

KARBONATLI MANGAN CEVHERİNİN İZOTERMAL OLMAYAN DEKOMPOZİSYON KİNETİĞİ

Fatih APAYDIN¹ Kenan YILDIZ²

¹Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bartın
²Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya

ÖZET

Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin izotermal olmayan dekompozisyon kinetiği incelenmiştir. Cevher $MnCO_3 \xrightarrow{400-600^\circ C} MnO_2 \xrightarrow{>600} Mn_2O_3$ şeklinde dekompozisyona uğramaktadır. Kissenger denklemiyle yapılan izotermal olmayan kinetik incelemede mangan karbonattan ($MnCO_3$) mangan dioksit (MnO_2) ve mangan dioksitten (MnO_2) mangan trioksit (Mn_2O_3) dönüşümünün aktivasyon enerjileri sırasıyla 185,7 kJ/mol ve 217,3 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: karbonatlı mangan cevheri, izotermal olmayan kinetik, dekompozisyon kinetiği

THE NON-ISOTHERMAL KINETICS OF DECOMPOSITION OF MANGANESE CARBONATE ORE

ABSTRACT

The non-isothermal kinetics of decomposition of manganese carbonate ore from Denizli – Tavas region was studied. The ore decomposed according to a serie of reaction, $MnCO_3 \xrightarrow{400-600^\circ C} MnO_2 \xrightarrow{>600} Mn_2O_3$. By using of Kissenger equation, the activation energies for the decomposition of $MnCO_3$ to MnO_2 and the transformation of MnO_2 to Mn_2O_3 were calculated as 185,7 kJ/mol and 217,3 kJ/mol, respectively.

Keywords: manganese carbonate ore, non-isothermal kinetics, decomposition kinetics

1. GİRİŞ

Mangan cevherleri metalurjik, batarya ve kimya endüstrisinde kullanma amaçlı olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Metalurjik mangan cevheri % 48-50 Mn, batarya endüstrisinde kullanılan mangan cevheri % 78-85 MnO_2 , kimya endüstrisinde kullanılan mangan cevheri % 74-84 MnO_2 içermektedir. Mangan cevheri parça halinde veya öğütülmüş olarak, konsantre olmuş, kalsine edilmiş, sinterlenmiş veya peletlenmiş şekillerde satılır. Dünya toplam mangan baz rezervleriyaklaşık 5 milyar ton olup, bu rezervlerin % 90'ı Güney Afrika ve Ukrayna'da

bulunmaktadır. Ayrıca, okyanus diplerindeki nodullerde çok önemli mangan kaynaklarıdır. En çok rezerve Güney Afrika sahip olmasına rağmen mangan cevheri üretiminde başı çeken ülke Çin'dir. Uluslar arası mangan ticareti, Avrupa, Kuzey Amerika, Japonya ve Güney Doğu Asya'daki endüstrileşmiş ülkelerin tüketimi ile yakın ilişkilidir. Günümüzde endüstrileşmiş ülkelerin çoğu mangan gereksiniminin çoğunu alایشım olarak üretmektedir. Birleşik Krallık ve Almanya mangan alایشımlarının üretimine odaklanmışlardır. Avrupa'da Fransa, Norveç ve İspanya gibi ülkeler de bu tür ferroalایشımların ihracatçısı olmaya başlamışlardır[1-3].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Cevherin Temini ve Karakterizasyonu

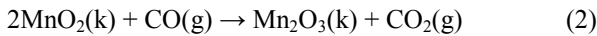
Türkiye mangan rezervleri görünür+muhtemel yaklaşık 4.56 milyon ton olup en önemli mangan rezervi 4 milyon ton ile Denizli - Tavas bölgesinde bulunmaktadır. Ayrıca, ülkemizde belirli bölgelerde yaygın olarak mangan cevher yatakları bulunmaktadır. Ancak tenör ve rezervleri dünya mangan yatakları ile kıyaslandığında küçüktür. Türkiye’de mangan cevheri üretimi Denizli-Tavas-Ulukent’de yapılmaktadır. Üretim ağırlıklı olarak Erdemir tarafından tüketilmektedir. Türkiye’de mangan kullanım alanları manganın dünyadaki kullanım alanlarıyla paralellik göstermektedir. Türkiye’de mangan başlıca demir-çelik ve kimya sanayinde kullanılmaktadır. Genelde mangan tüketiminin yaklaşık % 95’i parça mangan cevheri ve alaşımları şeklinde demir-çelik endüstrisinde, % 5’i de kimya sanayinde olmaktadır. Kimya sanayinde kullanılan mangan, değişik sahalarda ve miktarlarda olmak üzere, suni gübre, cam, pil, seramik, oto boyası, refrakter, çimento, ilaç, fotoğrafçılık, petrokimya ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır [1].

Doğal formunda karbonatlı mangan cevheri çok az ticari öneme sahiptir. Genellikle işleme tabi tutularak metalik forma ya da elektrolitik mangan dioksit veya kimyasal yollarla üretilen mangan dioksit dönüştürülür [4,5]. Dört değerlikli manganın (MnO_2) asidik ortamda çözünmediği ve liç işlemleri öncesi redüklenmesi gerektiği ifade edilmektedir. Endüstriyel olarak bu işlem karbon ya da redükleyici bir gaz ortamında cevherin ısıtılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu proses döner fırında 700-800°C aralığında yapılır [6].

Shaheen ve Selim [7] saf mangan karbonatla yaptıkları çalışmada ilk ağırlık kaybının yaklaşık 300°C de başladığını, bu reaksiyonun mangan karbonatın mangan dioksit parçalanması (Kademe 1) olduğunu belirtmiştir.



İkinci ağırlık kaybını ise yaklaşık 440°C den itibaren gözlemişlerdir. Bu reaksiyonun da mangan dioksidin mangan trioksit dönüşümü (Kademe 2) olarak belirtmişlerdir.

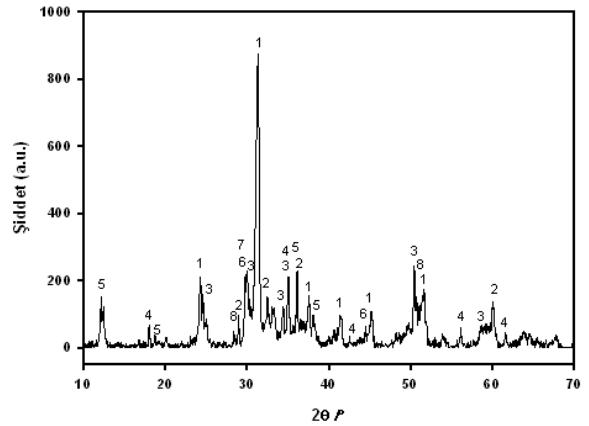


Lei vd.[8], $MnCO_3$ maddesinden MnO ve Mn_2O_3 üretimi üzerinde çalışmışlar, MnO_2 ’i yaklaşık 800°C de ısıtılmasıyla Mn_2O_3 ’e dönüştüğünü ifade etmişlerdir.

Bu çalışmada, Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin dekompozisyon kinetiği termal analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Denizli – Tavas bölgesinin karbonatlı mangan cevheri, Erdemir Demir Çelik Fabrikası’ndan temin edilmiştir. Cevher halkalı değirmende öğütülmüş ve 100 mikron elek altı olacak hale getirilmiştir. Karbonatlı mangan cevherinin elementel XRF analizi Spektro X-Lab cihazıyla alınmıştır. Cevherin XRF sonuçlarına göre cevherde elementel bazda %36.16 Mn, %4.9 Si ve %2.23 Fe bulunmaktadır.

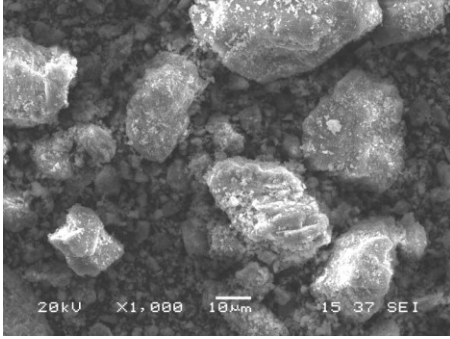
Karbonatlı mangan cevherinin X-ışını difraksiyon analizi (XRD) Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında, RIGAKU marka cihaz ile yapılmıştır. Cevherin XRD analizi Şekil 1’de verilmiştir. XRD analizine göre cevherde ana bileşenler olarak Rhodochrosite ($MnCO_3$) ve Hausmannite (Mn_3O_4) ile birlikte Mangan silikat (Mn_2SiO_4), Lizardite ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), Welinite (Mn_4SiO_7), Jacobsite ($MnFe_2O_4$), Kalsiyum alüminyum oksit ($CaAl_2O_4$) ve Kuvartz (SiO_2) bulunmaktadır.



Şekil 1. Karbonatlı mangan cevherinin XRD analizi [1- Rhodochrosite, $MnCO_3$, 2- Hausmannite, Mn_3O_4 , 3- Mangan silikat, Mn_2SiO_4 , 4-Jacobsite, $MnFe_2O_4$, 5- Lizardite, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, 6- Kuvartz, SiO_2 , 7- Kalsiyum alüminyum oksit, $CaAl_2O_4$, 8-Welinite, Mn_4SiO_7]

Şekil 2’de, karbonatlı mangan cevherinin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü verilmiştir. Cevherdeki partiküllerin 100 mikron altı olduğu ve 10 mikron altında da birçok partikül içerdiği gözlenmektedir.

Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin farklı ısıtma hızlarındaki (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) termal analizleri Universal TA Instruments cihazıyla argon atmosferi altında, 1200°C ye kadar alınmıştır.

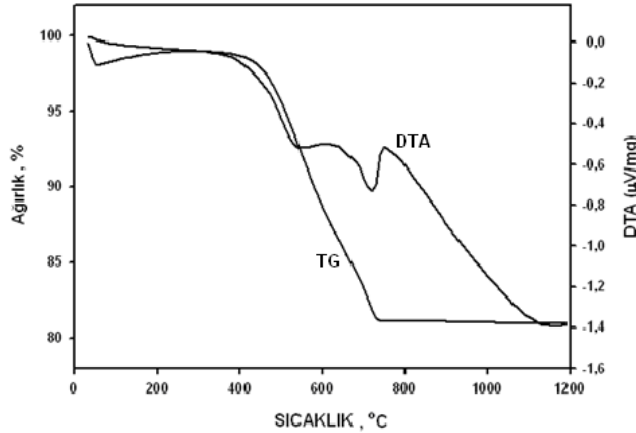


Şekil 2. Karbonatlı mangan cevherinin SEM görüntüsü

2.2. İzotermal Olmayan Kinetik Analiz

Termal analiz metodlarını kullanarak reaksiyonların kinetiğini incelemek üzere birçok çalışma yapılmaktadır, özellikle termal dekompozisyon olaylarının kinetik araştırmalarında termal analiz yöntemleri kullanılmaktadır [9,10]. Bir dekompozisyon reaksiyonunda, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olarak aktivasyon enerjisini tespit etmek için Kissinger denklemi kullanılabilir.

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{R \cdot T_p} - \ln\left(\frac{A \cdot R}{E}\right) \quad (3)$$

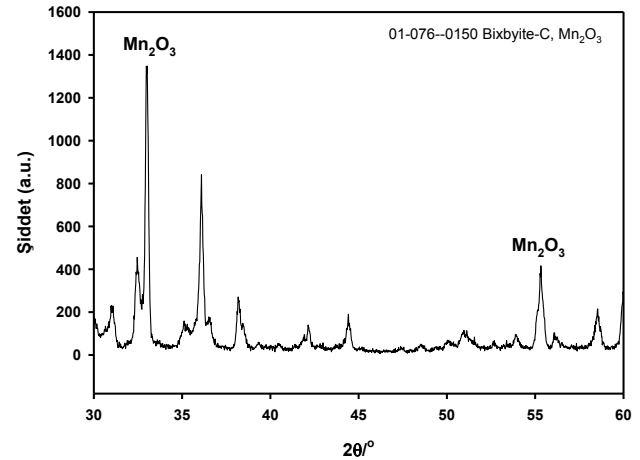


Şekil 3. Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin termal analizi

Denklemin (3) deki T_p , DTA eğrisindeki pik sıcaklığı, R gaz sabiti, E aktivasyon enerjisi ve A sabittir. Değişen ısıtma hızına bağlı olarak $1/T_p$ ye karşılık $\ln(T_p^2/\beta)$ grafiği çizildiğinde, mevcut eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E) tespit edilebilmektedir [11].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

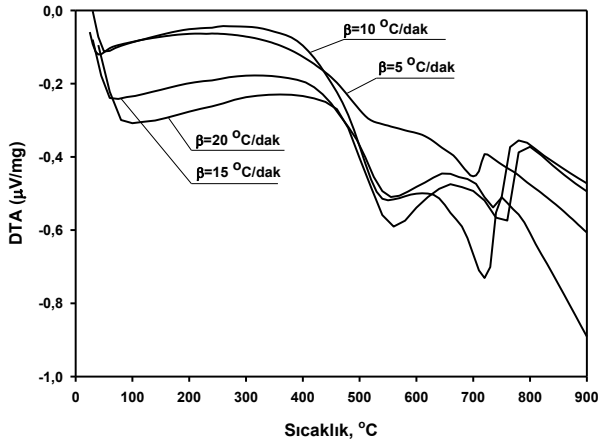
Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin argon atmosfer altındaki termal analizi (TG/DTA) ise Şekil 3’de verilmiştir. Şekildeki DTA eğrisinde iki endotermik pik gözlenmektedir. Yaklaşık 400°C den itibaren 600°C ye kadar görülen ilk endotermik reaksiyon karbonatlı mangan cevherinin parçalanması sonrası $MnCO_3 \rightarrow MnO_2$ (*Kademe 1*) dönüşümüdür. Hemen akabinde 600 – 750°C aralığında ise ikinci bir endotermik reaksiyon gözlenmekte olup bu da $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (*Kademe 2*) dönüşümüdür. Nihai ürünün doğruluğunu incelemek üzere bir miktar karbonatlı mangan cevheri 750°C de 1 saat tutulmuş ve XRD analizi alınmıştır. Bu analiz Şekil 4’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde $2\theta \approx 33^\circ$ ve 55° açılarında Mn_2O_3 ‘in ilk iki yüksek piki gözlenmiştir.



Şekil 4. 750°C de 1 saat fırında tutulmuş karbonatlı mangan cevherinin X-ışını analizi

Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin dekompozisyon kinetiğini diferansiyel termal analiz yöntemiyle incelemek üzere cevherin dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) ve argon atmosferi altında

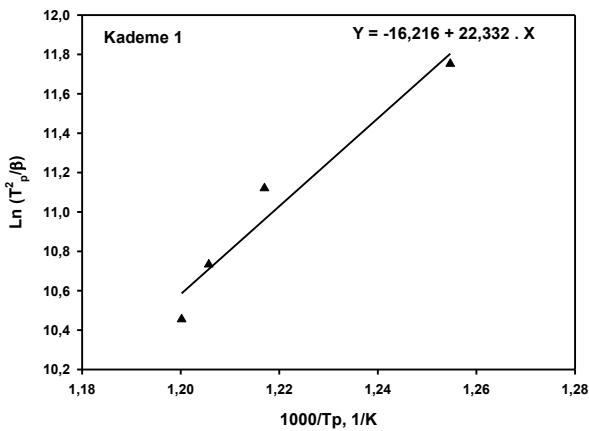
termal analizleri alınmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 5’te verilmiştir. Isıtma hızındaki artış ile pik sıcaklıklarında bir miktar ötelenme söz konusudur. Isıtma hızlarına ve bu ısıtma hızlarında elde edilen pik sıcaklıklarına bağlı olarak iki farklı kademenin kinetik incelemesi yapılmaya çalışılmıştır. Farklı ısıtma hızlarındaki pik sıcaklıkları Tablo 1’de verilmiştir.



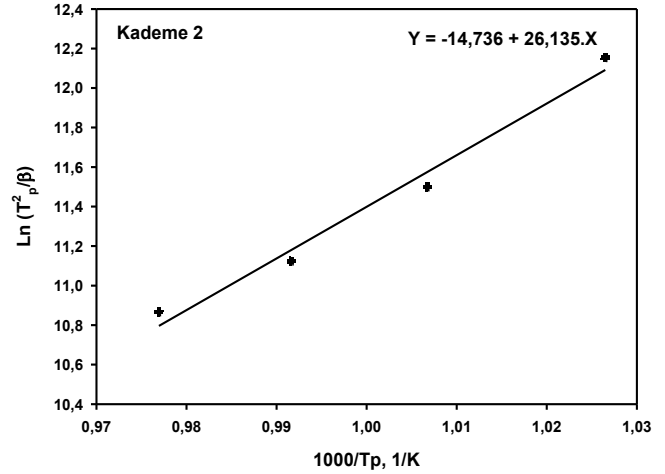
Şekil 5. Denizli – Tavas karbonatlı mangan cevherinin argon atmosferi altında farklı ısıtma hızlarında alınan termal analizi

Tablo 1. Farklı ısıtma hızlarındaki Kademe 1 ve Kademe 2 için pik sıcaklıkları

Isıtma Hızı (β) °C/dak	Kademe 1	Kademe 2
	Pik Sıcaklığı, K	Pik Sıcaklığı, K
5	797.0	974.2
10	821.7	993.3
15	829.4	1008.4
20	833.2	1023.6



Şekil 6. Kademe 1 ($MnCO_3 \rightarrow MnO_2$) için $Ln(T_p^2/\beta) - 1000/T_p$ grafiği



Şekil 7. Kademe 2 ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$) için $Ln(T_p^2/\beta) - 1000/T_p$ grafiği

$MnCO_3 \rightarrow MnO_2$ (Kademe 1) ve $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (Kademe 2) dönüşümleri için farklı ısıtma hızına bağlı olarak $1/T_p$ ye karşılık $Ln(T_p^2/\beta)$ grafikleri sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir. Bu grafiklerin eğimi E/R değerine eşit olup dönüşüm reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri tespit edilmiştir. Buna göre $MnCO_3 \rightarrow MnO_2$ dönüşümü için aktivasyon enerjisi 185,7 kJ/mol, $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ dönüşümü için aktivasyon enerjisi 217,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR

Denizli – Tavas bölgesi karbonatlı mangan cevherinin dekompozisyon kinetiğinin termal analizle (DTA) incelenmesi sonucunda dekompozisyon olayının iki kademede gerçekleştiği, 1. kademede mangan karbonatın ($MnCO_3$) mangan diokside (MnO_2) dönüştüğü, 2. kademede ise mangan dioksidin (MnO_2) mangan triokside (Mn_2O_3) dönüştüğü tespit edilmiştir. Kissenger denklemiyle yapılan izotermal olmayan kinetik incelemede mangan karbonattan ($MnCO_3$) mangan diokside (MnO_2) dönüşümünün aktivasyon enerjisi 185,7 kJ/mol, mangan dioksitten (MnO_2) mangan triokside (Mn_2O_3) dönüşümünün aktivasyon enerjisi 217,3 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, DPT:2629, ÖİK:640, s.64-78, Ankara 2001.
- [2]<http://www.manganese.org>
- [3] Essential Manganese – Annual Review, www.manganese.org, 2006
- [4] MOMADE, F.W.Y., Sulfuric acid leaching of the Nsuta manganese carbonate ore, Hydrometallurgy, 40, 123-134, 1996.
- [5] ARSLAN, C., ARSLAN, F., DEMİR, A., Sulfuric acid leaching of manganese carbonate ores and its kinetics, 10. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Cilt.1, 13-20, 24-28 Mayıs 2005, İstanbul, Türkiye.
- [6] YILMAZ, M., Direct leaching of Denizli-Tavas manganese ore with sulphuric acid, MSc Thesis, METU, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Sept. 1998.
- [7] SHAHEEN, W.M., SELİM, M.M., Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate, Thermochemica Acta, 332, 117-128, 1998.
- [8] LEI, S., TANG, K., FANG, Z., LIU, Q., ZHENG, H., Preparation of α - Mn_2O_3 and MnO from thermal decomposition of $MnCO_3$ and control of morphology, Materials Letters, 60, 53-56, 2006.
- [9] GALWEY, A.K., Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations ? A literature appraisal, Thermochemica Acta, 413, 139-183, 2004.
- [10] CABALLERO, J.A., CONESA, J.A., Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition, J.Anal.Appl.Pyrolysis, 73, 85-100, 2005.
- [11] BROWN, M.E., Introduction to Thermal Analysis-Techniques and Applications, 2nd Ed., Kluwer Academic Pub., NJ,USA, 2001.