etanol miktarına bağlı olarak (m_{MnO2}/m_{C2H6O} oranı 0,53' a kadar) sırasıyla $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_3O_4+MnO \rightarrow MnO$ katı faz dönüşümleri gerçekleşmektedir. Ancak artan etanol miktarlarında ise 1500 K-1595 K' de MnO→MnO+C faz dönüşümü, 1595 K-1606 K sıcaklık aralığında MnO→MnO+Mn+C faz dönüşümü, 1606 K-1800 K sıcaklık aralığında ise MnO→MnO+Mn faz dönüşümü olmaktadır. 1605 K' de m_{MnO2}/m_{C2H6O} =1,06' da MnO+Mn fazı tek faz Mn' ye daha sonra artan etanol miktarlarında ise Mn+C fazlarına, çok yüksek etanol miktarlarında ise tek faz C' a dönüşmektedir. MnO+C fazı ise m_{MnO2}/m_{C2H6O} oranı 340' ta tamamen C fazına dönüşmektedir. Katı faz dönüşümlerinin tamamen ortaya konması için termodinamik analiz hesaplamalarında çok geniş m_{MnO2}/m_{C2H6O} aralığında (0-350) hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.





Şekil 4.1: (a-e) MnO_2–C_2H_5OH sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının (m_{C2H5OH}/m_{MnO2}) katı faz alanlarına etkileri.

Reaksiyon süreçlerinin termokimyası hakkında daha fazla bilgi edinmek için, girdi Etanol/MnO_2 ağırlık oranının gaz faz bileşimine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.2.(a-e)' de MnO_2-Etanol sisteminde 1500 K-1800 K sıcaklık aralığında kısmi basıncı 10^{-10} atm' den büyük olan gazların kısmi basınçları Etanol/MnO_2 ağırlık oranına bağlı olarak verilmiştir. Gaz fazı grafiklerinden kısmi basınçları en yüksek gazların Ar, H_2, CO, CO_2, H_2O ve CH_4 olduğu görülmektedir.

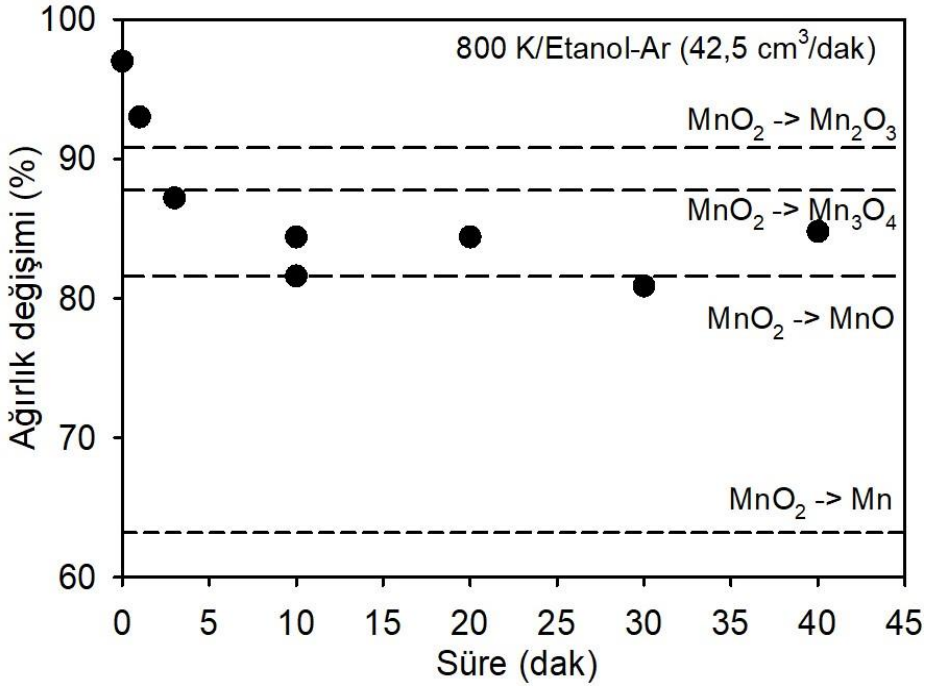


Şekil 4.2: MnO_2-Etanol sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 1500 K, b) 1600 K, c) 1700 K, d) 1800 K.

4.2. Mangan Oksit İndirgenmesi

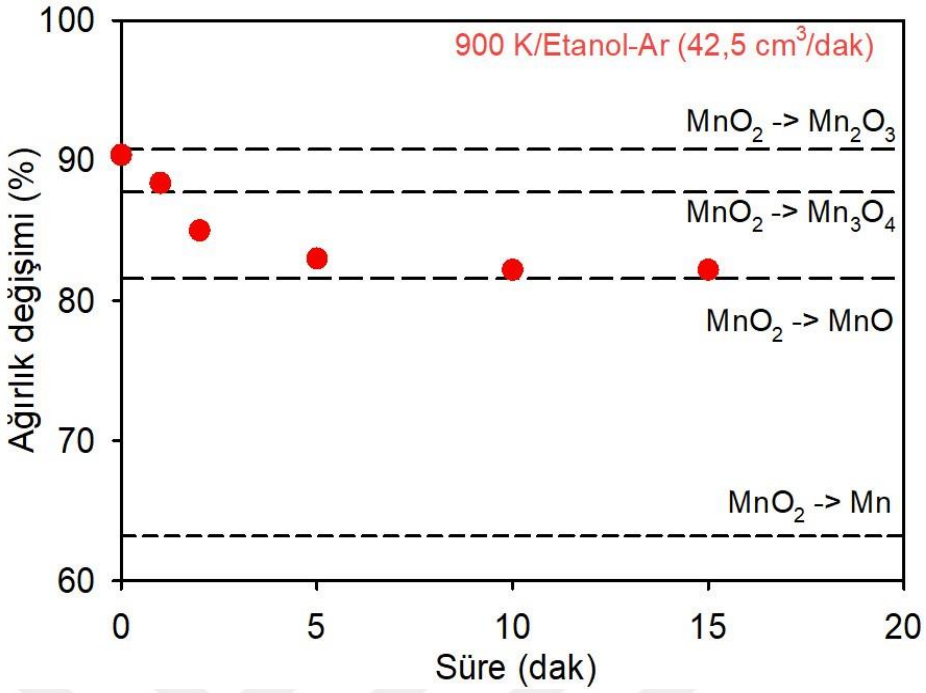
Bölüm 3.3' te Şekil 3.1.(a-b), 3.2 ve 3.3' te verilmiş olan deney düzeneğinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 800 K' de farklı bekleme sürelerinde (0-40 dak) yapılan deneylere ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.3' te verilmiştir. Ayrıca grafikte mangan oksit bileşiklerinin teorik dönüşüm değerleri kesikli yatay çizgi şeklinde gösterilmiştir. Teorik olarak $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ dönüşümü için ağırlık değişimi %90,79, $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ için %87,73,

$MnO_2 \rightarrow MnO$ için %81,59 ve $MnO_2 \rightarrow Mn$' de ise %63,19' dur. Deneysel çalışmalara başlamadan önce nem tayini testinde başlangıç tozunun 423 K' de 30 dakika bekleme süresinde nem miktarının %0,4 olduğu tespit edilmiştir. 800 K' de izotermal olmayan ısıtma şartlarında (0 dak) elde edilen ağırlık değişimi %97' dir. Argon atmosferi altında toz numunenin ağırlığında çok az bir azalma olduğu görülmektedir. Artan bekleme süresine bağlı olarak 10 dakikada ağırlık değişimi %82,6' dır. Bu değer teorik $MnO_2 \rightarrow MnO$ dönüşüm değerine (%81,59) yakındır. Bekleme süresi arttıkça yüzde ağırlık değişiminde artış gözlemlenmiştir. Örneğin 40 dakika bekleme süresinde ağırlık değişimi % 84,8 olmuştur. Bu artışın muhtemel serbest karbon birikmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.14.(patten e)' de de serbest karbon birikiminin olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



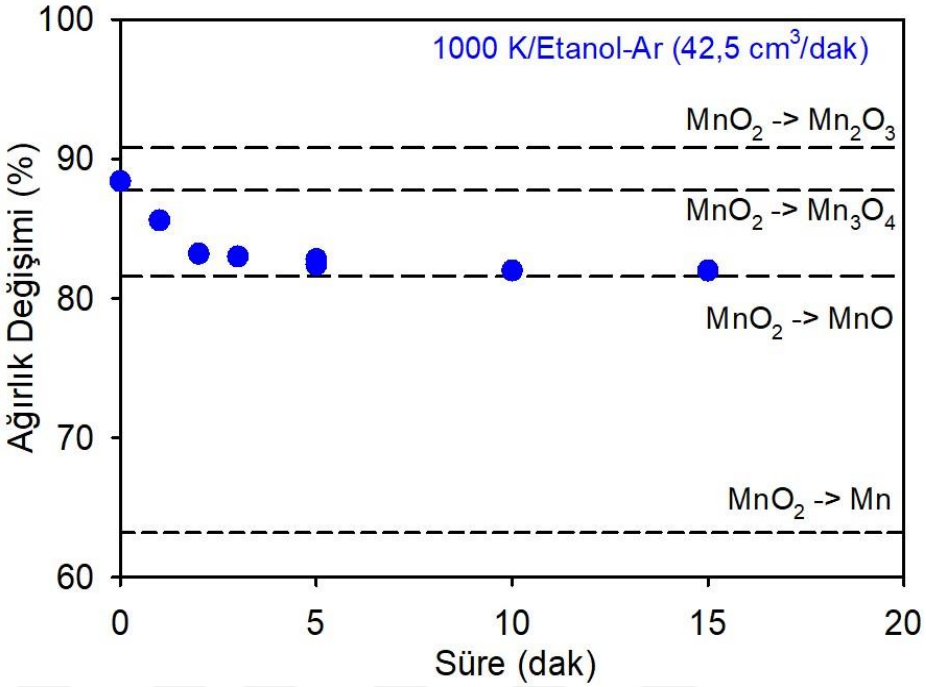
Şekil 4.3: 800 K' de 0-40 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

900 K' de yapılan deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.4.' te verilmiştir. 900 K' de izotermal olmayan (0 dak) şartlarında yapılan deneyde tozun ağırlık değişimi %90,4' tür. Argon atmosferi altında toz numunenin ağırlığında az miktarda düşüş olduğu görülmektedir. Artan bekleme süresinde gittikçe ağırlık değişim yüzdesinde %82,2' ye kadar bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu değer teorik $MnO_2 \rightarrow MnO$ dönüşüm değerine (%81,59) yakındır. 900 K ve 800 K izotermal olmayan (0 dak) şartlarında (bütün parametreler sabit) sadece 100 K sıcaklık artışıyla birlikte toz numunenin ağırlık değişiminde %6,6 civarında bir düşüş gözlemlenmiştir.



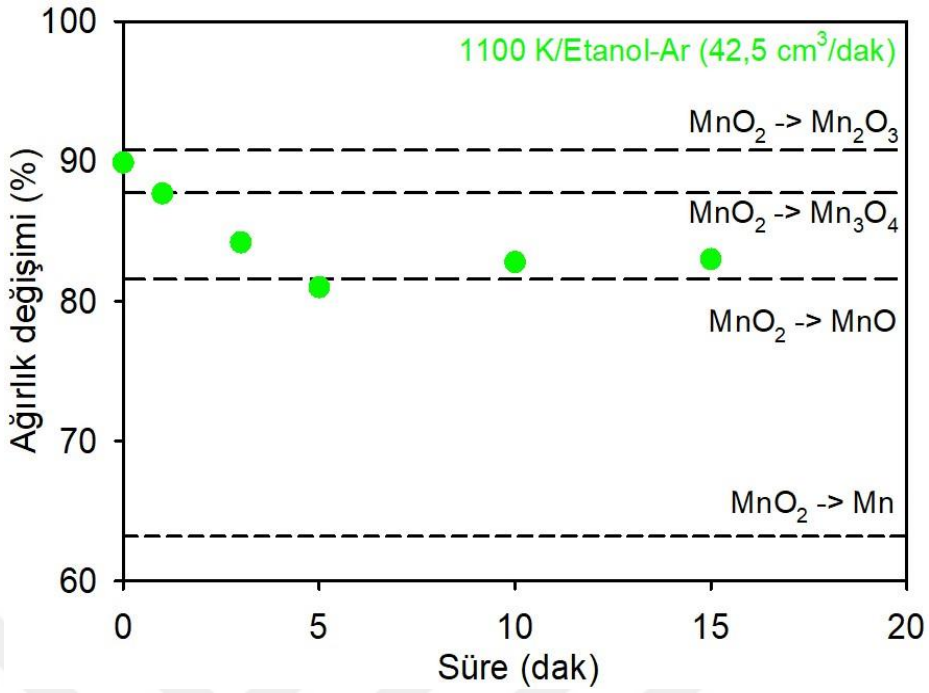
Şekil 4.4: 900 K'de 0-15 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

1000 K' de 0-15 dakika bekleme sürelerinde 42,5 cm3/dak Ar + C_2H_5OH gönderilerek elde edilen deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.5.' te verilmiştir. 1000 K' de izotermal olmayan (0 dak) şartlarında yapılan deneyde elde edilen ağırlık değişimi %88,4 (Teorik $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ değeri %87,73) olarak elde edilmiştir. Artan bekleme süresine bağlı olarak 5 dakikada ağırlık değişimi %82,4' tür. Argon atmosferi altında 10 dakika ve 15 dakikada bekleme sürelerinde ise toz numunenin ağırlık değişimi %82 olarak elde edilmiştir. Yine 900 K' de elde edilen sonuçlara benzer olarak artan sıcaklıkla birlikte ağırlık değişiminde herhangi bir farklılık olmadığı elde edilen ağırlık değişim değerlerinin (yaklaşık % 82) teorik $MnO_2 \rightarrow MnO$ değerine yakın olduğu belirlenmiştir.



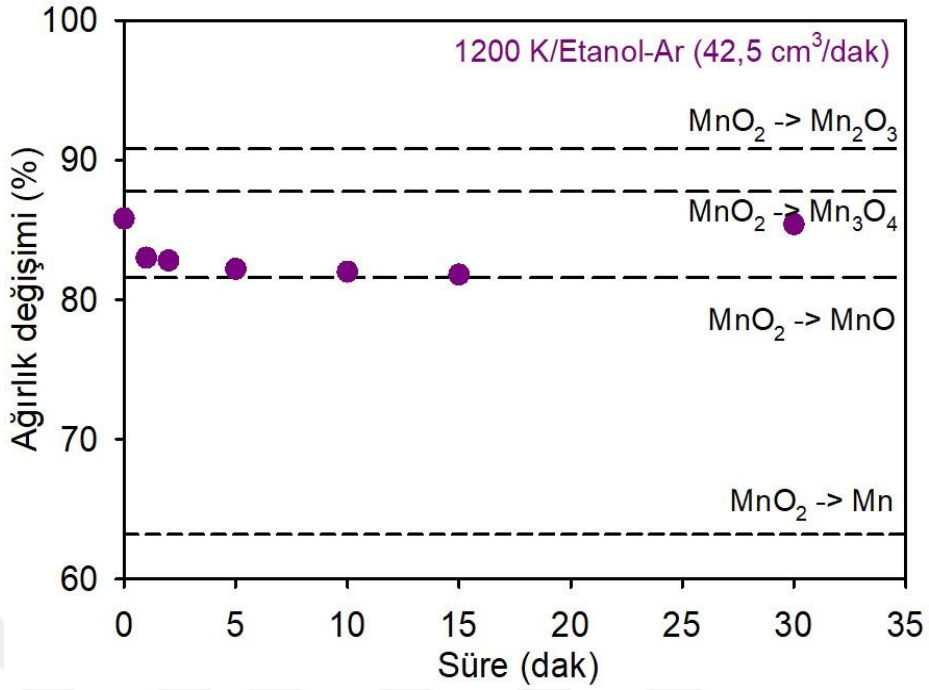
Şekil 4.5: 1000 K' de 0-15 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

1100 K' de 0-20 dakika bekleme sürelerinde 42,5 cm^3/dak Ar + C_2H_5OH gönderilerek elde edilen deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.6.' da verilmiştir. 1100 K' de izotermal olmayan (0 dak) şartlarında argon atmosferi altında toz numuneye yapılan deneyde elde edilen ağırlık değişimi %89,9 olup teorik $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ değerine yakındır. $MnO_2 \rightarrow MnO$ dönüşümüne en yakın ağırlık değişim sonucu 1100 K, 5 dakika bekleme süresi şartlarında elde edilen % 81 ağırlık değişim yüzdesidir. Artan bekleme süresinde 10 ve 15 dakika için sırasıyla % 82,8 ve % 83 ağırlık değişimi sonuçları elde edilmiştir.



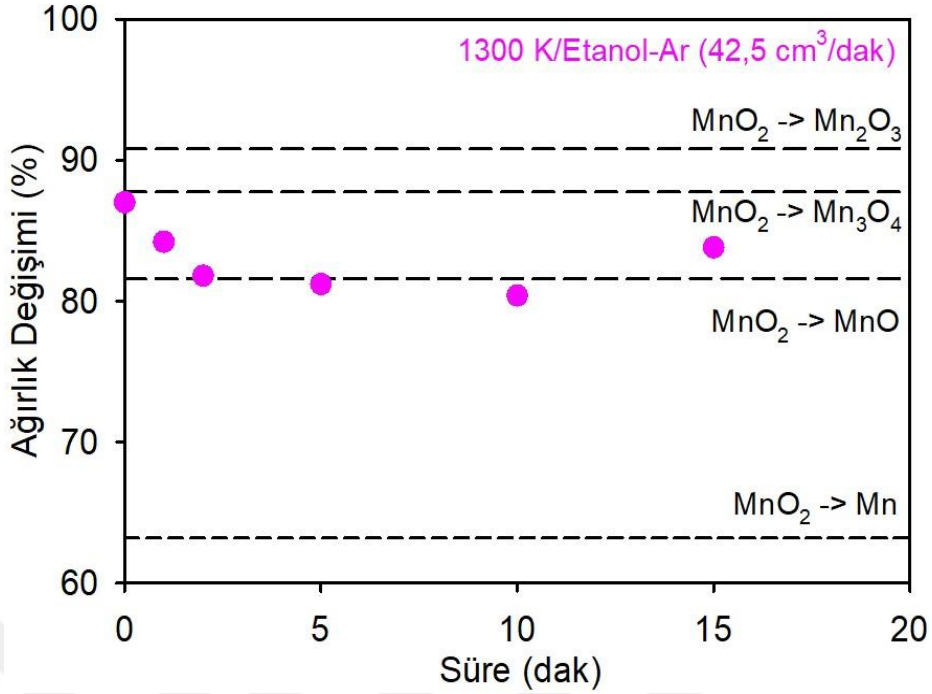
Şekil 4.6: 1100 K' de 0-15 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

1200 K' de elde edilen deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.7.' de verilmiştir. 1200 K izotermal olmayan (0 dak) şartlarında argon gazı altında yapılan deneyin ağırlık değişim yüzdesi $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ değerinin (% 87,73) altında olup % 85,82' dir. Artan bekleme süresiyle 15 dakikada ağırlık değişim değerinin %81,8' e azaldığı (teorik $MnO_2 \rightarrow MnO$ değerine yaklaştığı), daha yüksek bekleme süresinde (30 dak) ise toz ağırlık değişiminde artış olduğu (% 85,4) tespit edilmiştir. Bunun dışında artan bekleme süresinde toz numunenin içinde yer aldığı kayıkçıkların üzerinde serbest C' dan dolayı karamalar gözlemlenmiştir.



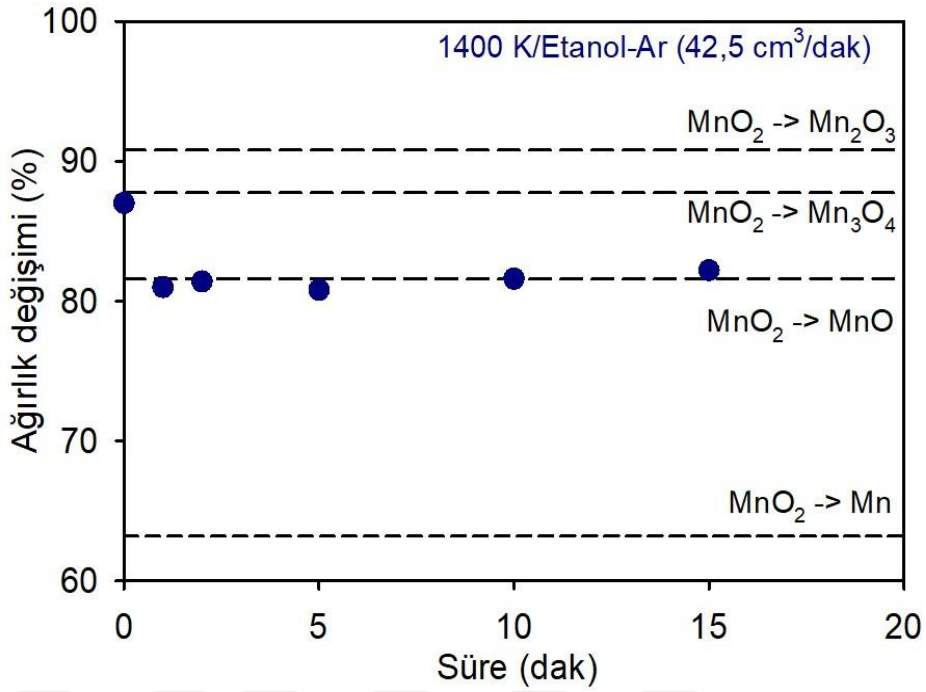
Şekil 4.7: 1200 K' de 0-30 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

1300 K' de 0-15 dakika bekleme sürelerinde 42,5 cm^3/dak Ar + C_2H_5OH gönderilerek elde edilen deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.8.' de verilmiştir. 1300 K izotermal olmayan (0 dak) şartlarında argon gazı altında yapılan deneyde % 87 ağırlık değişimi elde edilmiştir. Bu değer $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ değerine yakındır. Artan bekleme süresiyle birlikte 2 dakika bekleme süresi olan deneyde ağırlık değişimi %81,8 olarak hesaplanmıştır ve değişimde 0 dakikaya göre % 6,2 kadar bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüş bekleme süresi arttıkça devam etmiş ancak 15 dakika bekleme süresinde yeniden % 83,8'e kadar bir artış gözlemlenmiştir.



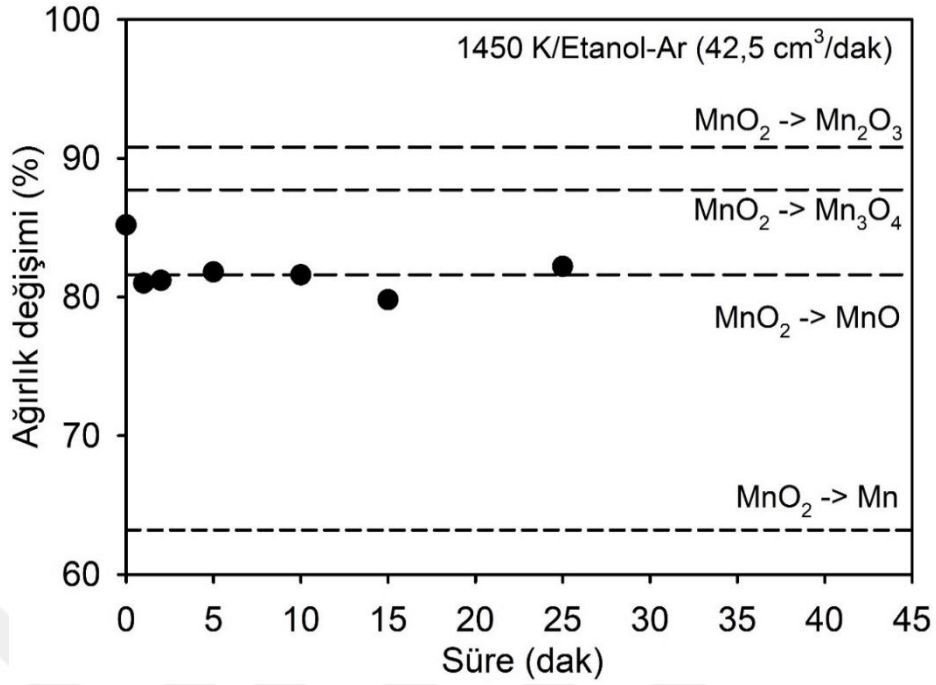
Şekil 4.8: 1300 K' de 0-15 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği

1400 K' de 0-15 dakika bekleme sürelerinde 42,5 cm^3/dak Ar + C_2H_5OH gönderilerek elde edilen deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.9.' da verilmiştir. 1300 K ve 1400 K izotermal olmayan (0 dak) şartlarında argon gazı altında yapılan deneyde, elde edilen ağırlık değişim değeri aynı olup bu değer %87' dir. 1400 K, 1 dakika bekleme süresi olan deneyde ağırlık değişimi %81 olarak hesaplanmıştır. 1400 K sıcaklığında 1-15 dakika bekleme sürelerinde yapılan deneylerde, bekleme süresinin artmasıyla birlikte yüzde ağırlık değişimlerinde büyük bir farkın olmadığı ve bu deneylerde ağırlık değişiminin %80,8 ile %83,4 arasında olduğu (Teorik $MnO_2 \rightarrow MnO$ değerine yaklaştığı) gözlemlenmiştir.



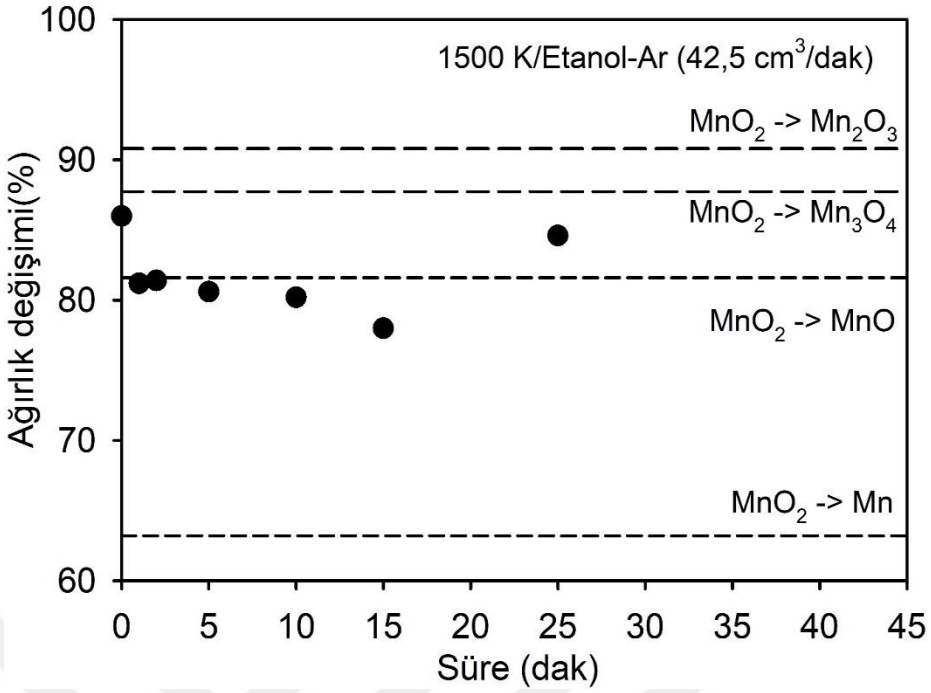
Şekil 4.9: 1400 K' de 0-15 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

1450 K' de elde edilen deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.10.' da verilmiştir. 1450 K izotermal olmayan (0 dak) şartlarında argon gazı altında yapılan deneyde %85,2 ağırlık değişimi elde edilmiştir. 1400 K ve 1450 K' de 1 dakika bekleme süresi şartlarında argon gazı altında yapılan deneyde, elde edilen ağırlık değişim değeri aynı olup bu değer %81' dir. Birbirine yakın sıcaklıklarda, düşük bekleme sürelerinde yapılan deneylerde elde edilen ağırlık değişim yüzdeleri hemen hemen aynıdır. İzotermal bekleme süresi 10 dakikaya kadar yapılan deneysel sonuçlardan elde edilen ağırlık değişim sonuçları teorik $MnO_2 \rightarrow MnO$ dönüşümüne en yakın değer olduğu grafikten görülmektedir. 15 dakika bekleme süresi sonunda elde edilen sonuç ise teorik $MnO_2 \rightarrow MnO$ dönüşüm sonucundan çok az düşüktür (%79, 2). Artan izotermal bekleme süresinde ise (25 dak) toz ağırlığında çok az artış tespit edilmiştir.



Şekil 4.10: 1450 K' de 0-25 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

1500 K' de 0-25 dakika bekleme sürelerinde 42,5 cm^3/dak Ar + C_2H_5OH gönderilerek elde edilen deneysel çalışmalara ait ağırlık değişim grafiği Şekil 4.11.' de verilmiştir. 1500 K izotermal olmayan (0 dak) şartlarında argon gazı altında yapılan deneyde ağırlık değişiminin $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ değerinin altında olup %86 olarak elde edilmiştir. Düşük izotermal bekleme süresinde (1 dak) ağırlık değişiminin %81,2 olduğu, 15 dakika bekleme süresinde ağırlık değişiminin en düşük değere ulaştığı (%78' e) daha sonra artan bekleme süresinde (25 dakika) ise ağırlık değişiminde artış gerçekleştiği Şekil 4.11.' de verilen grafikten görülmektedir. Bu durumun toz üzerinde serbest karbondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Toz ağırlık değişimine serbest karbonun etkisi ve elde edilen ürünlerin faz dönüşümlerinin/indirgenmenin gerçekleşip gerçekleşmediği ancak yapılacak olan XRD analiz sonuçlarıyla açığa kavuşturulacaktır.



Şekil 4.11: 1500 K' de 0-25 dakika' da yapılan deney sonuçlarının yüzde ağırlık değişim-süre (dak) grafiği.

4.3. Termodinamik Analiz Sonuçları

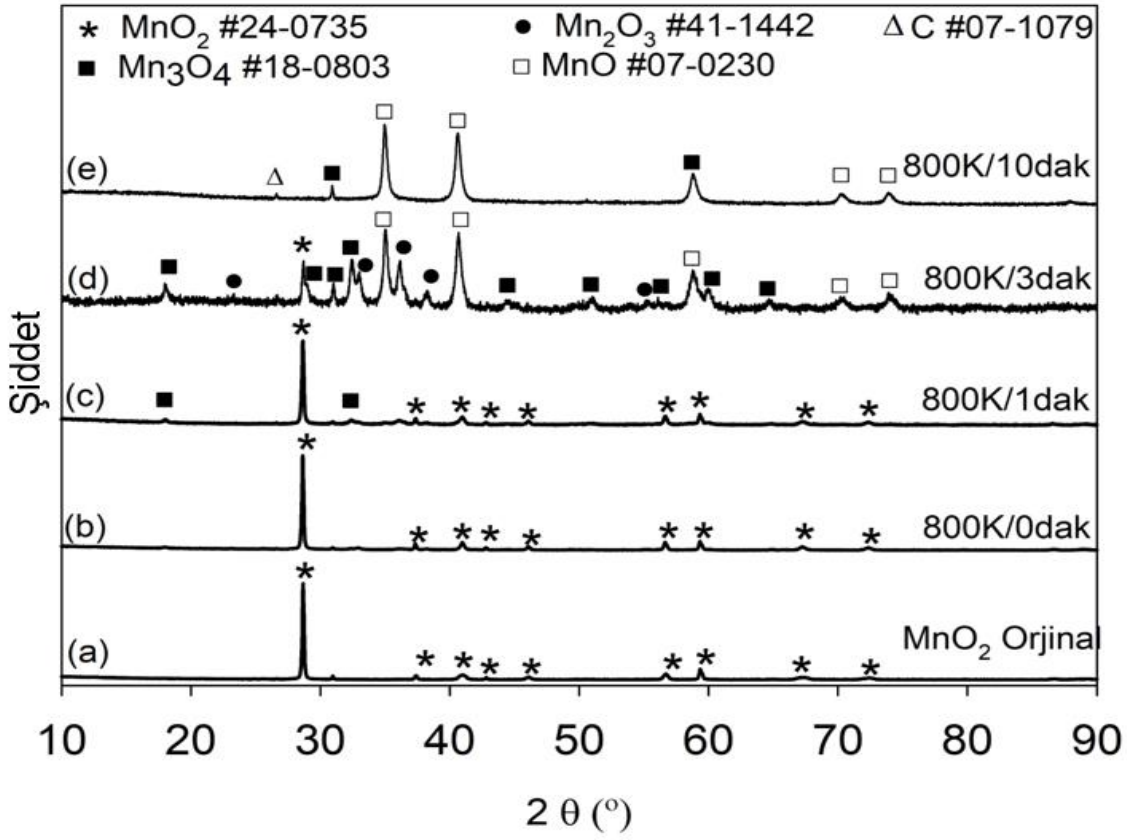
Bölüm 3.3.1' de yapılan termodinamik analizlere göre şekil 4.1.(a-e)' de MnO_2-Etanol sistemi için 1500 K-1800 K sıcaklık aralığında elde edilen katı faz alan grafikleri verilmiştir. Katı faz grafiklerinde çok dar m_{MnO2}/m_{C2H6O} aralığında oluşan katı faz alanlarının sınırları grafiksel açıdan daha net ortaya konulması amacıyla bu grafikler birden fazla grafikle ifade edilmiştir. Katı faz grafiklerden görüldüğü üzere 1500 K-1800 K sıcaklık aralığında artan etanol miktarına bağlı olarak (m_{MnO2}/m_{C2H6O} oranı 0,53' a kadar) sırasıyla $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_3O_4 + MnO \rightarrow MnO$ katı faz dönüşümleri gerçekleşmektedir. Ancak artan etanol miktarlarında ise 1500 K-1595 K' de $MnO \rightarrow MnO + C$ faz dönüşümü, 1595 K-1606 K sıcaklık aralığında $MnO \rightarrow MnO + Mn+C$ faz dönüşümü, 1606 K-1800 K sıcaklık aralığında ise $MnO \rightarrow MnO + Mn$ faz dönüşümü olmaktadır. 1605 K' de m_{MnO2}/m_{C2H6O} =1,06' da MnO + Mn fazı tek faz Mn' ye daha sonra artan etanol miktarlarında ise Mn + C fazlarına, çok yüksek etanol miktarlarında ise tek faz C' a dönüşmektedir. MnO + C fazı ise m_{MnO2}/m_{C2H6O} oranı 340' ta tamamen C fazına dönüşmektedir. Katı faz dönüşümlerinin tamamen ortaya konması için termodinamik analiz hesaplamalarında çok geniş m_{MnO2}/m_{C2H6O} aralığında (0-350) hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

4.4. Katı Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları

İndirgeme çalışmaları gerçekleştirilirken deney öncesi ve deney sonrası ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Bu şekilde deney sonrası reaksiyonlar sonucundaki dönüşümler incelenmiştir. Başlangıç tozu olan MnO_2 ve deney sonrası elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

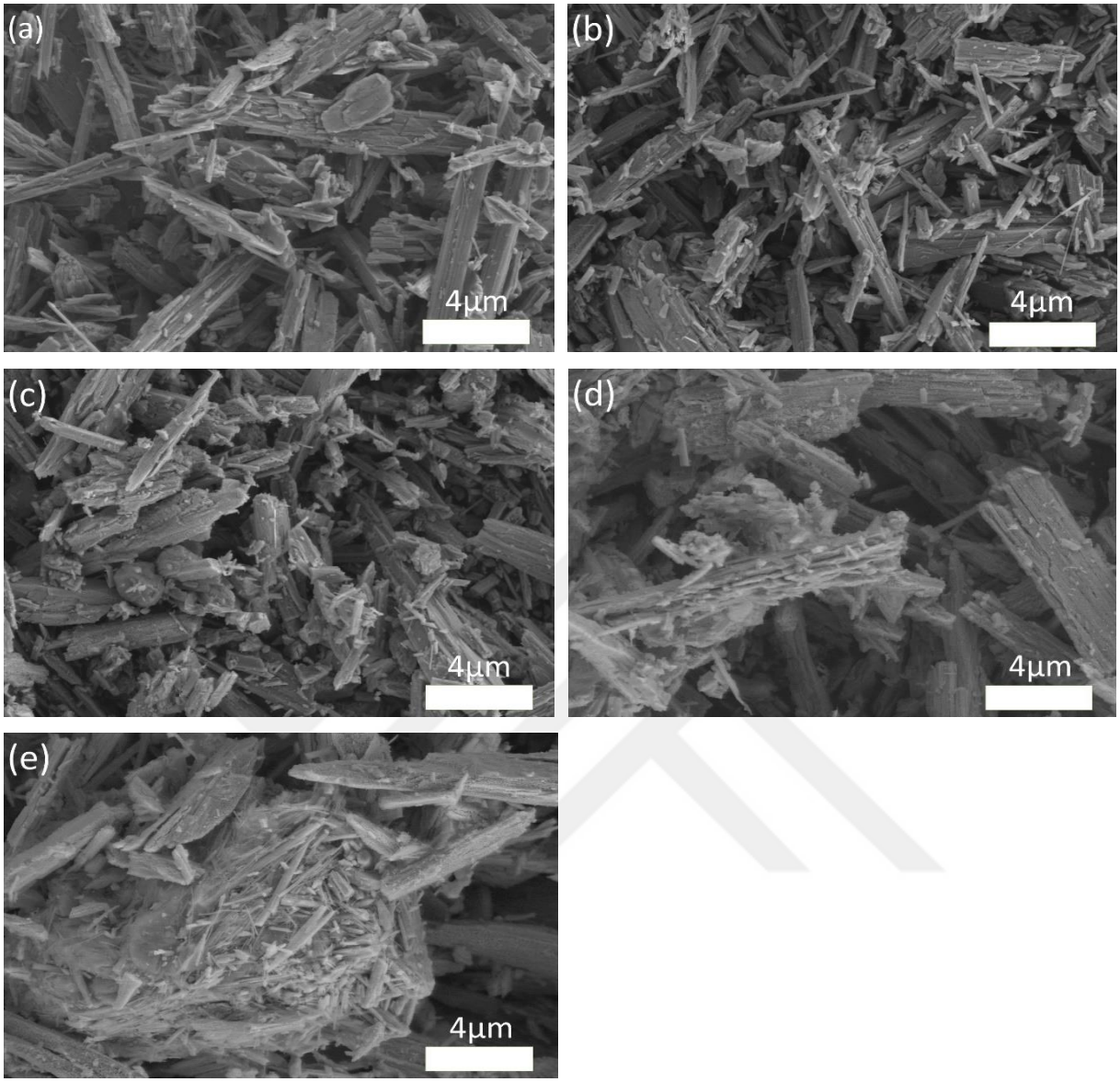
4.4.1. Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Katı Ürün Karakterizasyonu

Şekil 4.12.' de MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde toz MnO_2 (pirolüsit)' in ve 800 K sıcaklıkta elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. pattern (a), (b), (c), (d) ve (e) sırasıyla başlangıç orjinal oksid tozu (MnO_2), 800K/0dak, 800K/1dak , 800K/3dak ve 800K/10dak' da elde edilen ürünlere aittir. pattern (a)' dan görüldüğü üzere XRD patterni şiddetli MnO_2 piklerinden oluşmaktadır. 800K/0dak (patten b)' ya ait patternde de MnO_2 pikleri görülmektedir. 800K/1dak bekleme sürsinde (pattern c) MnO_2 piklerinin yanı sıra Mn_3O_4 fazına ait pikler patternde yer almaktadır. Bekleme süresi 3 dakika (pattern d) olduğunda düşük şiddetli MnO_2 piklerinin yanında Mn_3O_4, Mn_2O_3 (kübik yapılı) ve MnO fazlarına ait piklerin patternde yer aldığı görülmektedir. Ancak 800K/10dak kodlu (pattern d) numunenin XRD patterninde zayıf Mn_3O_4 pikleri ile nispeten daha kuvvetli şiddete sahip MnO' ya ait pikler yer almakta olup 2Θ =26,12°' de karbona ait pikin bulunduğu belirlenmiştir. Buda yüzde ağırlık değişiminde sayısal artışın serbest karbondan kaynaklandığı desteklemektedir ve mangan oksitlerin yanı sıra serbest karbon olduğunu göstermektedeir.



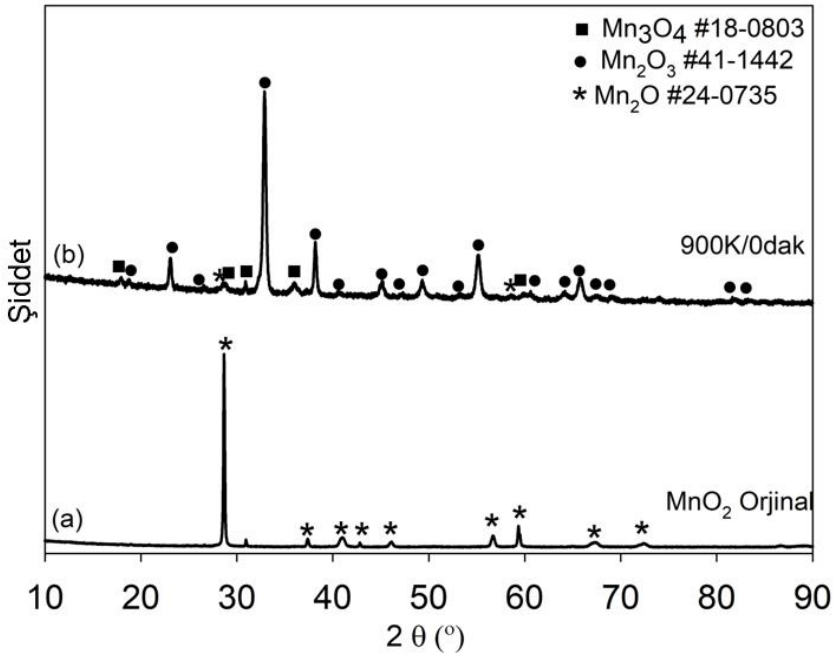
Şekil 4.12: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 800 K' de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 800K/0dak; (c) 800K/1dak; (d) 800K/3dak ve (e) 800K/10dak.

Şekil 4.13.(a-e)' de 800 K sıcaklıkta MnO_2 orjinal tozunun (a), ayrıca gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen 800K/0dak, 800K/1dak, 800K/3dak, 800K/10dak numunelerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. Başlangıç orjinal MnO_2 tozunun SEM görüntüsünde Partiküllerin morfolojisi çubuksu olup, ortalama partikül boyutu 4,08 ± 2,12 μm' dir. 800 K' de yapılan bütün deneylerin toz morfolojisi başlangıç oksid tozunun morfolojisine benzer olup çubuksu partiküllerden oluşmaktadır. 800/0dak, 800K/1dak, 800K/3dak, 800K/10dak numunelerinin SEM görüntüsü Şekil 4.13.(b-e)' de verilmiştir. 800 K' de artan bekleme süresine bağlı olarak toz ürünlerin morfoljilerinde sırasıyla 3,41 ± 1,86 μm (0 dak), 3,43 ± 2,53 μm (1 dak), 3,52 ± 2,11 μm (3 dak) ve 3,54 ± 2,10 μm (10 dak) ortalama partikül boyutuna sahip cubuksu partiküller yer almaktadır. Toz ürünlerin morfolojisinden 800 K' de artan bekleme süresine bağlı olarak partikül boyutlarında çok az da olsa bir büyüme olduğu tespirt edilmiştir.



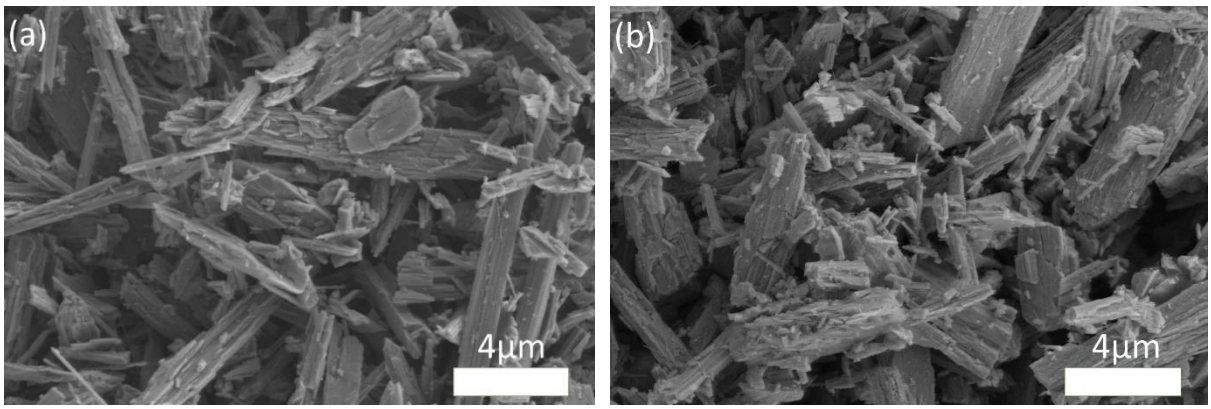
Şekil 4.13: 800 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)800K/0dak; (c)800K/1dak; (d)800K/3dak; (e)800K/10dak.

Şekil 4.14.' te MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde toz MnO_2 (pirolüsit)' in ve 900 K sıcaklıkta elde edilen toz ürünün XRD patternleri verilmiştir. pattern (a) ve (b) sırasıyla başlangıç orjinal oksid tozu (MnO_2) ve 900K/0dak' da elde edilen ürüne aittir. pattern (a)' dan görüldüğü üzere XRD patterni şiddetli MnO_2 piklerinden oluşmaktadır. 900K/0dak (patten b)' ya ait patternde de MnO_2 piklerinin yanı sıra Mn_2O_3 (kübik yapılı) ve Mn_3O_4 fazına ait pikler patternde yer almaktadır. Ancak MnO_2 ve Mn3O4 piklerinin şiddeti Mn_2O_3 piklerine göre daha düşüktür.



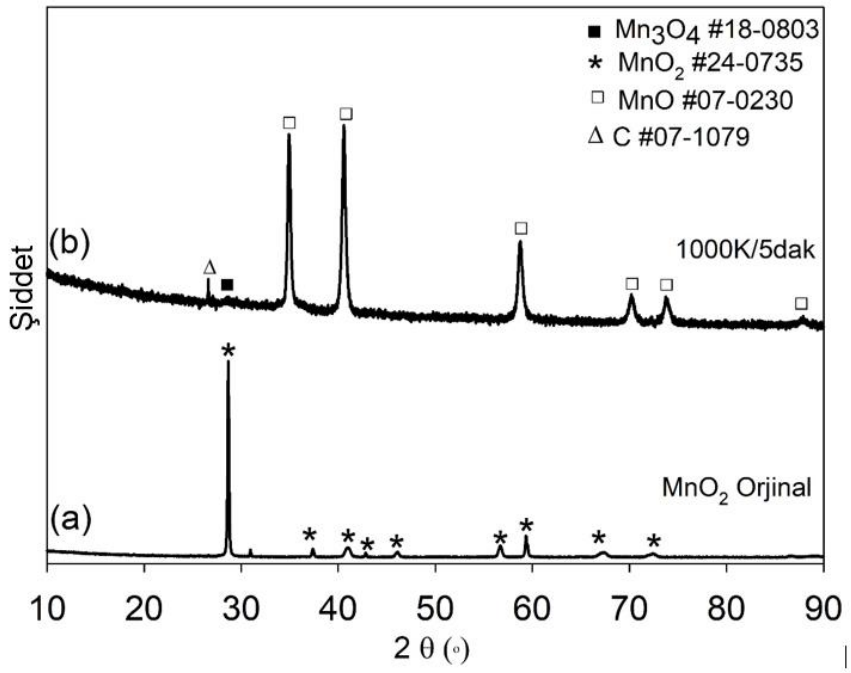
Şekil 4.14: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 900 K' de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 900K/0dak.

Şekil 4.15.(a-b)' de MnO_2-etanol sisteminde, MnO_2 orjinal tozunun (a), ayrıca gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen 900K/0dak (b) numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. 900 K izotermal olmayan şartlarda argon gazı altında yapılan deneden elde edilen ürünün morfoloji, başlangıç oksid tozunun morfolojisine benzer olup çubuksu partiküllerden oluşmaktadır. 900/0dak numunesinin SEM görüntüsü Şekil 4.15.(b)' de verilmiştir. Morfolojiye 3,43 ± 1,93 μm partikül boyutuna sahip çubuksu partiküller hakimdir. Tane boyutu başlangıç tozunun tane boyutuna göre az miktarlarda büyüme göstermiştir.



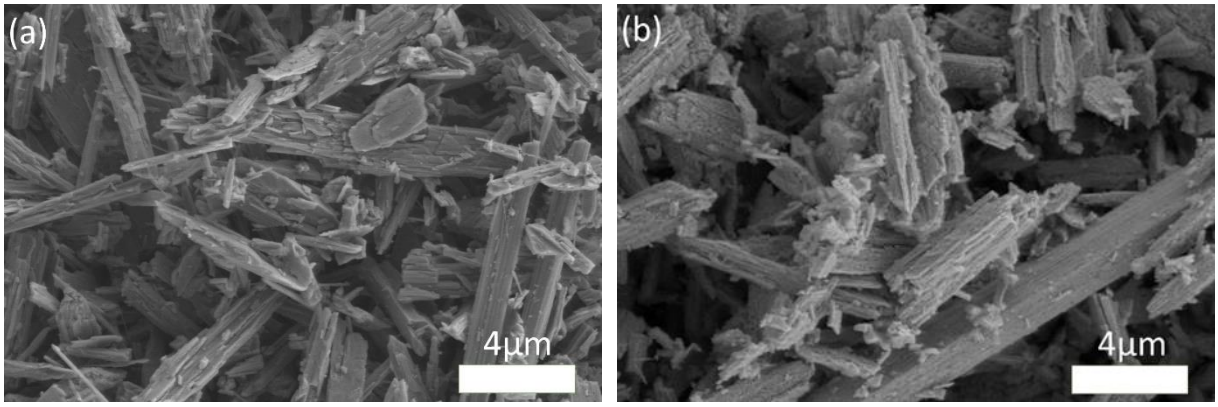
Şekil 4.15: 900 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)900k/0dak.

Şekil 4.16.’ te MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde toz MnO_2 (pirolüsit)’ in ve 1000 K sıcaklıkta elde edilen toz ürünün XRD patternleri verilmiştir. pattern (a) ve (b) sırasıyla başlangıç orjinal oksid tozu (MnO_2) ve 1000K/5dak kodlu ürüne aittir. pattern (a)’ dan görüldüğü üzere XRD patterni şiddetli MnO_2 piklerinden oluşmaktadır. 1000K/5dak (patten b)’ ya ait patternde de şiddetli MnO piklerinin yanı Mn_3O_4 fazına ait düşük şiddetli birpik bulunmaktadır. olup 2Q=26,2°’’ de karbona ait pikin bulunduğu belirlenmiştir.



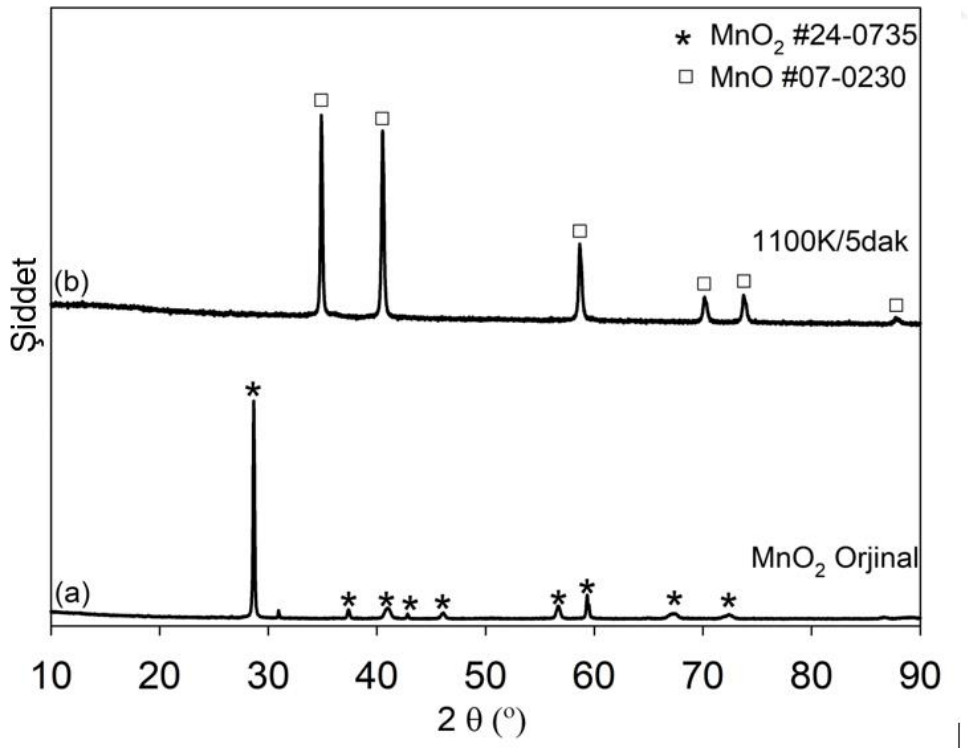
Şekil 4.16: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 1000 K’ de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 1000K/5dak.

Şekil 4.17.(a-b)’ de MnO_2-etanol sisteminde, MnO_2 orjinal tozu (a), ayrıca gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen 1000K/5dak (b) numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. 1000 K izotermal şartlarda argon gazı altında yapılan ve belli bir süre etanol verilen deneyden elde edilen ürünün morfoloji, başlangıç oksid tozunun morfolojisine benzer olup çubuksu partiküllerden oluşmaktadır. 1000/5dak numunesinin SEM görüntüsü Şekil 4.17.(b)’ de verilmiştir. Morfolojiye 3,51 ± 1,968 μm partikül boyutuna sahip çubuksu partiküller hakimdir.



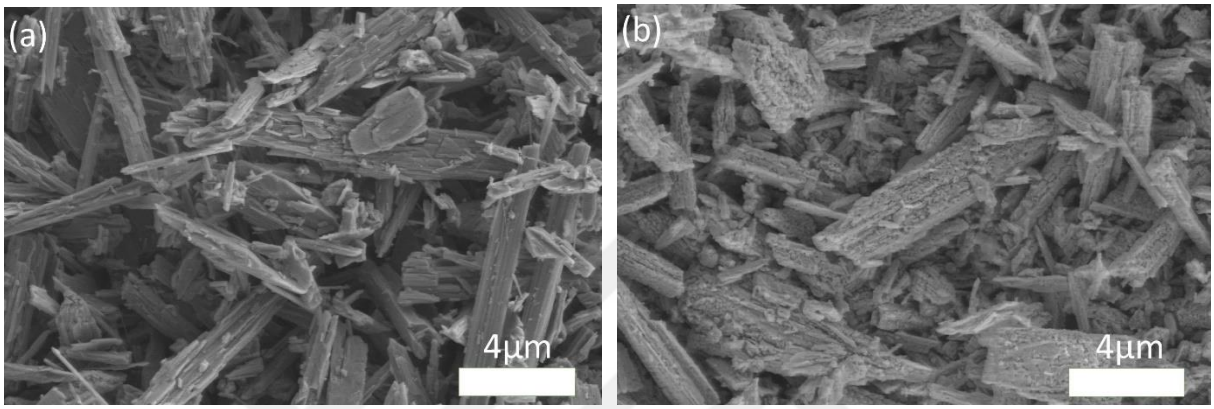
Şekil 4.17: 1000 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1000K/5dak.

Şekil 4.18.' de 1100 K sıcaklıkta izotermal şartlarda yapılan deneyden elde edilen ürünün XRD patternleri verilmiştir. pattern (a) ve (b) sırasıyla başlangıç orjinal oksid tozu (MnO_2) ve 1100K/5dak' da elde edilen ürüne aittir. pattern (a)' dan görüldüğü üzere XRD patterni şiddetli MnO_2 piklerinden oluşmaktadır. 1100K/5dak kodlu ürüne ait (pattern b) şiddetli MnO piklerinden oluşmatadır. 5 dakika bekleme süresinde MnO_2 fazının, MnO' ya indirgendiğini gözlemlenmektedir.



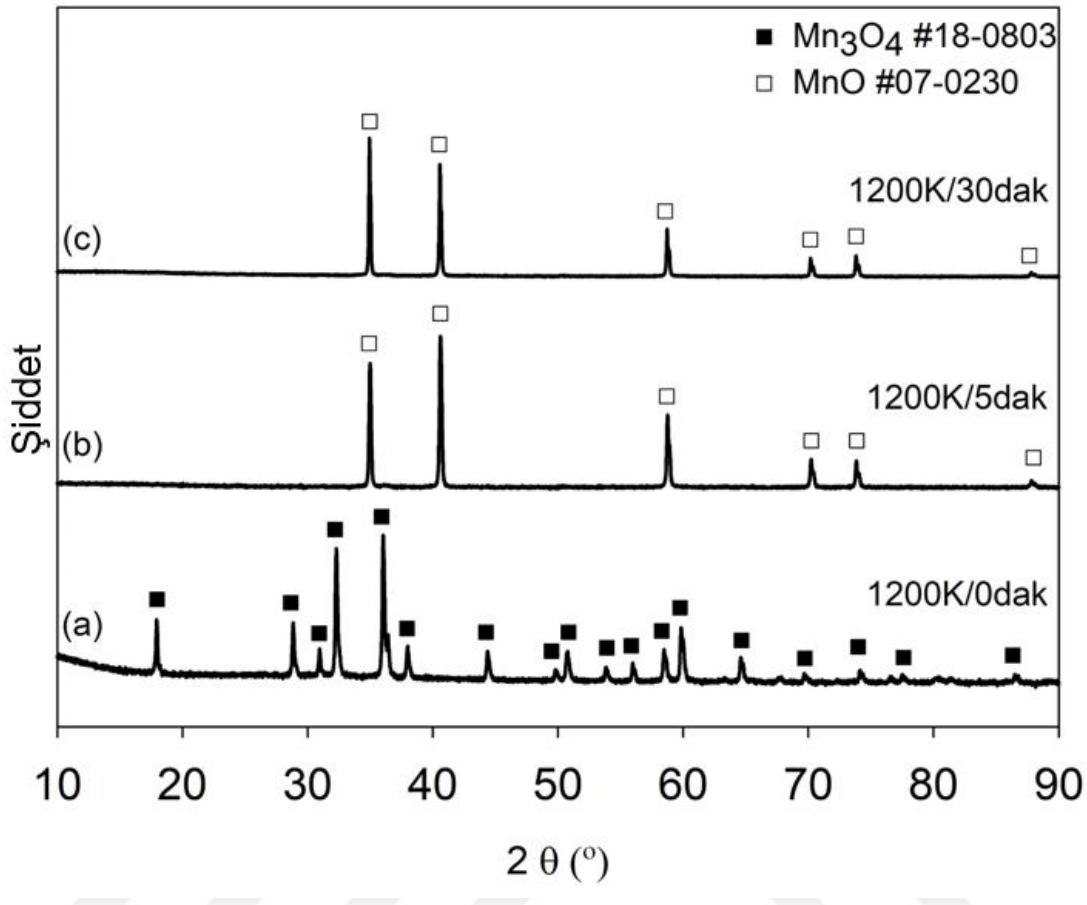
Şekil 4.18: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 1100 K' de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) orjinal oksid tozu (MnO_2); (b) 1100K/5dak.

Şekil 4.19.(a-b)' de MnO_2-etanol sisteminde, MnO_2 orjinal tozu (a), ayrıca gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen 1100K/5dak (b) numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. 1100 K izotermal şartlarda argon gazı altında yapılan ve belli bir süre etanol verilen deneyden elde edilen ürünün morfoloji, başlangıç oksid tozunun morfolojisine benzer olup çubuksu partiküllerden oluşmaktadır. 1100K/5dak numunesinin SEM görüntüsü Şekil 4.19.(b)' de verilmiştir. Morfolojiye $3{,}71 \pm 2{,}023$ μm partikül boyutuna sahip çubuksu partiküller hakimdir.



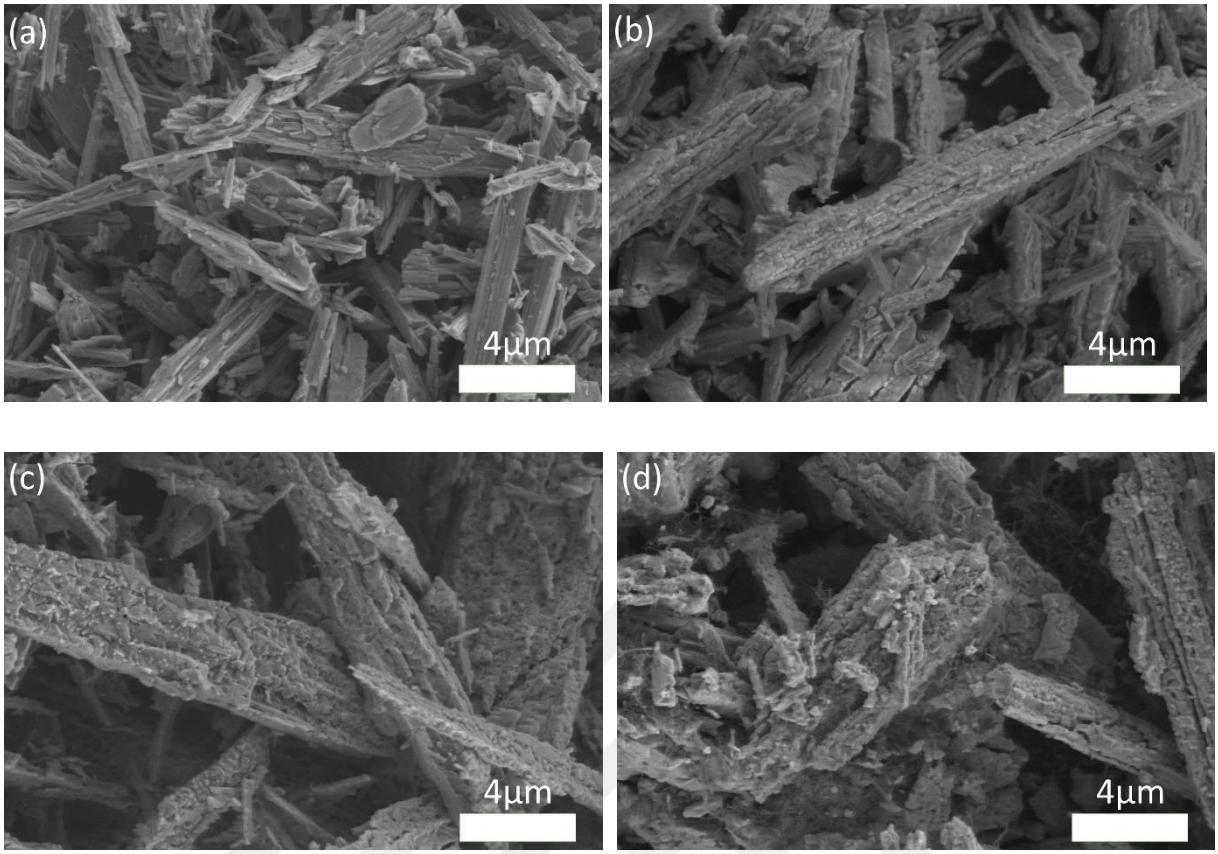
Şekil 4.19: 1100 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1100K/5dak.

Şekil 4.20.' 1200 K sıcaklıkta izotermal ve izotermal olmayan şartlarda yapılan deneylerden elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. pattern (a), (b) ve (c) sırasıyla 1200K/0dak, 1200K/5dak ve 1200K/30dak' da elde edilen ürünlere aittir. 1200K/0dak (patten a) katı ürün XRD analizinde tek faz şeklinde şiddetli Mn_3O_4 pikleri görülmektedir. Ancak 5 dakika bekleme süresinde yalnızca şiddetli MnO (pattern b) piklerine rastlanılmıştır. Daha yüksek beklme süresinde ise, 1200K/30dak (pattern c)' deki piklerin şiddeti, MnO_2 oksid tozunun MnO' ya indirgendiğini göstermektedir.



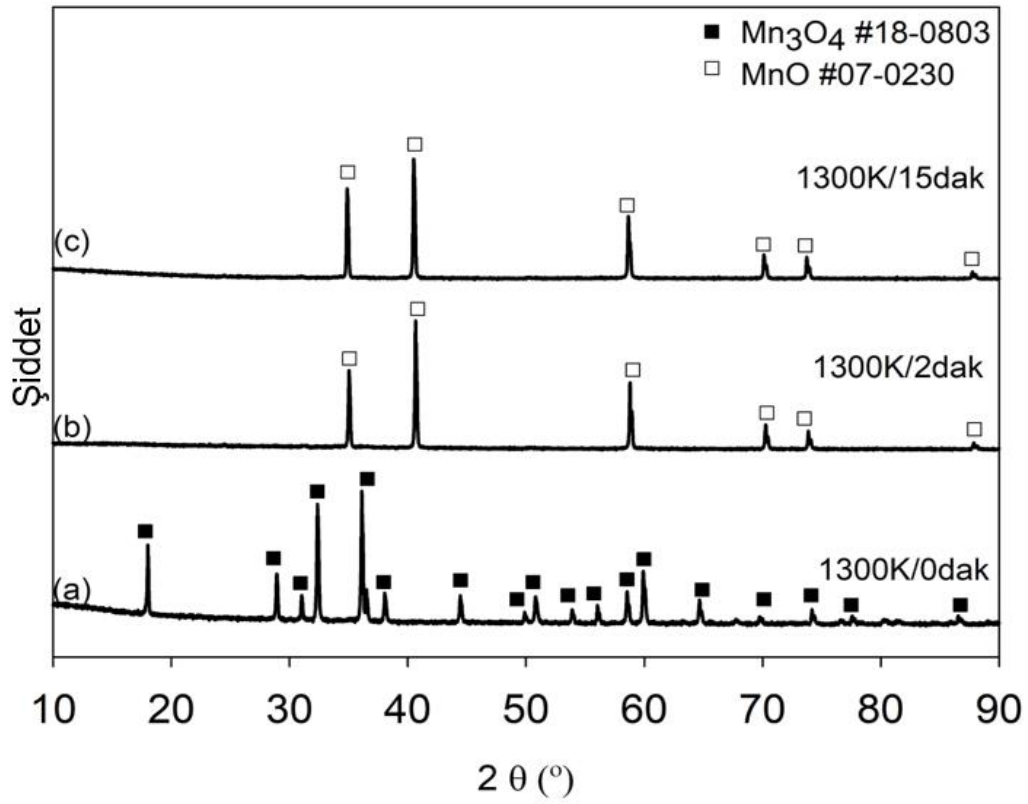
Şekil 4.20: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 1200 K' de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1200K/0dak; (b) 1200K/5dak ve (c) 1200K/30dak .

1200 K' de yapılan bütün deneylerin toz morfolojisi başlangıç oksid tozunun morfolojisine benzer olup çubuksu partiküllerden oluşmaktadır. 1200/0dak, 1200K/5dak, 1200K/30dak, numunelerinin SEM görüntüsü Şekil 4.21.(b-d)' de verilmiştir. 1200 K' izotermal olmayan (0 dakika) şartlarda yapılan deneyde elde edilen tane boyutu 3,938 ± 2,395 μm olup artan bekleme süresine bağlı olarak toz ürünlerin morfoljilerin ise sırasıyla 4,101 ± 2,71 μm (5 dak), 4,082 ± 2,96 μm (30 dak) ortalama partikül boyutuna sahip cubuksu partiküller yer almaktadır. Toz ürünlerin morfolojisinden 1200 K' de artan bekleme süresine bağlı olarak partikül boyutlarında çok az da olsa bir büyüme olduğu tespirt edilmiştir.



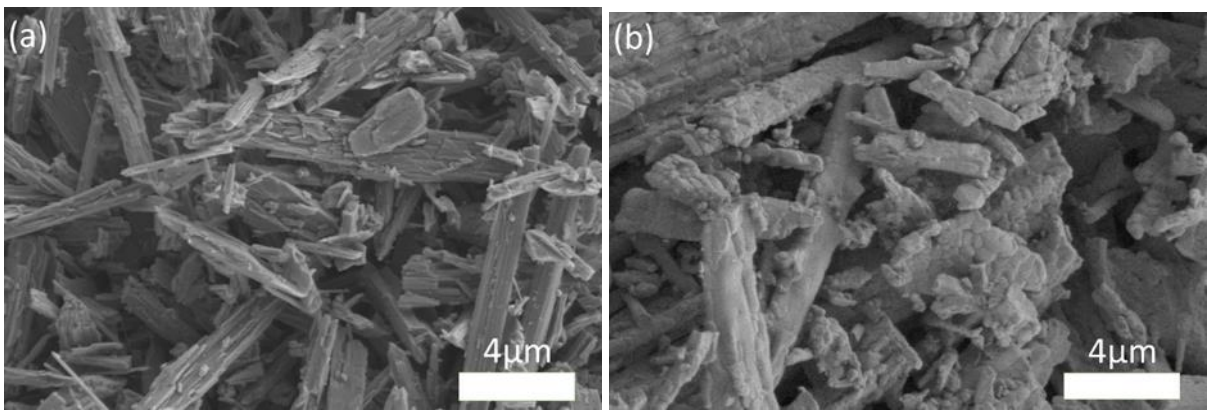
Şekil 4.21: 1200 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1200K/0dak; (c)1200K/5dak; (d) 1200K/30dak.

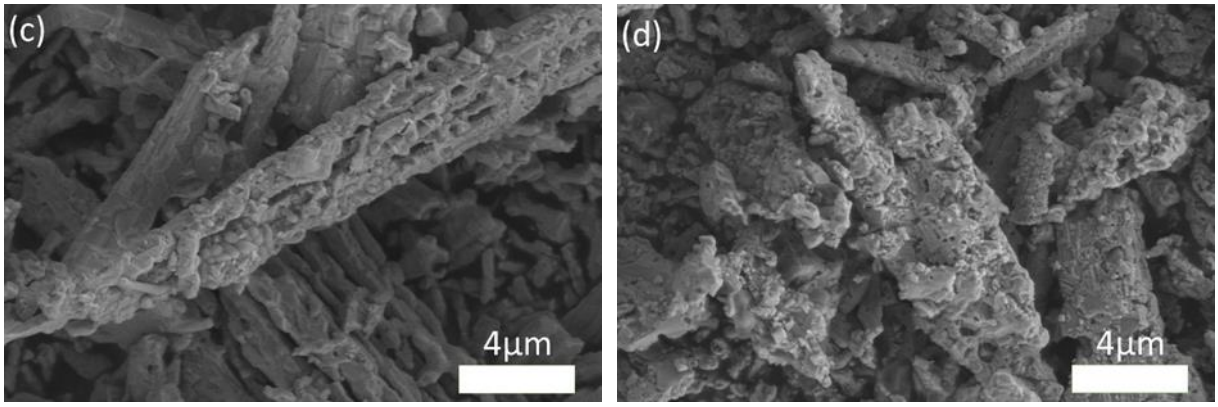
Şekil 4.22.' de 1300 K sıcaklıkta MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, izotermal ve izotermal olmayan şartlarda yapılan deneylerden elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. pattern (a), (b) ve (c) sırasıyla 1300K/0dak, 1300K/2dak ve 1300K/15dak' da yapılan deneylerden elde edilen ürünlere aittir. 1300K/0dak (patten a) da bütün pikler tek fazı göstermekte olup pattern b şiddetli Mn_3O_4 pikleri gözlemlenmektedir. 1300K/2dak (pattern b) ise bütün piklerin şiddeti MnO bileşiğiyle uyumludur. 1300K/15dak (pattern c) ise şiddetli MnO piklerine raslanmıştır.



Şekil 4.22: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 1300 K' de elde edilen ürünlerin XRD patternleri (a) 1300K/0dak; (b) 1300K/2dak ve (c) 1300K/15dak .

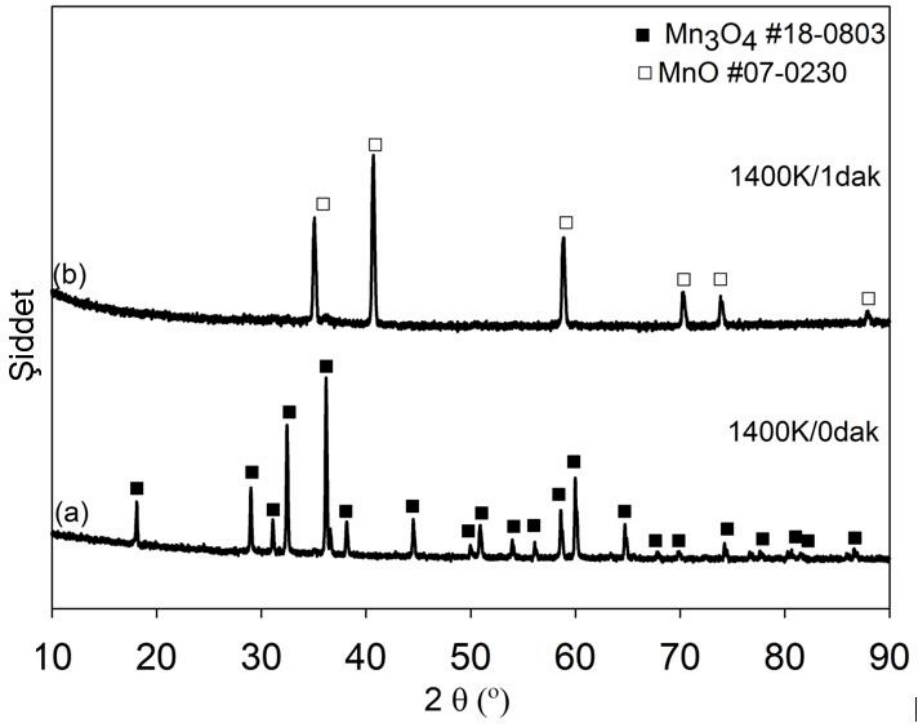
1300 K' de izotermal olmayan (1300K/0dak) ve izotermal olan (1300K/2dak-1300K/15dak) deneylerde, katı ürünlerin karakterizasyonundan elde edilen SEM analiz görüntilerinde, Şekil 4.23.(a-d)' de görüldüğü üzere ürün morfolojisinde başlangıç toz morfolojisinde olan çubuksu partikül hakimdir. Yüksek sıcaklık sonucunda paryikül boyutunda başlangıç tozuna göre büyüme gözlemlenmiştir.





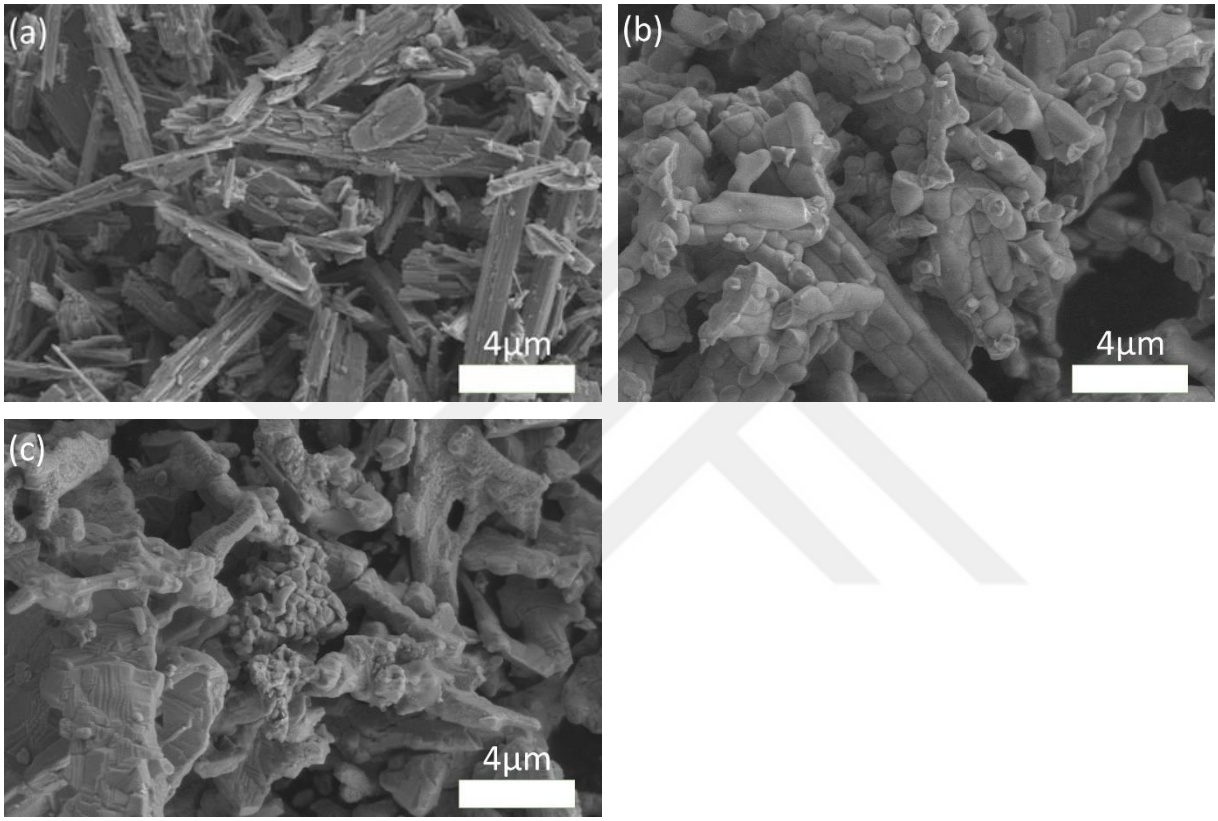
Şekil 4.23: 1300 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1300K/0dak; (c)1300K/2dak; (d)1300K/15dak.

Şekil 4.24' de 1400 K sıcaklıkta izotermal ve izotermal olmayan şartlarda yapılan deneylerden elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. pattern (a) ve (b) sırasıyla başlangıç 1400K/0dak ve 1400K/1dak da elde edilen ürünlere aittir. 1400K/0dak (patten ab) katı ürün XRD analizinde ise Mn_3O_4 pikleri görülmektedir. Ancak 1400K/1dak (pattern b)' deki piklerin şiddeti, MnO_2 oksid tozunun MnO' ya indirgendiğini göstermektedir.



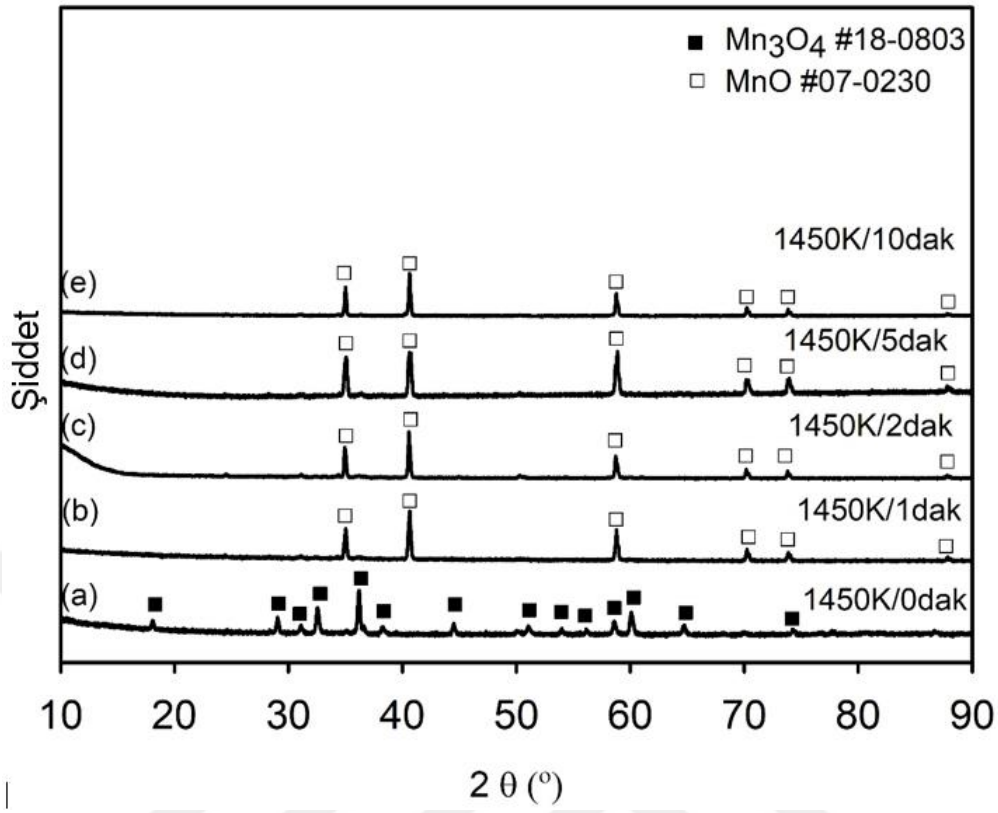
Şekil 4.24: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 1400 K' de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1400K/0dak; (b) 1400K/1dak.

1400 K' de izotermal olmayan (1400K/0dak) ve izotermal olan (1400K/1dak) deneylerde, katı ürünlerin karakterizasyonundan elde edilen SEM analiz görüntilerinde, toz morfolojisi yüksek sıcaklıkta sinterleme sonucu başlangıç oksid tozunun morfolojisinde olan çubuksu partikül şeklinden küresel forma geçiş yapmıştır. Şekil 4.25.(b-c)' de görüldüğü üzere partikül boyutunda yüksek sıcaklık sonucunda orjinal oksid tozu partikül boyutuna göre (Şekil4.25.(a)) büyüme gözlemlenmiştir.



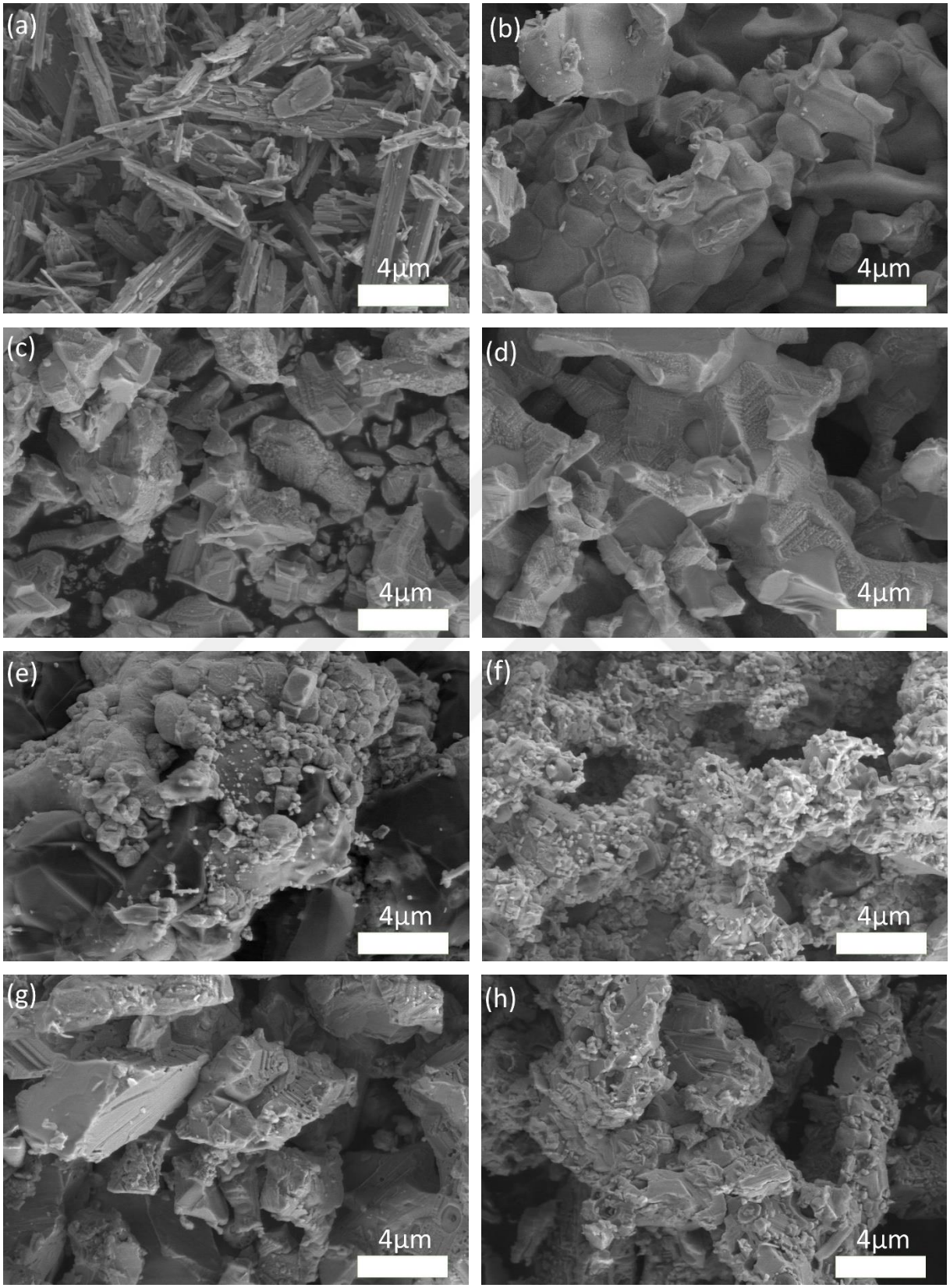
Şekil 4.25: 1400 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1400K/0dak; (c)1400K/1dak.

Şekil 4.26.' da 1450 K sıcaklıkta izotermal ve izotermal olmayan şartlarda yapılan deneylerden elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. 1450K/0dak, 1450K/1dak, 1450K/2dak, 1450K/10dak, 1450K/5dak ve 1450K/15dak' da yapılan deneylere ait XRD analizleri sırasıyla pattern (a), (b), (c), (d) ve (e)' de verilmiştir. 1450K/0dak ait XRD patterninde (patten a) tek faz Mn_3O_4 ait yer almaktadır. 1450 K' de MnO_2 başlangıç tozunun etanolle izotermal olarak indirgenmesiyle 1-10 dakika bekleme süresi içerisinde mangan dioksit tozunun tamamen MnO' ya dönüştüğü görülmektedir (pattern (b), (c), (d) ve (e)).



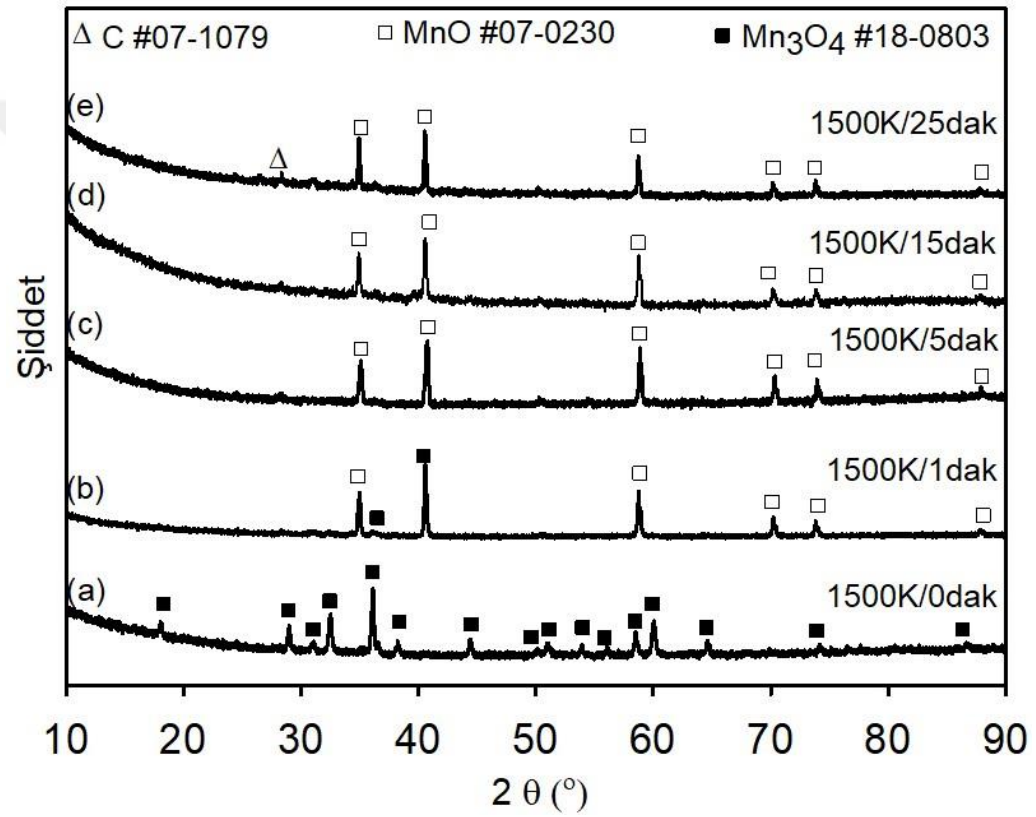
Şekil 4.26: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 1450 K' de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1450K/0dak; (b)1450K/1dak; (c)1450K/2dak; (d)1450K/10dak; (e)1450K/5dak ve (f)1450K/15dak.

1450 K' de izotermal olmayan (1450K/0dak) ve izotermal olan (1450K/1dak-1450K/2dak-1450K/5dak-1450K/10dak-1450K/15dak-1450K/15dak) deneylerde, katı ürünlerin karakterizasyonundan elde edilen SEM analiz görüntilerinde, toz morfolojisi yüksek sıcaklıklar ve artan bekleme süreleri sonucu sinterlenerek başlangıç oksid tozunun morfolojisinde olan çubuksu partikül şeklinden, partiküllerin birleşmesiyle küresel forma geçiş yapmıştır. Şekil 4.27.(a-h)' de görüldüğü üzere partikül boyutunda bekleme süresi ve sıcaklık artışı sonucunda başlangıç oksid tozunun ortalama partikül boyutuna göre artış gözlemlenmiştir.



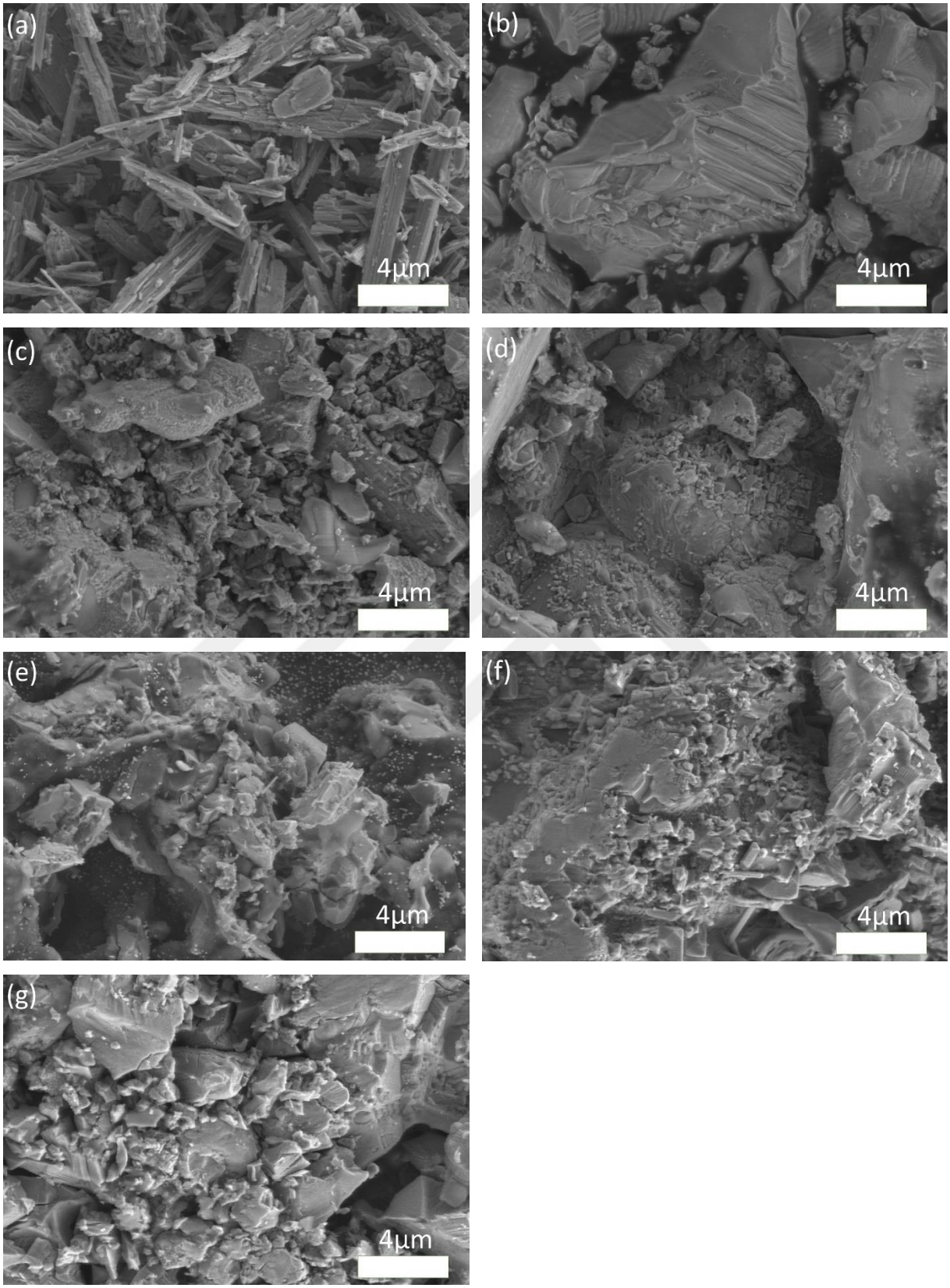
Şekil 4.27: 1450 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri. (a)MnO_2 orjinal tozu; (b)1450K/0dak; (c)1450K/1dak; (d)1450K/2dak; (e)1450K/10dak; (f)1450K/15dak; (g)1450K/5dak; (h)1450K/15dak.

Şekil 4.28’ de 1500 K sıcaklıkta izotermal ve izotermal olmayan şartlarda yapılan deneylerden elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. Pattern (a), (b), (c) ve (d) sırasıyla 1500K/0dak, 1500K/1dak, 1500K/15dak ve 1500K/5dak’ da elde edilen ürünlere aittir. 1500K/0dak (patten a) katı ürün XRD analizinde Mn_3O_4 pikleri görülmektedir. Pattern (b)’ de düşük şiddetli Mn_3O_4 fazına ait piklerin yanı sıra yüksek şiddetli MnO fazına ait pikler yer almaktadır. Pattern (c) tek faz MnO fazından oluşmaktadır. Pattern (d)’ de ise MnO ‘ ya ait piklerin yanı sıra karbona ait piklerin de patternde yer aldığı artan bekleme süresiyle toz ürün üzerinde serbest karbonun biriktiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.28: MnO_2-C_2H_5OH deney sisteminde, 1500 K’ de elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) 1500K/0dak; (b)1500K/1dak; (c)1500K/5dak; (c)1500K/15dak ve (e)1500K/25dak.

Şekil 4.29.(a-g)’ de 1500 K’ de izotermal olmayan (1500K/0dak) ve izotermal olan (1500K/1dak-1500K/2dak-1500K/15dak-1500K/25dak-1500K/10dak-1500K/5dak) deneylerde, katı ürünlerin karakterizasyonundan elde edilen SEM analiz görüntilerinde, toz morfolojisi yüksek sıcaklıklar ve artan bekleme süreleri sonucu sinterlenerek başlangıç oksid tozunun morfolojisinde olan çubuksu partikül şeklinden, küresel forma geçiş yapmıştır. Partikül boyutunda bekleme süresi ve sıcaklık artışı sonucu başlangıç oksid tozunun ortalama partikül boyutuna göre artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.29: 1500 K' de izotermal ve nonizotermal şartlarda yapılan deneylerden elde edilen katı ürün karakterizasyonunun SEM görüntüleri, (a)MnO_2 orjinal tozu. (b)1500K/0dak; (c)1500K/1dak; (d)1500K/15dak; (e)1500K/25dak; (f)1500K/10dak; (g)1500K/5dak.

5. TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, pirometalurjik yöntemler kullanılarak farklı sıcaklıklarda (800 K-1500 K), elektrik elektronik endüstrisi başta olmak üzere katalizör, su arıtma ve çevresel uygulamalarda kullanıldığı için stratejik öneme sahip mangan dioksitin (MnO_2), izotermal ve izotermal olmayan koşullarda etanol (C_2H_5OH) ile indirgenmesi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar kılavuzluk etmesi amacıyla Mn-O-C-H-Ar sisteminde yapılan termodinamik analizlerin sonuçları deneysel çalışmalardaki kurguyu planlamada yardımcı olmuştur. Şekil 4.1 (a-e)' de verilen 1500-1800 K sıcaklık aralığında katı faz alan ile Şekil 4.2' (a-d)' de verilen gaz ürün grafikleri dikkate alınarak Mn-O-C-H-Ar sisteminde özellikle kısmi basıncı 10^{-10} atm' den büyük indirgeyici gazlarla (H_2, CO, CO_2, H_2O ve CH_4) muhtemel bazı indirgenme reaksiyonları Denklem 5.1-5.11' de verilmiştir.

$C_2H_5OH \rightarrow CH_4+CO+H_2O$ (5.1)

$CH_4 \rightarrow C+2H_2$ (5.2)

$MnO_2+H_2 \rightarrow MnO+H_2O$ (5.3)

$MnO_2+C \rightarrow MnO+CO$ (5.4)

$MnO_2+ 2CH_4 \rightarrow Mn +2CO +4H_2$ (5.5)

$MnO_2+ 2C \rightarrow Mn +2CO$ (5.6)

$MnO_2+C \rightarrow MnO+CO$ (5.7)

$MnO_2+H_2 \rightarrow MnO+H_2O$ (5.8)

$MnO+ H_2 \rightarrow Mn +H_2O$ (5.9)

$MnO+ C \rightarrow Mn +CO$ (5.10)

$MnO+ CH_4 \rightarrow Mn +CO+H_2$ (5.11)

Mangan cevherinin katı olduğu sıcaklıklarda (cevhere bağlı olarak genellikle 1473 K' nin altında), mangan oksit oldukça yavaş indirgenmektedir [32]. Bu nedenle MnO_2' nin indirgenme davranışını detaylı araştırmak için düşük sıcaklıklar deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Bu amaçla deneysel çalışmalarda tüm sıcaklıklarda (800 K-1500 K) MnO_2 tozunun sadece argon atmosferindeki indirgenme davranışını incelemek için izotermal olmayan şartlarda deneysel çalışmalar yapılmıştır. İzotermal olmayan şartlarda sıcaklığa bağlı olarak % ağırlık değişimlerindeki değişim Tablo 5.1' de verilmiştir. Tablo 5.1' den görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça argon atmosferi altında elde edilen ürünlerin % ağırlık değişimlerinde azalma

gerçekleşmiştir. MnO_2' in argon atmosferinde 473 K-1273 K sıcaklık aralığında izotermal olmayan indirgenme davranışını incelemek için yapılan deneysel çalışmada MnO_2' in (pirolüsit) ~ 753 K' de Mn_2O_3'e (biksbit) termal bozunmaya başladığı, Mn_2O_3' ün ise ~ 948 K'de Mn_3O_4' e bozunduğu, 1188 K' de ise saf Mn_3O_4 elde ettiklerini belirtmişlerdir [33]. Yapılan deneysel çalışmalarda 800 K' de elde edilen ağırlık kaybının (%97) 1500 K' de % 86' ya azalmasının MnO_2'nin inert atmosfer altında termal bozunarak manganın diğer oksit formlarına dönüşmektedir. Bu durum XRD analiz sonuçları ile teyit edilmiştir. İzotermal olmayan şartlarda elde edilen Bölüm 4.4' te verilen katı ürün analizlerinde 800K' de (Şekil 4.12 (pattern b)), 900K' de (Şekil 4.14 (patten b)) ve 1200-1500 K sıcaklık aralığında (Şekil 4.20 (pattern a); Şekil 4.22 (pattern a); Şekil 4.24 (pattern a); Şekil 4.26 (pattern a); Şekil 4.28 (pattern a)) elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde sırasıyla MnO_2, Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 fazlarının elde edildiği tespit edilmiştir. MnO_2 başlangıç oksit tozunda artan sıcaklıkla beraber argon atmosferi altında $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ faz dönüşümlerinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum elde edilen deneysel % ağırlık ölçüm değerlerinin, teorik % mangan oksit dönüşüm değerleriyle kıyaslanmasıyla da teyit edilmiştir.

Tablo 5.1: İzotermal olmayan (0 dakika) koşullarında 800 K - 1500 K sıcaklığında elde edilen ağırlık değişim yüzdeleri

Sıcaklık (K)	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1450	1500
Ağırlık Değişimi (%)	%97	%90,4	%88,4	%89,9	%85,82	%87	%87	%85	%86

İzotermal olmayan şartlarda 1323 K- 1673 K sıcaklık aralığında Ar, He ve H_2 gazı altında saf MnO ve çeşitli oranlarda grafit ile hazırlanan MnO/C karışımlarının karbotermal indirgemesi konusunda deneysel çalışmalar yapılmıştır [32]. Kononov ve diğerleri [32] MnO' nun karbotermal olarak en hızlı hidrojen, daha sonra helyum ve en son olarak argon atmosferi altında olduğunu belirtmişlerdir. Çünkü oda sıcaklığında (yaklaşık 298 K) hidrojen, helyum ve argonun difüzyon katsayısı yaklaşık olarak sırasıyla 0.61, 0.19 ve 0.155 cm^2/s olarak kabul edilmektedir. Bu katsayılar gazın yayılma hızının, moleküller arasındaki çarpışmaların sıklığına bağlı olarak ne kadar hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla da, madde içindeki moleküllerin kinetik enerjilerini artar ve böylece moleküllerin daha hızlı hareket etmelerine, aynı zamanda madde içindeki moleküler boşlukların artmasına ve bunların sonucunda difüzyon hızının artırmasına neden olmaktadır [34]. Argon atmosferi altında MnO' nun karbotermal indirgenme reaksiyonlarında CO_2, CH_4, H_2 ve CO gaz bileşenlerinin önemli

rol oynadığını belirtmişlerdir [32]. Gaz atmosferinin karbotermal indirgenme üzerindeki etkisi, mangan cevherinin karbotermal indirgenme hızının helyumda argona göre daha hızlı olduğu ve hidrojende ise helyumdan daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Bu, CO' in helyum ve hidrojen içinde argona kıyasla daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olmasından (4 kat daha yüksek) ve hidrojenin indirgeme sürecine dahil olmasından kaynaklanmaktadır [35].

Yüksek sıcaklıkta etanol (C_2H_5OH), termal olarak parçalanabilir. Bu reaksiyon, etanol molekülünün termal olarak ayrışmasıyla gerçekleşmektedir. Bu parçalanma reaksiyonu çeşitli ürünlere neden olabilir, ancak ana ürünler genellikle hidrokarbonlar, su ve karbon monoksittir. Etanol, yeterli sıcaklıklarda (genellikle 400-600°C arasında) termal olarak parçalanmaktadır [35,36].

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2O \quad (5.12)$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (5.13)$$

Anacleto ve diğerleri [33] 1273 K-1473 K sıcaklık aralığında, hacimce %15 CH_4-%20H_2-%65Ar gazları altında hem izotermal hem de izotermal olmayan şartlarda MnO_2' nin indirgemesi üzerine çalışmışlardır. İzotermal şartlarda yapılan deneylerde MnO_2' nin 1273 K' de yaklaşık 380 dakikada, 1473 K' de ise 30 dakikaya yakın bir süre içerisinde MnO fazına dönüştüğünü belirtmişlerdir [33]. Bölüm 4.2' de verilmiş olan Şekil 4.3-4.11' de verilen ağırlık yüzde değişim grafiklerinde MnO_2' nin izotermal şartlarda 1 dakika içerisinde etanol atmosferi altında indirgenmeye başladığı görülmektedir. Genel olarak tüm sıcaklıklarda 5 dakika bekleme süresinden sonra ağırlık azalmasında kayda değer bir değişiklik gerçekleşmemiştir. Deneysel çalışmalarda sıcaklık ve süre arttıkça deneysel çalışmada kullanılan kayıkçıkların üzerinde deney sonrası siyah renkte serbest karbonun biriktiği gözlemlenmiş ve deney sonrası ağırlık ölçümlerinde de artış tespit edilmiştir. Örneğin 1500K/25dak (%84,6) numunesinde elde edilen ürünün ağırlık değişimi düşük bekleme sürelerinde elde edilen ağırlık değişimi değerlerine göre artmıştır. Yapılan XRD analizinde numunenin serbest karbon fazını da içerdiği belirlenmiş olup ürün ağırlık değerindeki artış ve deney sonrası kayıkçıkların kararmasının serbest karbondan kaynaklandığı ortaya çıkmıştır. Genel olarak XRD analizinden elde edilen faz tanımlamalarına dayanılarak MnO_2' nin Mn_2O_3' e daha sonra Mn_3O_4 ve MnO' ya dönüştüğü anlaşılmıştır.

Mangan, çelik üretiminde oksijen giderici bir katkı maddesi ferromangan formunda kullanılmaktadır. Ferromangan genellikle oksitlenmiş manganın indirgenmesiyle üretilmektedir. İndirgeme, metalotermik veya karbotermik indirgeme şeklinde

gerçekleştirilmiştir. Tüm indirgeme reaksiyonları endotermik olup bu reaksiyonların gerçekleştirilmesi için yüksek miktarda termal enerji gereklidir. Mangan oksit bileşiklerinin termal bozunması Denklem 5.14- 5.16' da verilmiştir [37].

$$2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + {}^1/_2O_2 \quad (5.14)$$

$$3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + 1/2O_2 \quad (5.15)$$

$$Mn_3O_4 \rightarrow 3MnO + 1/2O_2 \quad (5.16)$$

Mangan oksitlerin Denklem 5.12-5.14' te verilmiş olan reaksiyonlara göre termal indirgenmesi söz konusu olurken indirgeyici atmosfer altında mangan oksitler iki aşamada indirgenmektedirler. İlk aşamada oksijen açısından zengin mangan oksitlerin, MnO' ya indirgenmesi, daha sonra ikinci aşamada MnO' in metalik mangana indirgenmesidir. İndirgeme, MnO_2' nin Mn_2O_3' e ve Mn_2O_3' ün Mn_3O_4' e dönüşümü (723 K'nin üzerindeki sıcaklıkta) ile başlamaktadır. Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 fazları karbon veya karbon monoksit ile Mn-C-O sisteminde indirgenerek metalik mangan üretimi gerçekleştirilmektedir [38]. Bu çalışmadan elde edilen % ağırlık değişim değerleri literatürle uyumlu olup izotermal olmayan şartlarda MnO_2 başlangıç tozu 1200 K-1500 K sıcaklık aralığında Mn3O4 fazına dönüştüğü, izotermal şartlar altında ise tüm sıcaklıklar için genellikle 5 dakika bekleme süresinde başlangıç oksit tozunun MnO fazına dönüştüğü yapılan XRD analizi ile anlaşılmıştır.

Bölüm 4.4.1' de başlangıç tozu olan MnO_2 ve deney sonrası elde edilen katı ürünlerin SEM karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Şekil 4.13 (a)' da verilen başlangıç MnO_2 tozunun SEM görüntüsünden partikül morfolojisinin çubuksu olduğu, sabit sıcaklıkta artan bekleme sürelerinde elde edilen ürünlerin tane büyümesi nedeniyle ortalama partikül boyutlarının arttığı belirlenmiştir. İzotermal indirgeme şartlarında, MnO_2 başlangıç tozu farklı sıcaklık ve sürelerde mangan oksitin farklı oksit formlarına indirgenmiştir. Elde edilen ürünlerin morfolojileri artan sıcaklıkla (1200 K' den yüksek sıcaklıklarda) beraber tozların sinterlenmesi sonucu çubuksu formdan küresel forma dönüştüğü elde edilen mikroyapı görüntülerinden anlaşılmıştır (Şekil 4.27 (h)). Yüksek sıcaklık veya uzun süreli reaksiyon bekleme süresi tane büyümesini artırmaktadır. Ancak, aşırı yüksek sıcaklıklar veya uzun süreli indirgeme, aşırı büyümeye veya tane birleşmesine (sinterleme) neden olabilmektedir. İzotermal indirgeme şartlarında, MnO_2 etanol ile belirli bir sıcaklıkta ve sabit bir zamanda indirgenmektedir [38, 39]. Ayrıca 1100-1300 K sıcaklık aralığında elde edilen toz ürünlerin morfolojilerinde

partiküller üzerinde boşluklar ve aşındırma çukurları (etch pits) görüntüsünün oksijen kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir [31].

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında farklı sıcaklık ve sürelerde izotermal ve izotermal olmayan koşullar altında mangan dioksitin etanol gaz buharı atmosferinde MnO tozuna etanol ile indirgenebildiği ortaya konmuş olup genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemiyle yapılan termodimanik analizler proses kimyasının anlaşılması için kılavuzluk sağlamıştır.
- Yapılan deneysel çalışmada kullanılan m_{C2H5OH}/m_{MNO2} oranı yaklaşık 0.4' tür. 1500 K' de bu oranda elde edilecek katı ürünün MnO fazı olduğu görülmektedir.
- MnO_2 başlangıç oksit tozunda artan sıcaklıkla beraber izotermal olmayan şartlar altında argon atmosferi altında $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ faz dönüşümlerinin gerçekleştiği belirlenmiştir.
- İzotermal şartlar altında genel olarak XRD analizinden elde edilen faz tanımlamalarına dayanılarak MnO_2' nin Mn_2O_3' e daha sonra Mn_3O_4 ve MnO' ya dönüştüğü anlaşılmıştır.
- Başlangıç oksit tozunun morfolojisinin yapılan SEM analiziyle çubuksu formda olduğu artan bekleme ve sıcaklıkla tane büyümesine bağlı olarak partiküllerin boyutlarında artış tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda (1200 K - 1500 K) sinterlenmiş toz partiküllerinin morfolojide yer almaktadır.
- Yüksek sıcaklık ve bekleme süresinde elde edilen ürünlerin XRD analizinde serbest karbon fazının yer aldığı tespit edilmiştir.
- Sıvı etanol termal parçalanması sonucu ürün olarak H_2 ve CH_4' dan gazlarının oluşmasından dolayı MnO_2' nin indirgenmesinde indirgeyici ajan olarak kullanılabilirlik potansiyeline sahiptir.

7. KAYNAKLAR

[1] Eroğlu, G., Şahiner, M., 2019, Dünyada Ve Türkiyede Manganez, https://www.mta.gov.tr, [ziyaret tarihi : 29 Mayıs 2023].

[2] Eroğlu, G., Şahiner, M., 2020, Üretimden ticarete mangane, https://www.mta.gov.tr, [ziyaret tarihi : 29 Mayıs 2023].

[3] Büyükşahin, M,. 1991, Düşük Tenürlü Mangan Cevııerlerinden Manganın Ve Gümüşlü-Iangan Cevherlerinden Mangan Ve Gümüşün Kazanılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Dicle Üniversitesi.

[4] Yılmaz, V., 2013, Denizli-Tavas Karbonatlı Mangan Cevherinden Asidik Ortamda Mangan Çözünürlüğüne Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Bartın Üniversitesi.

[5] Görkem, E., 2014, Yerli Psilomelan Cevherinden Mangan Fosfat Üretimi, Fen Bölümleri Enstitüsü İstanbul Teknik Üniversitesi.

[6] Sevim, E., 2013, Hidrometalurjik Yöntemlerle Manganez Üretiminde Liç Çözeltilerinin Arıtımı İçin Kullanılan Proseslerin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[7] Eskier, U., https://www.makaleler.com/mangan-manganez-nedir-ozellikleri-faydalari, [Ziyaret tarihi: 06 Ocak 2023]

[8] Fırat, E,. 2017, Mangan Sülfat Monohidrat Ve Borik Asitten Hidrotermal Ve Katı-Hal Kombine Yöntemi İle Susuz Mangan Borat Üretimi Ve Karakterizasyonu, Fen Bilimleri Yıldız Teknik Üniversitesi.

[9] Othmer, K. 2005., Encyclopedia of Chemical Technology 4 Edition Volume 15. Wiley-Interscience, 486-532.

[10] Blanc, P.D., 2018, The early history of manganese and the recognition of its neurotoxicity, Neuro Toxicology, 64, 5-11.

[11] Arancı, E., 2014, Mekanik Aktivasyon İşlemine Tabi Tutulmuş Demirli Mangan Oksit Cevherinden Karbotermik Yöntemle Ferromangan Üretimine Karbonize Çay Atıklarının Etkisi, Yüksek lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü Fırat Üniversitesi.

[12] Cumbul Altay, M., Eroglu, S., 2013, Growth of multi-walled C nanotubes from pre-heated CH_4 using Fe_3O_4 as acatalyst precursor, Diamond and Related Materials, 31, 19-24.

[13] Young, .A.C., Parter, L.S., 2019, Processing Of Selected Metals Minerals And Materials, Sme Mineral Processing And Extractive Metallurgy Handbook, In: Kavatra, K., Young, A.C., 12, Society For Mining Metallurgy And Exploration, USA, 978-0-87335-385-4, 1855-1883.

[14] Pavlov, V.P., Levin, Y.A., Alekseev, B.E., 1968, Ferroalaşımların İstihsali Elektrometalurji Kitabı ,İTÜ Matbaası Gümüşsuyu, 104-175.

[15] Kılıçaslan, E., 2013, Elektrolitik Mangan Üretiminde Kullanılan Mangan Sülfat Çözeltisinin Yüksek Karbonlu Ferromanganın Liçi Yoluyla Eldesi Ve Proses Optimizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[16] Taşlıyan, M., 2020, Toz Metalurjisi İle Üretilen Mangan Çeliğine TiC, TiN Ve TiCN İlavesinin Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklere Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Karabük Üniversitesi.

[17] Ateşok, G., 1979, Trakya - Binkılıç Yöresi Düşük Tenörlü Manganez Cevherlerinin Zenginleştirilmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri enstitüsü İstanbul Teknik Üniversitesi.

[18] Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, https://www.mta.gov.tr, [Ziyaret tarihi: 4 Nisan 2023]

[19] Pisarczyk, K., 2005, Manganese Compounds, In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (Ed.), Vol 15, Carus Chemical Company, Illinois, Birleşik Amerika Devletleri, ISBN: 9780471238966.

[20] Taylor, G. B., Starkweather, H. W., 1930, "Reduction of metal oxides by hydrogen", J. Am. Chem. Soc., 52 (6), 2314–2325.

[21] Aydın, S., 2014, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri için Termodinamik (1. Baskı). İstanbul: Literatür Yayıncılık, İstanbul.

[22] Ostrovski, O., 2014, The Use of Natural Gas for Reduction of Metal Oxides: Constraints and Prospects. In : Mackey, P.J., Grimsey, E.J., Jones, R.T., Brooks, G.A. (ed.), Celebrating the Megascale, Springer: Cham, New York, 529-536.

[23] Bokros, J.C., 1969, Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon, Chemistry and Physics of Carbon, 5, 1-110.

[24] Muradov, N., Smith, F., Raissi, A., 2005, Catalytic dissociation of hydrocarbons: a route to CO_2 –Free Hydrogen, Paper 10, 15th Annual Saudi-Japanese Symposium Catalyst in Petroleum Refining & Petrochemicals, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Saudi Arabia, KFUPM Research Institute, November 27-28.

[25] Demir, F., 2022, Orta Manganlı İleri Yüksek Mukavemetli Çeliklerde Krom İlavesinin Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklere Etkisi, Fen Bölümleri Enstitüsü Fırat Üniversitesi.

[26] Eroğlu, S., Gallois, B., 1991, Growth And Structure Of TiC Coatings Chemically Vapor Deposited On Graphite, Journal Of Materials Science, 30, 1754-1759.

[27] Errikson, G., 1975, Thermodynamic Studies Of High Temperature Equilibria, Chemica Scripta, 100-103.

[28] Chase Jr, M.W., 1998, NIST-JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, 1-1963.

[29] Barin, I. 2008. Thermochemical Data of Pure Substances (3. Baskı). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.

[30] Besmann, Theodore M., 1977, SOLGASMIX-P, a Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems, Oak Ridge National Laboratory.

[31] Cumbul Altay, M., Eroglu, S., 2019, Synthesis of Mo_2C from MoO_3 and C_2H_5OH, The Minerals, Metals & Materials Society, 71, 2806-2811.

[32] Kononov, R., Ostrovski, O., Ganguly, S., 2008, Carbothermal Reduction of Manganese Oxide in Different Gas Atmosphere, Metall. Mater. Trans. B., 39, 662–668.

[33] Anacleto, N., Ostrovskı, O., Ganguly, S., 2004, Reduction of Manganese Oxides by Methane-containing Gas, ISIJ International, Vol. 44(9), 1480–1487.

[34] Seeger, A., 1975, The Temperature Dependence of the Diffusion Coefficient and of the Trapping Rate of Positrons in Metals, Appl. Phys. 7, 257—263.

[35] Rotzoll, G., 1985, High-Temperature Pyrolysis Of Ethanol, Journal of Analytical and Applied Prolysis, 9, 43-52.

[36] RDewan, M.A., Zhang, W.G., Ostrovski, O., 2009, Carbothermal reduction Of Titania İn Different Gas Atmospheres, University of Wollongong Research Online, Vol 40b, 62-69.

[37] Şeşen, E.F., 2017, Practical reduction of manganese oxide, Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul Technical University, 1(1), 1-2.

[38] Olive-Méndez, S.F., López Antónb, R., Holguín-Momacaa, J.T., 2019, Grain Growth Kinetics And Magnetic Properties of a Vanadium-Doped ZnO dilute magnetic oxide, Advanced Materials Research Cente, Vol.46(2), 2116-2121.

[39] Han, J., Mantas, P.Q., Senos, A.M.R., 2000, Grain Growth in Mn-Doped ZnO, Journal of the European Ceramic Society, 20, 275-2758.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Sanaz ESMAEILI SHIRVANSHAH Yüksek Lisans Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%13	%12	%1	%3
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	polen.itu.edu.tr İnternet Kaynağı	%3
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%2
3	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%2
4	www.mta.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
5	9lib.net İnternet Kaynağı	%1
6	docplayer.biz.tr İnternet Kaynağı	%1
7	libratez.cu.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
8	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<%1
9	acikerisim.sakarya.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Sanaz ESMAEILI SHIRVANSHAHI

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Sanaz ESMAEILI SHIRVANSHAHI

PATENT HAKKI İZNİ