



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Elektrolit mang. üret. etkin kriterler

Yüksek Lisans Tezi

İkbal Akkılıç

tef
MM
30
189

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

74

EKTROLİTİK MANGANDİOKSİD ÜRETİMİNDE ETKİN KRİTERLER

Arş. Gör. İkbâl AKKILIÇ

1988-1989
Yüksek Lisans Tezi

İSTANBUL

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : 87
Alındığı Yer : Fen Bilimleri Enst.
Tarih : 12/12/1990
Fatura :
Fiatı : 10.000 TL
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No : 47410
UDC : 54 378.242
Ek :

+

YILDIZ UNIVERSITESI
FEN BILIMLERI ENSTITUSU



ELEKTROLİTİK MANGANDİOKSİD ÜRETİMİNDE
ETKİNLİK KRİTERLERİ

Ars.Gör. İKBAL AKKİLİCİ

87

İçindekiler:

1:	GENEL BAKIŞ	1
1.1:	Mangan Cevherleri	1
1.2:	Türkiye'de Mangan Cevherleri ve Durumu	1
1.3:	Mangandioxidin Kimyasal ve Fiziksel özellikleri	3
1.4:	Doğal Mangandioxid Yatakları	6
2:	MANGANDIOXİDİN KULLANIM ALANLARI.....	7
2.1:	Pil Sanayinde	7
2.2:	Metalurjide	7
2.3:	Kimya Sanayinde	7
3:	MANGANDIOXİDİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	10
3.1:	Mn(VII)'nin Termik Parçalanmasıyla Eldesi.....	10
3.2:	Mn(VII), (VI), (V)'in Radyotermik Parçalanmasıyla	10
3.3:	Permanganat Çözeltilerinin Asidlendirilmesiyle	10
3.4:	Mn(V)'in Disproporsiyonlaşmasıyla Eldesi.....	11
3.5:	Mn(IV)'ün Hidroliziyle Eldesi.....	11
3.6:	Mn(III) Oksitten Eldesi.....	12
3.7:	Mn(NO ₃) ₂ XH ₂ O'nun Termik ve Radyotermik Parçalanması ile Eldesi.....	12
3.8:	Mn(II)'nin Yükseltgenmesiyle Eldesi.....	12
3.9:	MnO ₂ 'nin Modifikasyonlarının Saf Eldesi.....	14
4:	PİL SANAYİ İÇİN MANGANDIOXİD ÜRETİMİ.....	15
4.1:	Kimyasal İşleme Pil Cevheri.....	15
4.2:	Sentetik İşleme Pil Cevheri.....	15
4.3:	Elektrolitik MnO ₂ Üretimi.....	16
5:	ELEKTROLİTİK MnO ₂ ÜRETİMİ.....	16
5.1:	Elektrolitler.....	16
5.2:	Elektrodlar.....	18
6:	E.M.D. ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	20
6.1:	Tarihi Gelişimi.....	20
6.2:	EMD Yöntemlerinin İncelenmesi.....	20
7:	EMD ÜRETİMİNDE BİĞER KOŞULLAR.....	25
7.1:	Hücre Voltajı.....	25
7.2:	Anodik Reaksiyon.....	27
7.3:	Depositin İletkenliği.....	29
7.4:	Elektrolitin İletkenliği.....	30
7.5:	Katodik Reaksiyon.....	31
8:	EMD ÜRETİMİ İLE İLGİLİ NOTLAR.....	31
9:	BAKIR VE MANGANDIOXİDİN ELEKTROLİTİK OLARAK BİRLİKTE ELDESİ.....	33
10:	DENEYSEL KISIM.....	34
10.1:	Deney Düzenekği, Deney Koşulları.....	34
10.2:	Akım Veriminin Cu Derişimine Bağımlılığı.....	34
10.3:	Akım Veriminin Asid Derişimine Bağımlılığı.....	36
10.4:	Elektroliz Sırasında Akım Şiddeti Değişimi.....	36
10.5:	MnO Kalınlığının Akım Verimine Etkisi.....	38
10.6:	Sonuçların Değerlendirilmesi.....	38

1988-1989 öğretim yılında "ELEKTROLİTİK MANGANDİOKSİD ÜRETİMİNDE ETKİLİ KRİTERLERİN İNCELENMESİ" konulu tez çalışmamı tamamlamış bulunmaktayım.

Doğal mangan kaynaklarının değerlendirilmesinde olduğu kadar endüstrinin birçok dallarında, özellikle kimya ve pil endüstrilerinde mangandioksid üretim ve kullanımı oldukça önemlidir. Bu önemli konuda literatür çalışması ve üniversitemiz olanakları elverdiğince araştırma ve inceleme yapma olanağı elde etmiş olmam benim için son derece onur vericidir.

Çalışmalarım sırasında kullandığım tüm bilgilerde, bugüne değin edinmiş olduğum eğitimlerin tümünden bir parça olduğu inancıyla, bilgi dağarcığıma birşeyler atmış tüm hocalarıma sonsuz teşekkürler ederim. Ayrıca tez çalışmalarımnda özellikle yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Hüseyin Afşar'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İkbal Akkılıç, Yıldız Üniv. 1989

SUMMARY

Effective parameters of the electrolytic production of manganese dioxide

ÖZET:

In this study manganese dioxide was produced the electrolysis of

Bu çalışmada bakır sülfat ve mangansülfat içeren çözeltinin sülfat asidli ortamda, grafit elektrodlar kullanılarak elektrolizi yapılmıştır. Elektroliz sırasında katodda metalik bakır, anodda ise mangandioxid toplanmıştır. Tüm elektroliz işlemleri 90 - 95°C'de yapılmıştır.

Akım verimi üzerine bakır sülfat ve sülfat asidi konsantrasyonu etkileri araştırılmıştır. Deneysel verilere göre bakır sülfat konsantrasyonununun artması ile anod akım veriminde bir artma gözlenmiş, katod akım veriminde ise bir azalma saptanmıştır. Optimum anod ve katod akım veriminin 0.02 - 0.023 Cu (2+) iyonu içeren elektrolitle çalışıldığı zaman elde edileceği sonucu çıkarılmıştır.

Asid derişiminin değiştirilmesinin akım verimi üzerine önemli bir etki göstermediği ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak bakır ve mangandioxidin aynı anda elektrolizi sayesinde bir takım avantajlar elde edilmiştir. Örneğin toplam elektrik tüketiminde %90 civarında tasarruf sağlanırken tek bir sistem içerisinde her iki üretimi birlikte yapma olanağı doğmuştur.

Normal prosedurlerde katodda hidrojen ayrılırken bu işleme sinayı önemli olan bakır hidrojenin yerini almıştır.

SUMMARY

Effective parameters of the electrolytic production of manganese dioxide

In this study manganese dioxide was produced by the electrolysis of a solution containing manganese sulfate, copper sulfate and sulfuric acid. The products of the electrolysis were manganese dioxide at the anode and copper at the cathode. Graphite rods were used as anode and cathode. All of the electrolysis were carried out at 90-95°C.

The effects of sulfuric acid and copper sulfate concentrations upon the current efficiency were investigated and optimum conditions of electrolysis were determined.

Experimental results revealed that as the copper concentration was increased cathodic current efficiency decreased and the anodic current efficiency increased.

The variation of the acid concentration was nearly unaffected upon current efficiency.

As a result; the advantages of simultaneous electrolysis of Cu-MnO₂ were saving in electricity and decrease of hydrogen and oxygen evolution.

1. GENEL BAKIŞ

1.1: MANGAN CEVHERLERİ

U.S. Breau statik amaç için mangan filizini şöyle sınıflandırmıştır:

	%Mn
Mangan Filizi	35 yada daha fazla
Demirli Mn Filizi	10-35
Demirli Mn Filizi	5-10

Genel terim "Ferromangan filizi" U.S.B.M ile %35 Mn den daha küçük %5 Mn den daha büyük filizler için kullanıldı. Buna karşın endustride %2 Mn içeren filizlere ferromangan filizi dendi.

Pil cevheri MnO_2 'in sentetik grade A tipi min.%85 MnO_2 'e eşdeğer bağlanabilir oksijene, doğal grade A ise en az %75 MnO_2 'ye eşdeğer bağlanabilir oksijene sahip olmalıdır. Ticari kalitede doğal grade B min.%68 doğal MnO_2 'ye eşdeğer bağlanabilir oksijene sahip olmalıdır.

Kimyasal amaçla kullanılan mangan cevheri P-81-R özelliğinde iki çeşit olarak belirtildi. A tipi kimyasal proseslerde hidrokinon üretiminde olduğu gibi oksitleyici reaktif olarak kullanıldı. B tipi ise permananat yapımında kullanıldı. A ve B çeşidi için kimyasal bileşim aşağıda tabloda verilmiştir:

	Tip A %	Tip B %
min.mangandioksit:	80.0	82.0
min.mangan :		53.0
max.demir :	3.0	3.0
max.silikat :		5.0
max.aluminyum :		3.0
max.arsenik :		0.1
max.fosfor :		0.2

1.2: TÜRKİYE'DE MANGAN CEVHERİ VE DURUMU:

Mangan cevheri rezervleri bakımından zengin olan Türkiye, ham cevheri yeterince değerlendiremediği için çok miktarda ham cevher ihraç etmektedir. Buna karşın işlenmiş cevher (kalsine edilmiş ve zenginleştirilmiş mangan oksitleri ve sentetik MnO_2) ithal etmektedir. Bu bileşiklerden en önemlisi pil sanayinde önemli yer tutan γ - MnO_2 dir.

Tablo 1'de Türkiye'deki önemli mangan rezervleri gösterilmiştir. Tablo 2'de ise Türkiye'nin mangan cevheri ithalatı ülkeler bazında gösterilmiştir.

Pil teknolojisinde depolarizan olarak kullanılan MnO_2 de aranılan özellikler şunlardır:

- 1: Sağlanabilir oksijen miktarının fazla olması,
- 2: Manganın düşük oksidi MnO miktarının az olması,
- 3: Yüksek spesifik gravite,
- 4: İdeal kristal yapıda olma,
- 5: Kendiliğinden boşalmaya neden olacak safsızlıklar ve serbest oksitler olmamalıdır.

Tablo 1: TÜRKİYE'NİN ÖNEMLİ MANGAN REZERVLERİ

İL	İLÇE	%Mn TENÖRÜ	GÖRÜNÜR REZERV(ton)	OLASI REZERV(ton)	TOPLAM REZERV(ton)
ADANA	CEYHAN	21	10.000	28.000	38.000
ADANA	CEYHAN	30	-----	100.000	100.000
AFYON	BOLVADI	48	50.000	-----	50.000
AMASYA	E. PAZARI	38.6	100.000	-----	100.000
ANKARA	ELMADAĞ	48	58.000	-----	58.000
ANKARA	HAYMANA	47	200.000	250.000	450.000
ANKARA	KESKİN	40	-----	200.000	200.000
ARTVIN	BORÇKA	30	160.000	-----	160.000
ARTVIN	ŞAVSAT	38-48	30.000	-----	30.000
BALIKESİR	DURUNBEY	50	15.000	30.000	45.000
ÇANAKKALE	LAPSEKİ	31.7	-----	100.000	100.000
ERZİNCAN	ÇAYIRLI	52	100.000	-----	100.000
ERZİNCAN	İLİÇ	50.9	360.000	-----	360.000
ERZURUM	DLTU	47-51	13.000	31.000	45.000
İSTANBUL	ÇATALCA	36-45	15.000	50.000	65.000
İSTANBUL	ÇATALCA	40	10.000	50.000	60.000
KIRKLARELİ	VİZE	30	-----	9.000.000	9.000.000
KASTAMONU	Ç. ZEYTİN	35-40	284.000	-----	284.000
KASTAMONU	Ç. ZEYTİN	39.7	-----	10.000.000	10.000.000
MUĞLA	MİLAS	30	-----	100.000	100.000
SAKARYA	BEYVE	53	-----	400.000	400.000
TRABZON	ARAKLI	30	120.000	-----	120.000
ZONGULDAK	EREĞLİ	43	135.000	-----	135.000
TOPLAM :			1.660.000	20.339.000	22.002.000
MANGAN İÇERİĞİ TOPLAMI:			707.725	7.247.720	7.995.445

Bunların dışında Malatya Hekimhan Deveci yatağındaki ortalama %4.2 Mn tenörlü manganlı demir cevheri ve diğer leriyle birlikte mangan cevheri rezervlerinin birkaç yüz milyon tonu aşması olasıdır.

Tablo 2: 1985 yılında Türkiye'nin mangan cevheri ithalatı

KALSİNE EDİLMİŞ MANGAN CEVHERİ İTHALATI

Ülke	Miktar (kg)
Federal Almanya	35.686
A.B.D.	5.323
Hollanda	1.980
İngiltere	1.034
Japonya	600
Toplam	44.623

ZENGINLEŞTİRİLMİŞ MANGAN CEVHERİ İTHALATI

Gabon	300.000
-------	---------

DİĞER MANGAN CEVHERİ İTHALATI

Belçika-Lüksemburg	1.000.000
İngiltere	1
Toplam	1.000.001

KİMYA SANAYİ İTHALATI

1986(gerçekleşen) 1987(gerçekleşen) 1988(proğ.)

Mangan Oksitleri	485	698	770
------------------	-----	-----	-----

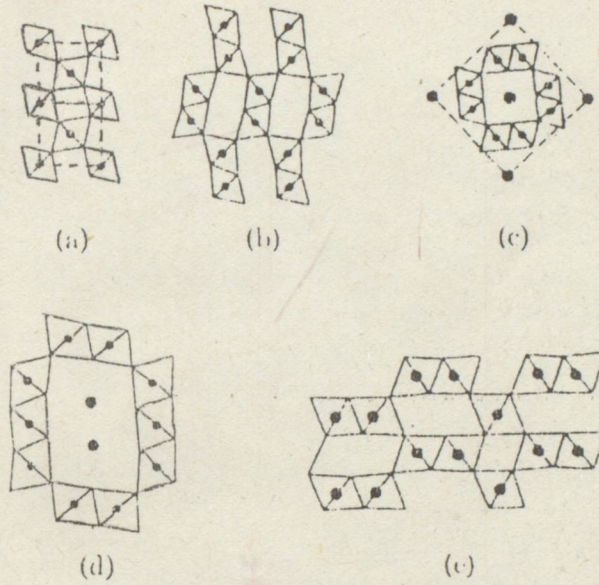
1.3: MANGANDİOKSİDİN KİMYASAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

MnO_2 Mangan (IV) oksit, pyrolisit, braunstein, glassmarkers sabunu olarak bilinir. Daha çok β - MnO_2 yapısında bulunmaktadır. Spgr 5.06, sertlik 6-6.5 Mohs ölçüsündedir. Tetragonal yapıda $b = 4.38 \text{ \AA}$, $c = 2.86 \text{ \AA}$, ve bir Mn_2O_4 'ün birim hücrelerini kapsamaktadır. Tetragonal yapıda olduğu şüphe götürmemektedir. Fakat birkaç polimorfları vardır. Ramsdellit orta rombik yapıda $a = 4.5 \text{ \AA}$, $b = 9.2 \text{ \AA}$ $c = 2.53 \text{ \AA}$ ve Spgr = 4.7 dir. Nadir olarak doğada bulunur. Genelde α - $MnO(OH)$ oksidasyonu ile sentez edilir. $250^\circ C$ 'nin üstünde pyrolisite dönüşür. Doğada oluşan MnO_2 formundaki pyrolisit az miktarda OH^- , Mn^{2+} iyonlarını ve başka elementleri içerir. Bu durum MnO_2 'nin yapısını şüpheye götürür. En saf meteryal laboratuvarında birkaç saat içinde $250^\circ C$ de $Mn(NO_3)_2$ nin termal bozulmasıyla ve $500^\circ C$ de azotun uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Burada ele geçen ürün siyah ve çok serttir. Elektriksel iletkenlik ve X-Ray ölçümleri ürünün pyrolisit olduğunu göstermiştir. Kristal yapıda olmayan MnO_2 bir seri sürekli geçişlerle tam kristal MnO_2 ye dönüşür. Çünkü bazı varyansları depolizör olarak daha uygundur. Bunun için detaylı araştırma yapılmıştır. Fakat identifikasyonu tam olarak aydınlatılamamıştır.

MnO_2 yapısının temel birimi Mn^{4+} atomudur. Oktahedran yapıda 6 oksijen atomu Mn^{4+} ya bağlıdır. Tek yada dallanmış zincirlerinin

ortak köşelerinden bu oktahedranlar bağlı olarak dizilirler. Kenarlarından birleşmiş tek oktahedran zincirinin distorsiyonundan (çevrilmesinden) β - MnO_2 (pyrolusit), çift zincirin distorsiyonundan ramsdellit oluşur. Kristalize β - MnO_2 ve kristalize ramsdellit yapısına, ek olarak MnO_2 olarak sözedilen çok sayıda tam olarak tanımlanmamış fazlar vardır. Daha iyi kristallenmiş fazlar X-Ray patterninde ortorombik olarak görülmüştür. Zayıf kristal metaryeller tetragonal pyrolusit yapısına yakındır.

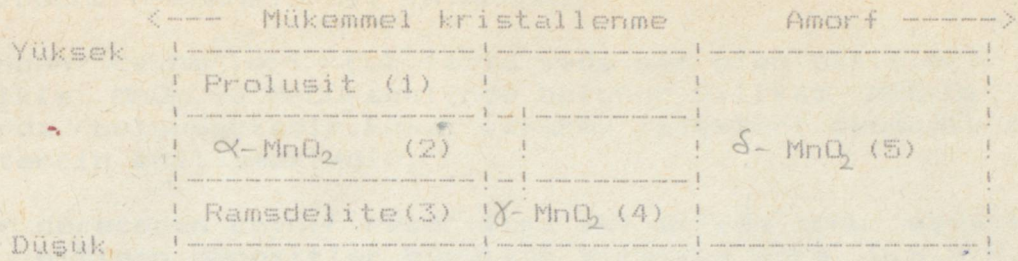
Mangandioxidin çeşitli formları şekil 1'de gösterilmiştir:



Şekil 1: a) β - MnO_2 b) Ramsdellit c) α - MnO_2 ve Hollandit d) psilomelan ve e) γ - MnO_2

γ - MnO_2 terimi önceleri zayıf kristallenmiş, su partikülleri içeren doğal filizler için kullanıldı. Belirli yataklarda γ - MnO_2 metalurjik filizlerde yaygın olarak bulunur. U.S. Army Signal Corp. β - MnO_2 terimi kullanır. Buda sentetik MnO_2 'nin bir çeşididir X-Ray difraksiyonu vardır ve kuru pil niteliğindedir.

δ - MnO_2 düşük kristal yada amorf yapıdadır. δ - MnO_2 , β - MnO_2 'nin ramsdellit yada MnO 'nin morfolojik ön maddesidir. α - MnO_2 diğer metallerle, özellikle alkalilerle kristallenmiş MnO verir. Signal Corps. α - MnO_2 'nin denge durumları dışındaki yapılarda ϵ - MnO_2 'yi de tanımlamıştır.



Şekil 2.

(1) Tetragonal yapıdaki MnO₂ (pyrolusit)'in en fazla stabil şekli β -MnO₂ 'dir. Daha çok kusursuz kristaller halinde bulunur. Kristal olan yada kristal olmayan hidrate MnO₂ (delta MnO₂) arasında yapıların sürekliliği yoktur. (2) α -MnO₂ 'nin simetrisinin derecesi en düşüktür. Kristal şebekesine giren ve K⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ ve Na gibi iyonlarla çeşitli kristal hallerde bulunur. Bu çeşit mineraller psilomelan, kriptomelan ve coronadittir. Bunlar Şekil 2 de gösterilmiştir. Üçüncü kısım MnO₂ 'in ortorombik yapısı olan ramsdellit aittir. Tek ve düşük simetri derecesine sahiptir. Bazı örnekler keskin ve ayrıca X-Ray çizgileri kusursuz olan kristal yapı verir. Fakat az sayıdaki örnekler tam karakterize olmamış veya amorf yapıdadır. (4) γ -MnO₂ orta derecede kristal yapıya yakın ramsdellitir. (5) δ -MnO₂ terimi tümünün çıkış kaynağıdır. Kristal olmayan meteryal için amorf yapıya verilen addır.

Kriptomelan α -MnO₂, tetragonal MnO₂ 'dir. Mineral küçük miktarda alkalileri genellikle potasyumu içerir. Genel formül (Mn²⁺)₈ O₆ şeklindedir. Birnessite δ -MnO₂ 'dir. Bunlar pil filizi için zayıf kristallerdir.

Tablo 3: ÖNEMLİ MANGANEZ MINERALLERİ

Mineral	Formül	Renk	Mn %	Sertlik	özgül ağırlık
Pirolusit	MnO ₂	Celik grisi-siyah	63.2	6-7	5
Ramsdellit	MnO ₂	Koyu gri-siyah	63	3	4.7
Polianit	MnO ₂	Celik grisi-siyah	--	6-6.5	5
Manqanit	Mn ₂ O ₃ ·H ₂ O	" " "	62	4	4.3
Kriptomelan	KMn ₈ O ₁₆	" " "	45-60	5-6	4.3
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₆ ·H ₂ O	Siyah-Koyu gri	--	5-6	4.4-4.
Hausmanit	MnMn ₂ O ₄	K.rengi-siyah	72	4.8	4.7-5
Braunit	3Mn ₂ O ₃ ·MnSiO ₃	" "	50-60	6-6.5	4.7-4.
Bixbit	(MnFe) ₂ O ₃	Siyah	30-40	6	5
Jakopsit	MnFe ₂ O ₄	Siyah	24	6	4.8
Hollandit	BaMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik grisi	--	6	4.5-5
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	" " "	--	5.2-5.	4.5-5
Rodokrosit	MnCO ₃	Kırmızı-Pembe	48	3.5-4.5	3.3-3.
Rodonit	MnSiO ₃	Pembe	42	5.5-6.5	3.4-3.
Alabandit	MnS	Demir siyahı	--	3.5-4	3.95
Wad	Değişik	Siyah	--	5-6	3-4.8

1.4: DOĞAL MANGANDİOKSİT YATAKLARI

Mangan cevherleri çok fazla yada saf olan oksitleri halinde özellikle MnO_2 ve $MnCO_3$ şeklinde bulunur. Silikat $MnSiO_3$ yeterli miktarda bulunmaktadır. Fakat çıkarma işlemleri ekonomik olmadığı için tercih edilmemektedir.

Her dereceden cevher rezervleri iki milyon tonu aşmaktadır. En geniş bilinen depozitler büyüklük sırasına göre U.S.S.R., Gabon, Güney Afrika, Brezilya ve Çin'dir. Gabon dışındaki ülkelerde üretim yöntemi aynıdır. Gabon'da 1962'de çalışmalara başlandı, 1965'den sonra üretim 1.3 milyon tona ulaştı.

Moanda ve Gabonda çok önemli yataklar yeni keşfedildi. 200 milyon ton rezervin %48 Mn içerikli olduğu ve bunların %85'inin pil filizi olarak kullanılabiliceği saptanmıştır.

Fakir kristal oksit depozitleri yatay tabakalarda oluşur. 3-8 m kalınlığındaki tabakalar birkaç plattodur ve yüzeyin 3-8 m altındadır. Manganın %50'si Gana'da metalurjik cevherlerden üretilmiştir. Bir kısım cevher de pil filizi olarak ayrılmıştır.

A.B.D.'de mangan rezervleri %35 yada daha fazla Mn içerir ve bir milyon ton üretim olabilir. Buna rağmen düşük kaliteli yataklar çok geniştir ve refrakter malzemesi olarak kullanılmaktadır. Maine, Minnesota, Sout Dakota ve Arizona'da yataklar çok geniştir.

A.B.D.'de Mangan filizi potansiyeli aşağıda gösterilmiştir:

Reserv	Ton	Mn %
Butte, Mont	5.0	14.0
Philisburg, Mont	0.8	22.5
Filiz Potansiyeli		
Aroostook County Me	313.6	9.0
Cuyuna Range, Minn	504.0	5.0
Chamberlain, S.D.	77.3	15.5
Artillery Peak, Ariz	174.7	4.0
Leadville Colo	4.0	15.0
Three Kinds New	5.0	10.0
Pioche New	4.0	10.0

2:MANGANDİOKSİDİN KULLANIM ALANLARI

Mangandioksidin başlıca üç büyük kullanım alanı vardır:

- 1: Pil sanayinde
- 2: Metalurji sanayinde
- 3: Kimya sanayinde

2.1: PİL SANAYİNDE

MnO_2 'nin en önemli kullanım alanı pil sanayidir.Kuru piller çinko anod ve grafit katodlarla bunların arasına yerleştirilmiş elektrolitten ibarettir.Elektrolit çinko klorür ve amonyum klorür karışımı olup gözenekli bir maddeye emdirilerek yapılır.Grafit çubuğun etrafı MnO_2 ile kaplanmıştır. MnO_2 pilin çalışması sırasında oluşan hidrojeni tutarak katodun hidrojen ile kaplanmasını önler.Hidrojenin polarizasyon etkisi MnO_2 tarafından giderilmiş olur.Doğal elektrolitik veya kimyasal olarak üretilen MnO_2 pil sanayinde kullanılabilir.

2.2: METALURJİDE

Uranyum cevherlerinin hidrometalurjisinde MnO_2 oksidan olarak kullanılır.Uranyumu tetra valent durumundan hexa valent duruma MnO_2 oksitler.Uranyumla çözelti leach yapılarak uranyuman kazanımı artar.Çinko sülfat çözeltisinde sülfat asidi ile leach yapılarak istenmeyen metalik elementlerden arıtılır.Demir (+3) yada (+2) iyonlarının ortamda az miktarda bulunması MnO_2 'nin oksidasyon reaksiyonunu katalizler.Demir (+2)'yi demir (+3)'e oksitler.Demir (3)hidroksidin çökmesi için çözelti nötralize edilir,oluşan çökelti uzaklaştırılır.Sulu çamurda (rafineri balçığı) bakırın ve ana metallerin geri kazanımı iyi kalitedeki filiz ile yapılır. Artık metal tek değerlikli bakır oksitlenir,dilute asitte çözünür ve bakır çamurdan uzaklaştırılır.

Demir çelik sanayinde akışkanlaştırıcı (floks yapıcı) olarak kaynak çubuklarında kullanılır.Yılda onbin ton mangân,daha çokda oksitleri (MnO_2 , Mn_3O_4 ve diğerleri) karbonat ve hidratlar, ferromangân,silislیمانğân,spiegelstein uygun karışımda kullanılır.

2.3: KİMYA SANAYİNDE

2.3.1:GÜBREDE:Mangânsülfatın geniş kullanımı sprey şeklinde yada standart gübrelerle karıştırılarak kullanılmasıdır. MnO_2 kullanımı mangânı yavaş ve üniform bir hızla vermesi nedeniyle elementten max. yararlanmayı sağladığı için avantajlıdır.Yapay MnO_2 suda suspansed edilir ve bir sprey şeklinde kullanılır.Karbonik asidli atmosferde mangân çözülerek yapraklara iyi ve hızlı mangân verilmesini sağlar.Gübre uygulamasında çok saf bileşiğe gerek yoktur.Mangânla birlikte bulunabilecek küçük miktardaki elementlerin faydası vardır.

2.3.2:HIDROKINON BOYA VE PİGMENTLERDE:MnO₂'nin geniş bir miktarı hidrokinon üretiminde kullanılır,MnSO₄ yan ürün olarak elde edilir.MnSO₄ alizarinden purpurinin üretiminde oksidan olarak kullanılır.Yeşil,mavi,mor dekoratif pigment yapımında mangan (+5) kullanılır.Kahverengi pigmentlerin bileşimi dioksittir.MnO₂ matbaa mürekkebinde karbon siyahı yerine kullanılır.

2.3.3:CAM VE EMAYEDE:MnO₂'nin en eski kullanım alanı cam endustrisinde renksizleştirme, camın rengini açma ve camı hafif renklendirme işlemleridir.Camcı sabunu olarak bilinir.Hafif pembe renklendirmede, camda demir bileşiklerinin neden olduğu yeşil rengi gidermede kullanılır.Eğer mangan karışımında demir çoksa renk ayarı istenen sonucu vermez.Günümüzde özel uygulamalarda MnO₂ yerine selenyum kullanılmaktadır.

Yüksek tenörlü MnO₂ filizi camı renklendirmede kullanılmaktadır. Kullanılan miktara bağlı olarak pembe-mordan siyaha kadar değişen renkler elde edilir.Oluşan renk diğer reaktiflere ve onların miktarına, fırın sıcaklığına, camın çeşidine ve fırın atmosferine (yükseltgen yada indirgen) bağlıdır.

Amethyst renginde kurşun potas camı üretilmiştir. Soda camının rengi kırmızımsı violettir. MnO₂ ve mavi cam tozu ile koyu kırmızı cam yapılmıştır.%3-6 kobaltoksit bulunan ve mavi toz olarak isimlendirilen camın kombinasyonunun kullanımı ile MnO₂ özel ısı lambalarında kırmızı cam olarak kullanılmıştır.Mangan ve demiroksit karışımı kullanılarak koyu kırmızı kahverengi cam yapılmıştır.Yeşilimsi bir floresans veren tetrahedral form özel durumlarda mangan katılarak oluşturulur.

2.3.4:SERAMİKLERDE: Pembe mangan aluminat döşeme çinilerine renk verici olarak kullanılır.Benzer madde duvar fayanslarında ve diğer porselende glazur olarak kullanılır. Seramikler için siyah ve koyu kahve glazur bayalarında MnO₂,metaloksit bileşenlerinden biridir. MnO₂'nin siyah kobaltoksitle bileşenleri koyu kahvedir. Çelik kaplamasında kullanılan emaye tozu az miktarda mangan ve kobalt oksit içerir. Bu bileşim demir gövdeyle daha sağlam bağlanma özelliğine sahiptir. Emaye tozunda manganın ortalama %1.9'u kullanılır.Buna rağmen bazı formüllerde %6.8'e çıkabilir. Çok fazla mangan kullanıldığında emayeyi kırılğan yapar.

Emayede diğer bileşenlerin oksidasyonunun tamamlanmasında yararlıdır.istenilen karışımın erimesine ve astar tabakasının çok aşırı sıcaklığa dayanmasında kullanılır.Beyaz gövdede MnO₂ alüminyuma eklendiğinde bir mineralizör gibi hareket eder. İzolaturde ve benzer üretimlerde yüksek sıcaklıklara dayanımlı elektrik malzemelerinin yapımında kullanılır. Bu spinel oksit karışımı koyu kırmızı kahve porselen rengi oluşturur.

Cömlek sanayinde MnO₂ ile çok stabil kırmızı, kahve, pembe - mor renkler gövdeye verilir.

2.3.5:TUĞLA VE CİMENTODA: Tuğla yüzeyinin benekli yada damarlı olması kaba purilizit cevher yada ince öğütülmüş serpinti filiz ile sağlanır. Çok uniform renklendirme çok iyi mineralin kil ile

karıştırılmasıyla elde edilir. Renğin acıkklığı - koyuluğu katılan filiz miktarına bağlıdır.

2.3.6: KATALİZÖR OLARAK: Parafinin dehidrojenasyonunda manqanoksitler katalizör olarak kullanılır.

2.3.7: ELEKTRONİKTE KULLANIMI: Manqanın bu alanda en geniş kullanımı ferritler içersinde termal oksitlenmesidir. %10-30 çinko-manqan bileşimi oksit olarak kullanılır. TV alıcılarında, transmitlerde, mikro dalga boylu ampflifikatörlerde, radyolarda, kompüter hafızasında ve diğer pek çok elektronik ekipmanlarda uygulama yeri bulmuştur. Manqanoksitler diğer tip ferritlerin karakteristiklerini modifiye etmekte kullanılır.

2.3.8: DİĞER KULLANIM ALANLARI: Manqandioksit yükseltici olarak emniyet kibritlerinde ve işaret fişeklerinde kullanılır. $KMnO_4$ gibi MnO_2 de gaz saflaştırılmasında ve hidrojen sulfit absorblanmasında kullanılır. Dioksit bazı kalıplanabilir eksotermik bileşiklerin bir bileşeni olarak döküm endüstrisinde ilave ısı elde etmede kullanılır. Bu sayede erimiş metal ana döküm katılaşınca kadar sıvı halde kalır. Yağ yakılan boillerden ısı ve kurumları uzaklaştırmak için bazı maddeler manqan sabunu ile birlikte kullanılır.

3. MANGANDİOKSİDİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Mangandioksit birçok yöntemle elde edilebilmekte olup bunlar aşağıda incelenmektedir.

3.1: MANGAN(VII)'NİN TERMİK PARÇALANMASIYLA ELDESİ

$KMnO_4$ 'den konsantre HNO_3 ile yada $Ba(MnO_4)_2$ 'den konsantre H_2SO_4 ile elde edilen $HMnO_4$ çözeltisinin $30-100^\circ C$ de termik parçalanmasıyla MnO_2 eldesi Mitcherlich tarafından ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Patlama tehlikesine karşı, buzla soğutulmuş aside ince toz haline getirilmiş $KMnO_4$ küçük porsiyonlarda yavaş yavaş ilave edilir. Sonunda Mn_2O_7 yağimsı formda çözeltinin yüzeyine çıkar. Özellikle saf bir preparat saf Mn_2O_7 'nin bidestile su ile quarz düzenekte $60^\circ C$ 'de parçalanmasıyla elde edilir. Reaksiyon $HMnO_4$ 'un oksijen akımında soğukta parçalanmasıyla günlerce sürer. Kısa sürede olması için su banyosunda ısıtılır. Sulu $0.3 M$ $KMnO_4$ 'un asidli çözeltisi oda sıcaklığında ışık difüzyonu etkisiyle en az iki ayda tamamen parçalanır. Ayrılan Mn_2O_7 havada kolaylıkla parçalanarak ince taneli MnO_2 oluşturur. Parçalanmayı soğukta Ag_2O , H_2O ve MnO_2 katalize eder. Sonuçta ele geçen MnO_x 'in oksidasyon derecesi genelde göreceli olarak yüksektir. Yaklaşık $x \approx 1.93$ dır. Bunun altındada kalması olasıdır ($x=1.76$ gibi). Havada kurutulmuş preparatdaki su içeriği ağırlıkça %17-19, $60^\circ C$ 'de kurutulmuş preparatdaki su içeriği %13-15 dir. $190^\circ C$ de preparat $KMnO_4$ den elde edildiğinde %2.5-3.7 düzeyinde K_2O içerir. $KMnO_4$ 'un KCl yada $KCl-K_2CO_3$ karışımı yanında hava akımı ile ısıtılmasıyla elde edilen MnO_2 α - MnO_2 olup potasyum içerir. $KMnO_4$ 'in $200^\circ C$ 'in üzerinde hidrotermal parçalanmasıyla α - MnO_2 elde edilir. $LiMnO_4 \cdot 3H_2O$, $NaMnO_4$, $KMnO_4$, $Ba(MnO_4)_2$ ve $AgMnO_4$ bileşikleride termik parçalanma ile MnO_2 verir. NH_4MnO_4 'in termik parçalanmasında patlamaya dikkat edilir. $Ba(MnO_4)_2$ 'in termik parçalanmasında β - MnO_2 ele geçer.

3.2: Mn(VII), (VI), (V) 'İN RADYO TERMİK PARÇALANMASI İLE ELDESİ

MnO_4^- çözeltileri UV, röntgen, gama ve notron akımlarında MnO_2 'ye parçalanırlar. $KMnO_4$ 'in aseton içinde rontgen akımı ile radyolizi MnO_2 verir. Mn(VI) ve (V)'in alkali çözeltileri de gama ışınları altında MnO_2 'ye parçalanırlar.

3.3: PERMANGANAT ÇÖZELTİLERİNİN İNDİRGENMESİYLE ELDESİ

Aşağıda bir bölümü incelenen anorganik ve organik bir çok madde alkali, notral yada zayıf asidik çözeltilerde MnO_4^- ile MnO_2 verir.

3.3.1: ANORGANİK MADDELER: Nötral yada zayıf alkali MnO_4^- çözeltileri H_2O_2 ile MnO_2 'e indirgenir. Preparatif amaçla elde ediste, soğuk $KMnO_4$ çözeltisine hızlıca H_2O_2 çözeltisi katılır ve yaklaşık yedi dakika kaynatılır. Başka bir yöntemle $NaOH$ yada

KOH içeren KMnO_4 çözeltisi 70°C 'de H_2O_2 çözeltisi ile muamele edilir. Oksidasyon derecesi ele geçen MnO_x de $x= 1.80-1.99$ arasındadır. Bazı durumlarda $x=2$ olabilir. Ürünün su içeriği %10 düzeyindedir. Gruner'in önerdiği yöntemde kaynar KMnO_4 çözeltisine HCl damlatılır. Yada her iki çözelti birlikte 90°C 'ye ısıtılır. Oksidasyon derecesi MnO_x fazında $1.7 < x < 1.9$ dur. Ürünün kurutulma derecesine bağlı olarak %5-40 oranında su içerir. Ayrıca potasyum içeriği yaklaşık %10 düzeyindedir. indirgenme bromür yada iyodür çözeltileriyle yürür. Bunun için kaynamış CH_3COOH 'li NaBr çözeltisi KMnO_4 çözeltisine katılır ve 5 dakika daha kaynatılır.

Wright ve Menke tarafından yazılan reaksiyonlarda SO_2 ile KMnO_4 çözeltileri renksiz olana kadar 75°C de muamele edilir ve MnO_2 ele geçer.

3.3.2:ORGANİK İNDİRGE ME MADDELERİ: Birçok organik madde alkali MnO_4^- ile reaksiyona girer, nötral yada zayıf asidli çözeltilerden MnO_2 oluşur. Metanolle indirgemede kaynar, bazik KMnO_4 çözeltisi renksiz hale gelinceye kadar metanol damlatılır. Etanol, amil alkol ve gliserin kullanılarakta MnO_2 elde edilebilir.

Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen ürün δ veya $\chi - \delta$ karışımı MnO_2 olup formülü $\text{MnO}_{1.77}$ ile $\text{MnO}_{1.938}$ arasında değişir. Üründeki su oranı sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Oksalik asitle indirgemede ise ele geçen ürün $20-100^\circ\text{C}$ arasında $\delta - \text{MnO}_2$ 'dir. Formülü $\text{MnO}_{2.97}$ olup 20°C deki reaksiyonda elde edilen ürün %10.5 su içerir. Bu nedenle formül $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde yazılabilir. Üründeki K-Mn mol oranı K/Mn : 0.32/1 dir. Formaldehitte benzer koşullarda yapılan indirgeme benzer ürün verir. İndirgeme vasıtası olarak formik asid, formiyat ve aseton da kullanılabilir.

3.3.3:KATODİK İNDİRGE MEYLE ELDESİ: Bu yöntemle 20 g KMnO_4 ve 5 ml konsantre nitrat asidi içeren çözelti 1 litreye tamamlanıp düşük akım yoğunluğunda elektroliz edilir.

3.4:Mn(V)'İN DISPROPORSİYONLAŞMASIYLA ELDESİ

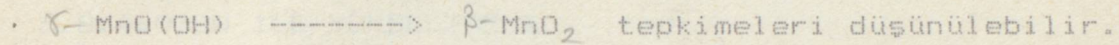
Mangan(v) bileşikleri sulu çözeltilerde stabil olmayıp disproporsiyonlaşmaya eğilimlidirler, ve MnO_2 verir. Na_3MnO_4 50°C de bu şekilde $\delta - \text{MnO}_2$ verir.

3.5:Mn(IV)'ÜN HİDROLİZİYLE ELDESİ

Herhangi bir Mn(IV) bileşiğinin soğuk, konsantre HCl asidiyle hidrolizinden MnO_2 ele geçer. MnCl_4 'den ele geçen MnO_x bol su ile seyreltilir. $x= 1.83$ 'dür. Mn^{4+} 'un sulu KNO_3 çözeltisi ile yapılan böyle bir hidrolizinde ele geçen ürün yaklaşık %4.3 K_2O içerir. K_2MnCl_6 'in 200 atm. basınç altında su ile hidrolizinde su içermeyen MnO_2 ele geçer.

3.6:MANGAN(III) OKSİTİN ELDESİ

δ -MnO(OH) (manganit) 200-310°C arasında zengin hava akımında yada O₂ akımında β -MnO₂'ye dönüşür. (MnO_{1,91} - MnO_{1,96}). Aynı koşullarda α -MnO(OH) (grautit) 300°C de β -MnO₂'ye dönüşür. İnce taneli α -MnO(OH) 200°C de O₂ akımında önce Mn₅O₈'e, saatler yada günler sonrada δ -MnO₂'ye dönüşür. 300°C ise Mn₅O₈ yanında β -MnO₂ hemen oluşur. İri taneli α -MnO(OH) kullanılması durumunda Mn₅O₈ arafazı oluşmadan δ -MnO₂ oluşur.



Seyreltik mineral asitleri içersinde Mn(III) bileşikleri MnO₂'ye erişir ve Mn(II) oluşturarak disproporsiyonlaşır. (III) değerlikli Mn tuzlarına örnek olarak Mn₂(SO₄)₃, Mn(OH)₃ ve Mn₂O₃ verilebilir. Preparatif amaçlı elde edişte Mn₂O₃ 0.5-14 M HNO₃ yada H₂SO₄ ile geri soğutucu altında kaynatılır.

3.7:Mn(NO₃)₂ x H₂O 'NUN TERMİK VE RADYOTERMİK PARÇALANMASIYLA ELDESİ

Berzellius ve Gay-Lussac Mn(NO₃)₂xH₂O'dan MnO₂ eldesini hava akımı altında termik parçalanmayla açıklamışlardır. Geri dönüşlü tepkime Mn(NO₃)₂xH₂O'nun 120-140°C de hava yada O₂ akımında ısıtılmasıyla parçalanır. Reaksiyonun tamamlanmasına yakın ürün bol su ile yıkanır, süzülür. 110-120°C de hava akımında kurutulur ve öğütülür. Bu yöntemin teknik uygulanmasında derişik Mn(NO₃)₂ çözeltisi 200-300°C de ki kızgın hava içine püskürtülür.

3.8:Mn(II)'NİN YÜKSELTGENMESİYLE ELDESİ

3.8.1:PERMANGANATLARLA YÜKSELTGEME

Uzun zamandır bilinen bu yöntem aşağıdaki tepkimeye göre yürür:



KMnO₄ yanında suda kolay çözünen Mn(II) tuzlarından sülfat yada, klorür yada benzerleri kullanılır. Genellikle hızlı çöken çökelti Mn²⁺'yi absorblar. Bu da zor okside olur.E.S.R analizinde çok iyi yıkanmamış preparatta Mn²⁺'nin varlığı saptanmıştır. Bu yöntemle oksidasyon derecesi x MnO_x için her zaman ikinin altında olmuştur.

3.8.2:Mn(VI) İLE YÜKSELTGEME

Mn²⁺, BaMnO₄ ve K₂MnO₄ çözeltileri ile alkali çözelti içinde 20-200 °C de yükseltgenerek elde edilen çözelti α , γ , δ -MnO₂'den oluşan fazlar karışımıdır.

3.8.3:OKSİJEN İLE YÜKSELTGEME

Mn²⁺'nin alkali çözeltide hava yada oksijen ile MnO₂'ye yükseltgenmesi farklı hızdadır..Birçok durumda amorf aşırı su

içeren MnO_x ($1.3 < x < 1.5$) elde edilir. Taze çöktürülmüş $Mn(OH)_2$ bekletilmiş çökeltiye göre oksidasyona daha kolay adapte olur. Bu yöntemde alkaliler önemli rol oynar. NaOH ve KOH katalitik etkileriyle verimi %70'e yükseltmektedirler. Bunun yanında CaO, SnO_2 , kırmızı PbO_2 , Fe_2O_3 , $CaCl_2$, $CuCl_2$, gliserin, dekstrin ve iyodda katalitik etki gösterirler. Verim saf O_2 kullanılması halinde, hava kullanımına göre daha fazla olur. Yine $0^\circ C$ de $45^\circ C$ ye göre daha fazla olur. Taze hazırlanmış NaOH içeren 0.5M $Mn(NO_3)_2$ çözeltisi atmosfer sıcaklığında 4-5 saat 2.5 lt/dak O_2 akımına tabi tutulur. Çökelti günlerce F_2O_5 üzerinde vakumda kurutulur. Bu yöntemle MnO_2 elde edilir.

3.8.4: OZON İLE YÜKSELTGEME

Bu yöntemle nötral yada zayıf asidik sulu Mn(II) tuzu çözeltisi ozonize edilmiş hava yada ozonize edilmiş oksijenle muamele edilir. Ozon MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 yada MnS süspansiyonlarını MnO_2 'e okside eder. Oksidasyon ozonize edilmiş oksijen ile ozonize edilmiş havadan daha hızlı yürür. Operasyon sırasında sıcaklık 20-80 C arasında, oksidasyon derecesi x ise 1.72-1.79 arasındadır.

3.8.5: HALOJENLERLE YÜKSELTGEME

Uzun zamandır bilinen bu yöntemle örneğin klor akımı $MnCO_3$ süspansiyonuna verilir. Yada asetatla tamponlanmış Mn^{2+} tuzu çözeltisi $50-100^\circ C$ ye ısıtılır. Tampon çözelti yerine pridin de kullanılır. Güneş ışığı altında reaksiyon karanlıktakine göre daha hızlı ve verimli bir şekilde yürür. Klor gibi brom ile yapılan oksidasyon da uzun zamandır kullanılmaktadır. Brom direkt olarak, bromlu su şeklinde yada KBr çözeltisi şeklinde Mn^{2+} çözeltisine damlatılır. Zayıf H_2SO_4 'lu dondurulmuş Mn^{2+} tuzu çözeltisi foluor ile %95 verimle MnO_2 'e okside olur.

3.8.6: HIPOHALOJENİTLERLE YÜKSELTGEME

Hipoklorit içeren Mn^{2+} tuzu çözeltisi $Na(OCl)$ veya $Ca(OCl)_2$ yada katı $Ca(OCl)_2$ ile muamele edilir. Sıcak ve nötral yada asetik asidli ortamda çalışılması daha uygundur. Oksidasyon derecesi her zaman ikinin altında kalmakta $Ca(OCl)_2$ ile yapılan uygulamada ürüü %11.8 kadar su içermektedir.

3.8.7: KLORAT VE BROMATLA YÜKSELTGEME

Bu oksidasyon yönteminde $Mn(NO_3)_2$ çözeltisi derişik HNO_3 ile asidlendirilir. Daha sonra katı $KClO_3$ ile muamele edilen karışımda $Mn(ClO_3)_2$ ele geçer. Bu çözelti asidik ortamda ısıtıldığında δ - MnO_2 ele geçer. Aynı işlem bromatlada yapılabilir.

3.8.8: PEROKSİDİSULFAT İLE YÜKSELTGEME

Marshall yönteminde sıcak bir Mn^{2+} tuzu çözeltisine katı $K_2S_2O_8$ 'in yada $(NH_4)_2S_2O_8$ 'in porsiyonlar halinde aşırısı ilave edilir. Aq^+ oksidasyonu MnO_4^- aşamasına kadar katalize eder. Oda sıcaklığında NH_4^+ iyonlarının fazlasının varlığında çökelti oluşmaz.

Preparatif hazırlamada 50g $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'nun ilt sudaki çözeltisine 100 ml 2M H_2SO_4 katılıp kaynayanaya kadar ısıtılır. Kaynamış çözeltiye 113 g katı $(NH_4)_2 S_2O_8$ ilave edilir ve çökelti $60^\circ C$ de $MnO_{1,95} \cdot 0.25H_2O$ formülündedir. Kristaller elde edilen çökeltinin 4 saat süre ile 2M HNO_3 'nin geri soğutucu altında kaynatılması ile daha iyileştirilebilir. Bu yöntemle γ - MnO_2 ele geçer. Thirsk γ - MnO_2 yanında NH_4^+ lu ortamda aynı oranda α - MnO_2 elde etmiştir.

3.8.9: DİĞER OKSİDASYON ARAÇLARIYLA ELDESİ

Kaynar halde nötr veya H_2SO_4 lu Mn^{2+} tuzu çözeltisi PbO_2 ile su içeren MnO_2 ye okside olur. Asidli çözeltide ara ürün olarak MnO_4^- 'a rastlanır. Mn^{2+} fazlası $Mn(IV)$ 'e dönüşür. Ara ürün γ - MnO_2 olup az miktarda β - MnO_2 içerir.

$NaNO_3$ 'in yada KNO_3 'in $NaOH$ ile 1:1 karışımı $MnCl_2$ 'u, $MnSO_4$ yada $Mn(NO_3)_2$ 'i MnO_2 'ye okside eder.

Kromik asidin $pH > 0$ 'da Mn^{2+} 'i MnO_2 'e okside etmesi termodinamik olarak olası değildir. Fakat izopropil alkol katalizörlüğünde $HClO_4$ asidli çözeltisi Mn^{2+} tuzu çözeltisini $25^\circ C$ de MnO_2 'e dönüştürür. Reaksiyon sekonder butil alkolde de olur.

3.9: MnO_2 MODİFİKASYONLARININ SAF ELDESİ

3.9.1: α - MnO_2 : Çok sayıda saf α - MnO_2 elde etme yöntemi vardır. Bunların çoğunda K^+ veya diğer büyük katyonların aşırısı kristal şebekesini stabilize etmek için ortamda bulunur. Örneğin $Mn(II)$ 'in MnO_4^- , O_3 , OCl^- ile oksidasyonunda olduğu gibi.. Bundan başka α - MnO_2 , γ -veya δ - MnO_2 fazlarını fazla miktarda içeren K^+ yada NH_4^+ iyonları içeren çözelti ile muamelesinde elde edilir.

3.9.2: β - MnO_2 : β - MnO_2 'nin saf olarak elde edilmesi için en önemli yöntem $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'nun termik parçalanmasıdır. Buna rağmen saf β - MnO_2 sıcakta γ - MnO_2 'ye dönüşmektedir.

3.9.3: δ - MnO_2 : Elektrolitik elde edişte kural olarak saf δ - MnO_2 ele geçer. Ayrıca Mn^{2+} 'nin O_3 , $S_2O_8^{2-}$ yada PbO_2 ile oksidasyonu da δ - MnO_2 verir.

3.9.4: δ - MnO_2 : MnO_4^- 'tin nötral yada alkali çözeltisinin redüksiyonunda $20-100^\circ C$ de seçimli olarak δ - MnO_2 ele geçer. Redüksiyon aracı olarak H_2O_2 , Br^- , SO_3^{2-} metanol, oksalik asid ve formaldehit de kullanılabilir. Mn^{2+} 'nin O_2 , H_2O_2 , Br_2 ve OBr^- ile yapılan oksidasyonu ile de saf MnO_2 ele geçer.

3.9.5: ϵ - MnO_2 : 40 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 200 ml bidestile su ile $150^\circ C$ de 100 saat süre ile kapalı bir tüpte ısıtılırsa 3-10 mg ϵ - MnO_2 ele geçer. Reaksiyondan önce çözelti $NaOH$ ile $pH=3-4$ 'e getirilirse yada $LiNO_3$ ilave edilirse verim yükseltilebilir.

^{18}O içeren su ile yapılan araştırmalarda δ - MnO_2 'nin şebekesine suyun geçtiği anlaşılmıştır. ϵ - MnO_2 ise sulu $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'nun γ - $MnO(OH)$ süspansiyonundan yada $MnCO_3$ 'in azot akımında Br_2 ile $80^\circ C$ de muamelesinden elde edilir.

4: PİL SANAYİ İÇİN MnO_2 ÜRETİMİ

Pil cevheri kimyasal, sentetik ve elektrolitik olarak elde edilir.

4.1: KİMYASAL İŞLEMLE PİL CEVHERİ

Cevher mineral asitle leach edilerek pil kullanımı için bazı metalik safsızlıklarla birlikte kısmi olarak MnO 'e indirgenir. MnO_2 kuru pilde mükemmel bir etkiye sahiptir. %20-200 mesh'den geçen yüksek tenörlü pyrolusit cevheri indirgeyici bir atmosferle yakılır veya 600-700°C de karbonla muamele edilir ve sesquioxide (Mn_2O_3) yapısı oluşur. Daha sonra %10'luk H_2SO_4 ile leach hidroekstraktörde yapılır. HCl veya $H_2SO_4 + HF$ karışımlarında kullanılabilir. Leach ile mangan(II) bileşiği %15'e ulaşır. As, Sb, Ni, Cr, Co, Cu uzaklaştırılır. Eğer HF kullanılmışsa silis de uzaklaştırılır. Daha sonra metaryal süzülür, yıkanır, kurutulur.

4.2: SENTETİK İŞLEMLE PİL CEVHERİ

Cevher kimyasal üretim için 600°C de indirgeyici gaz fazlası veya karbon fazlası ile birkaç saat kızdırılır. İndirgenme sonunda pyrolusite MnO 'e dönüşür. Bu kavurma ürünü %8-10'luk HNO_3 içersinde dağıtılır. Parçalanma işlemi HNO_3 ile 85°C de 1 saat sürer. Mangannitrat çözeltisi nötrdür, ($Mn(OH)$) ve 30°Be'dir. Çözelti cevherin çözünmeyen kısmından ayrılır. Hacim yarıya inene kadar evaporatörde kurutulur. Bu noktada ayrılan $Mn(NO_3)_2$ yeniden kullanım için nitrik asidde absorblanır. Artık $Mn(NO_3)_2$ çözeltisi asidlidir. Leach aşamasına gönderilir. Safsızlıkların cinsine bağlı olarak prosesde bazı düşük tenörlü cevherlerde kullanılabilir.

Diğer bir proseste $MnSO_4$ çözeltisi (37 g/lt Mn) bir tank içinde etkili hava akımı ile litrede 120 g NaOH ile mangan oksidlenir. Hidrate mangan oksitler 4 saat süreyle alkali miktarı 0.03-0.01N inene kadar muamele edilir. 1-2 saat daha havalandırmaya devam edilir, oksidasyon %80-85 oranında tamamlanır. Kavurma sırasında MnO_2 oluşur. 85-155°C sıcaklık arasındaki kurutma sıcaklığına ve çözelti içindeki alkali miktarına bağlıdır. Çözülebilir tuzları uzaklaştırmak ve uygun pH da olmasını sağlamak için yıkama gerekir. Son ürün %4 oranında suda çözünmeyen sodyum bileşiği içerir ve δ - MnO_2 yapısındadır. Pilde kullanılan yoğunluğa getirmek için kürelü değirmende öğütülür.

Mangandioxid üretiminin bir başka şekli 5N $MnSO_4$ çözeltisi ve amonyak ile muameledir. Oksijen ve hava basınçlı kaba bir spreylili meme yardımıyla verilir. Oksijen partiküllerinin kısmi basıncı 10 psi'dir ve sıcaklık 23-30°C dir. Hızlı bir oksidasyon için $(NH_4)_2SO_4$ konsantrasyonu 45g/lt'yi aşmamalıdır. Ürün %70-80 MnO_2 içerir.

Manganese Chemical Corp. sodyumkloratı MnO_2 'i oksitleyici bir ajan olarak kullanmıştır. Manganın tamamı kloratla oksitlenmediğinden bir miktar MnO_2 katalizör olarak katılır.

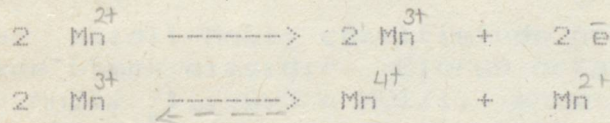
MnO₂'in bazı türleri katalitik aktiviteye sahiptir. Klorat oksidasyonundan üretilen dioxid kendi kendini katalizlemez. Aktive edilmiş katalitik MnO₂'in çeşitli kombinasyonları ve klorattan elde edilen MnO₂ çok iyi pil performansına sahiptir. MnO₂'in katalizör olarak kullanıldığı ve MnCO₃'ün kavrulmasıyla elde edilen MnO₂ istenilen özelliğe sahiptir. Bu proseste MnCO kontrol altında %80 MnO₂ olana kadar kavrulur. Okside olmayan mangan H₂SO₄ ile leach edilir. Asid çamuru MnSO₄ ve MnO₂ içerir. Çamura daha sonra sodyumklorat ve ilave MnSO₄ katılır ve kızdırılır. Mangandioxidin katalizinde klorat iyonları tamamen klora indirgenir. Bu proses önemli ve ekonomiktir. Manganın düşük oksidlerinin disproporsiyonlaşması ile MnO₂ tipleri pil dioxidi olarak kullanılır. (katalitik MnO gibi). KMnO₄ yükseltgen olarak kullanıldığı organik reaksiyonlarda MnO₂ yan ürün olarak elde edilir ve pil oksidi olarak kullanılır.

4.3: ELEKTROLİTİK MANGANDİOXİD ÜRETİMİ

MnO₂, kurşun, grafit yada titan anodlar kullanılarak sulu MnSO₄-H₂SO₄ çözeltilerinden 90-94°C sıcaklıkta elektroliz ile elde edilir. Ele geçen ürün δ-formdadır. Dioxid daima düşük oksid ve su içerir. Elde edilen MnO₂'in pil özellikleri elektrolit bileşimi, hücre sıcaklığı ve anod akım yoğunluğuna bağlıdır.

Elektroliz sırasında anodda MnO₂, katodda hidrojen açığa çıkar.

Anod tepkimesi:



Katod tepkimesi:



Toplam tepkime:



Tez konusu olarak seçilen bu konu aşağıdaki ayrımda ayrıntılı olarak incelenecektir.

5.ELEKTROLİTİK MANGANDİOXİD ÜRETİMİ

5.1:ELEKTROLİTLER

Alışılmış olarak elektrolizde grafit elektrod kullanımında sülfat asidli mangan sülfat çözeltisi kullanılacağı gibi koşullara göre mangan nitrat, mangan klorür yada mangan asetat çözeltileri de kullanılabilir. Klorür yada asetat çözeltileri kullanıldığında ayrışan çökelti ince küresel yapıda

partiküllerden oluşur. Nitrat yada sülfat çözeltileri kullanıldığında ise çökelti daha iri kristallerden oluşur. MnO_2 eldesinde nitrat yada sülfat banyoları arasında elektrokimyasal aktivite olarak önemli bir fark yoktur. Nitrat çözeltisi kullanılarak elde edilen MnO_2 sülfat çözeltisi kullanılarak elde edilene göre genelde daha çok çatlak oluşturmaya eğilimlidir.

Elektrolite az miktarda HNO_3 ilave edilmesi Mn^{3+} iyonlarının oluşmasını engeller. Optimum HNO_3 miktarı 250 g/lit ve $d=1.84$ olan H_2SO_4 'den 4 ml içeren elektrolit için 10 ml HNO_3 /lit'dir. Asetat çözeltisinden elde edilen MnO_2 daha fazla oranda düşük oksidleri safsızlık olarak içerir. Nitrat, sülfat ayrı ayrı ve nitrat-sülfat karışımı için yapılan karşılaştırılmalı incelemeler çözelti içindeki yüksek Mn^{3+} derişiminin $\alpha - MnO_2$ oranını yükselttiği görülmüştür.

5.1.1: NİTRAT ÇÖZELTİSİ

30-120 g Mn^{2+} /l içerecek şekilde $Mn(NO_3)_2$ ve 5-15 g HNO_3 /l çözeltileri 85-95 °C de anod akım yoğunluğu $J = 0.5-1.5$ A/dm² olacak şekilde elektrolize tabi tutulduğunda anod üzerinde MnO %92-93 verimle birikir. $J = 1.3$ iken 85 °C de akım verimi %85.4, 21 °C de ise yalnızca %29.7 dir. Anod olarak aside dayanımlı titan kullanılabilir. Akım verimi yükselen H^+ iyonu derişimi ile düşer. Bu durum özellikle düşük Mn^{2+} derişimi ve düşük sıcaklıklar için sözkonusudur.

5.1.2: KLORÜR ÇÖZELTİSİ

Klorür asidli $MnCl_2$ çözeltisinde grafit elektrodu kullanarak MnO_2 elde etmek olasıdır. Clorun ortaya çıkmadığı uygun koşullar 100 g $MnCl_2$ /l, 0-3 g HCl /l, anod akım yoğunluğu 1 A/dm² ve sıcaklık 80-90 °C 'dir. Özgül ağırlığı yüksek ve iri kristalli MnO_2 Leclanche pillerinde kullanılmaya uygundur. Gerilim 2.1-2.4 arasında oynar. Yüksek $MnCl_2$ konsantrasyonu Cl_2 ayrılmasına neden olur. Verim 100 g $MnCl_2$ /l elektrolitte %89 'a düşer. Aynı şekilde HCl derişiminin artmasıyla da verim düşer. Derişim 4-10 g/l'ye ulaştığında clor gazı çıkışı başlar. Akım yoğunluğu 2-3 A/dm² değerini bulduğunda anodda tahribatlar olur.

300 g $MnCl_2$ /l ve 5 g HCl /l çözeltide Pt anod kullanılarak ince taneli çökelti elde edilebilir. Düşük HCl derişimi, düşük akım yoğunluğu ve gözenekli grafit elektrod kullanılarak Mn^{2+} iyonlarının oksidasyonu iyileştirilebilir. Ele geçen ürün $MnCl_2$ 'un hidroliz ürününe çok benzer.

5.1.3: SÜLFAT ÇÖZELTİSİ

Pil aktif MnO_2 elektrolizinde çoğunlukla kullanılan banyo 500-100 g $MnSO_4$ /l ve 5-75 g H_2SO_4 /l içerir. Oksit yaklaşık olarak 0.5-1 A/dm² akım yoğunluğunda ve 90-94 °C 'de ayrışır. Akım verimi % 90-95 düzeyindedir. Burada ele geçen ürün bileşimi şöyledir: %90-98 MnO_2 , %3.10-3.72 MnO , %5.1-7.0 H_2O 'dur. 200 g $MnSO_4$ /l ve 50 g/l H_2SO_4 içeren elektrolit ile yapılan uygulamada ise ele geçen ürün %90 MnO_2 , %10 H_2O ve eser miktarda oksidleri içerir.

Elektrolit, bir mangan cevherinin H_2SO_4 ile

çözünürleştirilmesinden ele geçecek uygun hazırlama ve temizlemelerden sonra olanaklar ölçüsünde gayri safiyet içermeyecek şekilde olmalıdır. Diyaframlı hürelerin kullanımı ile aynı anda anodda MnO_2 , katodda manganın elde edildiği elektroliz yöntemleri vardır.

5.2: ELEKTRODLAR

Sülfat asidli çözelti kullanılarak MnO_2 'nin elektrolitik eldesi yapılırken anod olarak grafit, kurşun alaşımları yada saf titan kullanılabilir. Kurşun anodun dezavantajı ele geçen çökeltide kurşundan dolayı çok az miktarda safsızlıklar olabilmektedir. Bu durum MnO_2 'nin Leaclance pillerinin ömrünü kısaltmaktadır. Grafit anod kullanımında ise çökelti sıkıca anod yüzeyine yapışıp tahribata neden olabilmektedir. Saf titan anod sülfat asidi içerisinde mükemmel bir korrozyon dayanımına sahiptir.

5.2.1: KARBON ANOD

Karbon yada grafit anod elektroliz gerilimi sıcak sülfat asidinin ayrışma geriliminden (1.7 V) düşük tutulduğu sürece elektrolizde sıcak sülfat asidli $MnSO_4$ çözeltisi kullanılması uygundur.

$MnSO_4$ çözeltisinde anod korrozyonu $60^\circ C$ ve $5 A/dm^2$ de maximuma ulaşır ve $12,5 A/dm^2$ değerinde MnO verimi düşer. Bundan dolayı anod pasiflik kazanır.

Grafit elektrod elektroliz öncesi bir PbO_2 tabakasıyla kaplanır. Böylece çökeltinin ince toz halinde olması ve yüksek elektrokimyasal aktivite kazanması sağlanmış olur. Çökelti anod üzerine yapışmadığı için kontinü bir elektroliz yöntemi sağlanmış olur.

5.2.2: Pb ve Pb ALAŞIMLI ANODLAR

Uygulamada Pb anodlar kullanımı olanaklıdır. Bu, okside olmayan düzgün anod yüzeyine çökelti iyi yapışır. Pb anod amonyumsülfat ilave edilmiş mangansülfat çözeltisi içinde kullanıldığında polarizasyon eğrisi $18^\circ C$ 'de yönteme bağlı olarak $PbSO_4$, PbO_2 ve son olarak MnO_2 'den oluşan üç potansiyel sıçrayış gösterir.

5.2.3: TITAN, TITAN ALAŞIMLARI VE FERROSİLİSYUM ALAŞIMLARI

Sülfatasidli $MnSO_4$ çözeltisinin elektroliziyle MnO_2 elde etmede titan anodlar kullanılabilir. Elektroliz sırasında anodların pasivize olmalarına engel olmak için $2M MnSO_4$ ve $10-20 g H_2SO_4/l$ çözeltileri ile çalışılmalıdır. $30 g H_2SO_4$ 'den fazla asid kullanılırsa pasivize olma ve oksijen çıkışı gözlenir.

$100 g MnSO_4/l$ ve $20 g H_2SO_4/l$ çözeltileri, $0.45 mA/cm^2$ akım yoğunluğunda elektroliz edildiğinde anod anında TiO_2 'den oluşan bir örtü ile kaplanır. Anod potansiyeli $1.24-1.34$ 'e çıkar. Pasivize olmayı engellemek için titan anod yüzeyini platine kaplamak başka bir yöntemdir.

5.2.4: TOZ KARBON ELEKTRODU

Oksijen yada hidrojen absorbe edilmiş karbon tanelerinden oluşan katod ve anodla yapılan alternatif bir elektrolizde yalnızca elektroliz tepkimesi için gerekli olan gerilim kısmı önemli ölçüde düşmektedir.

Katodda bakırın, anodda MnO_2 'nin ayrıştığı kombine bir elektrolizde sülfat asidli $MnSO_4$ elektroliti kullanıldığında gerekli gerilim 2.6 V'dan 1.6 V'a düşmektedir. Gerilim düşüşündeki yüksekliğin miktarı karbon tozların kalitelerine bağlı olarak değişir.

6: ELEKTROLİTİK MANGANDİOKSİD ÜRETİM YÖNTEMLERİ

6.1: TARİHİ GELİŞİMİ

Nötral ve asidik Manganez (II) tuzlarının elektrolizi sırasında çözünmez anod üzerinde manganez(IV) oksit ayrışır. Bu tepkime ilk kez Bequerel tarafından manganezasetat çözeltisinin elektrolizi ile ortaya konmuştur. Kissin ve Steinhoff ilk defa çalışma hücresi boyunca voltaj düşmesini incelemişlerdir. Marx-Schrier ikilisi ve Hoffman depositin iletken olmadığını ve elektriksel geçişlerin depositin gözenekleri arasından olduğunu buldular. von Arsdale ve Maier'e göre elektrod prosesi deposit/elektrod ara yüzeyinde ilerlemektedir. G.W Nicols ve D.W Storey endüstriyel ölçüde E.M.D. üreten prosesleri geliştirdiler. J.C.Schumacher ilk defa düşük tenörlü cevherden E.M.D. üretimini gerçekleştirdi.

6.2: ELEKTROLİTİK MANGANDİOKSİD ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Elektrokimyasal olarak MnO_2 üretim yöntemleri bazı küçük farklılıklar göstermekle birlikte temel prensipleri aynıdır. Üretim iki aşamadan oluşmaktadır.

- 1.) Manganez cevherinden saf $Mn(II)$ tuzu çözeltisi hazırlama
- 2.) Saf $Mn(II)$ tuzu çözeltisinden anodik oksidasyonla $Mn(IV)$ iyonunu oluşturmak.

6.2.1: SCHUMACHER PROSESİ

Schumacher Prosesi yüksek kaliteli cevherlere uygulanacağı gibi, prosesi asıl önemli kılan düşük kaliteli cevherlere uygulanmasıdır. Üretim işleminde cevherin kaynağı önemli değildir. Elektroliz için saf bir $MnSO_4$ çözeltisi hazırlamak yeterlidir. Prosesde uygulanan işlemler aşağıda belirtilmiştir.

a.) Kırma ve öğütme: Maden çeneli kırıcılarda kırılır, sonra çekiçli değirmende 20 mesh boyutunda olana kadar öğütülür.

b.) Kalsinasyon ve indirgeme: Cevherdeki çözünmez, yüksek oksidlerin asidde çözünür düşük oksitlere dönüştürülmesi gereklidir. Bunun için, bir döner fırında $750^{\circ}C$ 'de, 20-48 dak. Bunker "C" yağı ile karıştırılır. Yağ ve cevherin iyi bir temasının sağlanması için kavurma fırınına besleme yapılmadan önce cevherle indirgeyici yağın karıştırılması emulgatör ilavesiyle bilyalı bir değirmende yapılır. Bu yöntemle yüksek oksidlerin %98'i MnO 'e çevrilir ve cevher leach yapılır.

c.) Leach işlemi: Asidde çözünür hale gelen cevher, taze hazırlanmış H_2SO_4 ilave edilen kullanılmış elektrolit çözeltisiyle seri halde bağlanmış leach tanklarında çözündürülür. 75 g/l H_2SO_4 derişimindeki leach çözeltisi $60^{\circ}C$ 'de 2 saat süreyle indirgenmiş cevheri çözer. Cevher çözünürken $MnSO_4$ oluşurken, cevherdeki ağır metal safsızlıklar da çözülür. Bunun için hazırlanan elektrolitik $MnSO_4$ çözeltisi saflaştırma işlemine tabi

tutulur.

d.) Saflaştırma işlemleri: Durultma tankında leach çözeltisinde çözünmeyen safsızlıklar süzülerek ayrılır. Leach çözeltisi BaŞ tankına gönderilir. pH, 3-3.5'e ayarlanarak, BaS ilavesiyle ağır metal safsızlıkları sülfürleri halinde çöktürülür. Aynı tankta CaO eklenerek pH, 7.2-7.5 arasını getirilir. Sülfür çamuru başka bir durultucu tankında çöktürülür. Teorik pH'nın daha düşük olmasına rağmen bu pH aralığında bazı demir ve mangan da çöker. Çöken demirsülfür ve mangansülfürün tekrar çözünmesi çok zordur. Kayıpları en aza indirmek için çöken çamur prosesde tekrardolaştırılır.

Demirin giderilmesi (kolloidal sülfür, arsenik ve organiklerle beraber) üç havalandırma tankında hava ile oksidasyon tekniğiyle yapılır. Havalandırma tanklarında pH 5,6 da en fazla 7 de tutulur. Havalandırma tanklarıyla çabuk çökme, kolay filtre edebilme olanakları sağlanmıştır. Çöken safsızlıklar döner filtrede ayrılır, saf $MnSO_4$ çözeltisi elektroliz hücrelerine beslenir.

e.) Elektroliz: Saf $MnSO_4$ çözeltisi elektroliz hücrelerine beslenir, iyonik oksidasyonla Mn(II) iyonları Mn(IV) iyonlarına yükseltgenerek elektrod yüzeyinde MnO_2 halinde birikir.

Toplam elektroliz hücresi tepkimesini şöyle gösterebiliriz:



anod tepkimesi ise şöyle gösterilir:



Toplam 33 hücre vardır. Herbir hücre 600 anod ve 600 katoddan oluşmaktadır. Toplam anod yüzey alanı $304,8 m^2$ ve katodların yüzey alanı $183 m^2$, hücrenin boyutları $1.5*2.7*1.37 m$ ve hücre asid tuğlasıyla kaplanmış ayrıca asid geçirmeyen malzemeyle çevrilmiştir. Hücre koşulları aşağıda verilmiştir:

akım	7000-9000 amp
voltaj	2.2-2.6 V
anod akım yoğunluğu	$0.75-1 A/dm^2$
katod akım yoğunluğu	$1.24-1.6 A/cm^2$
anod metaryeli	grafit
hücre sıcaklığı	$90-94^\circ C$
çalışma süresi	25-35 gün
gerekli enerji	2.205 kWh/kg üründe
deposit/anod oranı	36 : 1

MnO_2 grafit çubuk üzerinde geçirgen bir diyafram halinde birikir. Depositin kalınlığı 1 inch veya daha fazla oluncaya kadar grafit aktif madde olmaya devam eder.

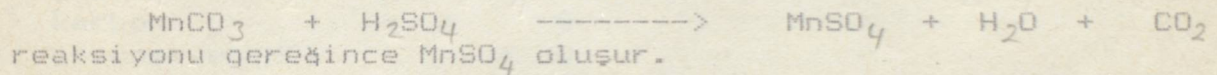
Schumacher'e göre yöntem bir klasik elektrolitik birikme yöntemi değildir. İyon ve anodun doğrudan teması olmamakta büyük bir olasılıkla ikincil bir etki ortaya çıkmaktadır. Buda elektrik yükünün biriken MnO_2 üzerindeki gözeneklerden transferini

kapsamaktadır. Muhtemelen Schumacher yöntemiyle $MnSO_4$ elektrolitik hücrede MnO_2 ve H_2SO_4 'e çevrildi, çevirmede sülfat, persülfata; manganını +2 değerliği de +4 değerliğe kimyasal oksidasyonla yükseltti ve sonunda MnO_2 hidrolizlendi.

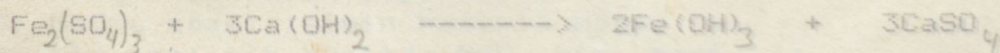
f: Elektroliz sonrası işlemler: Elektroliz sonrasında anod üzerinde birikmiş dioxid elektrodla birlikte hücreden alınır, çeneli kırıcıda parçalanır. Grafit ve MnO_2 metalurjik yüzdürücüde ayrılır ve H_2SO_4 nötralleştirilir. Sonra MnO_2 %95'i 100 mesh'den %65'i 200 mesh'den geçecek şekilde öğütülür, ürün yıkanır, süzülür ve döner kurutucuda kurutulur. Kurutma sıcaklığı mümkün olduğu kadar düşük tutulur. Çünkü 350 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda pil aktif γ - fazı pil aktif olmayan α - fazına dönüşür. En son aşama ise variller halinde paketleme ve satıştır. Schumacher Prosesi akış şeması aşağıda verilmiştir.

6.2.2: JAPONYA'DA UYGULANAN E.M.D. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Japonya'da, oksitli cevher yanında rhodochrosite (doğal mangan karbonat) şeklindeki cevherlerde kullanılmaktadır. Mitsui Mining ve Smelting Co.Ltd. elektrolitik proseslerde $MnCO_3$ cevherini kullanmışlardır. % 34 Mn içerikli cevherin % 33'ü asidde çözülür, % 4 Fe, %5 SiO_2 ve %2 nem içerir. $MnCO_3$ asidde doğrudan çözüldüğünden bir kavurma işlemine gerek yoktur. $MnCO_3$ asidde çözüldüğünde $MnSO_4$ oluşturur.



Rhodochrosite önce 100 mesh'ten geçene kadar öğütülür, kömürle ısıtılan bir tankta 80-90 °C sıcaklıkta 50 g/l $MnSO_4$ ve 67 g/l H_2SO_4 içeren kullanılmış elektrolit çözeltisi ile leach edilir. Elde edilen çözeltinin saflaştırılması Schumacher prosesine göre biraz daha farklıdır. Fe(II) iyonları önce MnO_2 yapısındaki mangan cevheri ile Fe(III) iyonuna yükseltgenir. Leach çözeltisi Fe(III) iyonunun çökme noktasına kadar nötralize edilir. Çözeltideki artık silis dekante edilir. Silis çamuru süzülür, süzümü dekantasyondan elde edilen çökelti ile birleştirilir. Sonra hava geçirilip kireç katılır, pH= 4-6 arasında ayarlanır. Oluşan çökelti süzülür ve demirin ayrıldığı tanka gönderilir.

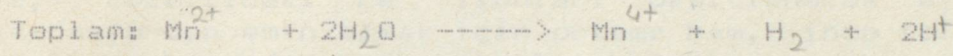
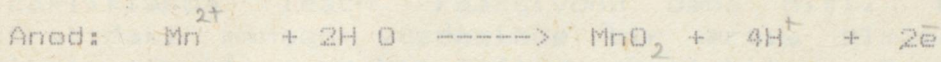


reaksiyonu gereğince $Fe(OH)_3$ ve $CaSO_4$ çöktürülür. Çok küçük miktardaki demir bile akımı düşürdüğünden bu aşama önemlidir. Burdan elde edilen çözeltinin litresinde 150 g $MnSO_4$ vardır. Bu çözelti eşit hacimde kullanılmış elektrolit ile karıştırılır ve enson hücreden taşan elektrolitin litresinde 50 g $MnSO_4$, 67 g H_2SO_4 bulunacak şekilde bir hızla sürekli olarak elektrolitik hürelere beslenir.

Hücreler kurşunla kaplanmıştır, grafit katod ve birbirinden 2.5 cm uzaklık ile konmuş kurşun alaşımı grafit ve titan anodlarla donatılmıştır. Dioxid 6 mm veya daha kalın, siyah, yoğun, yapışık tabaka halinde anodun üzerinde birikir. Hücre sıcaklığı 90 °C'dir. Hücreler ısı kaybını önlemek için

yalıtılmışlardır. Akım yoğunluğu 6-10 A/ft²'dir. Akım verimi % 80-90'dır.

Sıyrılmış dioxid seridi kırılır. Amonyak, Na₂CO₃ veya NaOH ile nötralize edilir, kurutulur, uygun ölçülerde toz haline getirilir. Hücre reaksiyonu şöyle gösterilebilir:



Japon yöntemiyle elde edilen elektrolitik pil aktif MnO₂'nin analizi:

MnO ₂ 'de available O ₂	92.0 %
Mangan	60.0
çözülebilir mangan	0.6
nem	2.0
arsenik	0
bakır	0.0004
nikel	0
kobalt	0
kurşun	0.05
demir	0.02
sülfat	1.2
karbon	0
çözünmeyen HCl	0
alkali metaller	0
silikat	0.01
pH	5-6

6.3.3: A.B.D.'DE E.M.D. ÜRETİMİ

Amerika'da ilk defa pil aktif mangandioxid 1930'ların sonunda Burges Battery Co. tarafından yapılmıştır. Üretim miktarı yılda 7000 ton olup pil fabrikalarında kullanılmaktadır.

Proses başlıca beş aşamadan oluşmaktadır:

- 1: Filizin indirgenmesi,
- 2: MnO₂'nin leach yapılması,
- 3: MnSO₄ çözeltisinin hazırlanması,
- 4: Elektrolitik hücrede MnO₂ birikmesi,
- 5: MnO₂ üretiminin son işlemleri.

Pil aktif elektrolitik MnO₂ için A.B.D.'de yerel %20 mangan içeren yüksek kaliteli filiz yada dışardan ithal edilen %55 mangan içeren yüksek kaliteli filiz başlangıç metaryeli olarak kullanıldı. Filizde mangan yanında MnO₂ ve diğer +3 değerlikli bileşikler bulunmaktadır.

Mangan filizi asid çözeltisinde çözünen 2 değerlikli yağ, kömür, kok kömürü veya doğal gaz kullanılarak 750 °C'de indirgenir. Reaksiyon %98-99 verimle gerçekleşir. Ekipman olarak bir döner fırın kullanılır.

Kalsine edilmiş mançan, taze hazırlanmış sülfat asidi ile zenginleştirilmiş elektrolit hücrelerinden çıkan kullanılmış elektrolit ile leach edilir. Leach çözeltisinin pH'sı 2-3.5, sıcaklığı 60-70 °C veya oda sıcaklığında olabilir. Yüksek sıcaklıklarda leach reaksiyonu daha hızlı olmakta fakat ekstraktadaki mançan yüzdesinde bir artış olmamaktadır. Leach işlemi sürekli yada bir defada yapılabilir. Demir bileşikleri H₂SO₄ ile leach edilerek indirgenir. Filizdeki indirgenmeyen MnO₂ ile, çözeltideki Fe²⁺ iyonları oksitlenerek ayrıştırılırlar. Oksidasyondan emin olmak için ortama ham, ince toz edilmiş filiz katılır. Leachden sonra çözelti bileşim veya kalsit ile 6.5-7.5 pH aralığına getirilir, demir, alüminyum silikat çöker. Durultucu içinde çözünmeyen metaryelden MnSO₄ çözeltisi ayrılır. Çözelti durultucu içinde yıkanır, filtre edilir veya bir döner fitreden süzülür, yıkanır. Mançan sülfat çözeltisi çinko, bakır, kobalt, nikel gibi ağır metal safsızlıkları içerir. Bunlar BaS yada H₂S katılarak sülfürleri halinde çöktürülür ve filtre edilir. Nispeten saf MnSO₄ çözeltisi litrede 150 g MnSO₄ olacak şekilde hücreye beslenir.

Mançandioxid anod üzerinde tabaka halinde toplanır. Elektrolitik MnO₂ hücresi için belli bir boyut ve konstruksiyon metaryeli için genel bir değer yoktur. Şekli ve boyutu kullanılan yöntem ve anod tipine bağlıdır. American Potash ve Chemical Co. Schumacher hücresi olarak magnezyum hücrelerine anod ve katod grafit çubuklarını adapte ederek kullanmışlardır.

Pil aktif mançandioxidin A.B.D.'de üretiminde elektrolitik hücre için operasyon koşulları aşağıda verilmiştir:

Sıcaklık	90-90°C
Anod akım yoğunluğu	0.5-1 A/dm ²
Asid derişimi	5-75 g/l
MnSO ₄ derişimi	50-100 g/l
Voltaj	2.2-2.6 Volt
Katod akım yoğunluğu	0.2-1 A/dm ²
Berekli güç	2.5 kWh/kg
Solüsyondaki ağır metal safsızlıkları	< 0.05 %
Katod	grafit
Anod	grafit
Anod-katod yüzeyi	2.5-5 cm ²
Akım verimi	% 90-95

Düşük eriyen wax ile MnSO₄ çözeltisi yüzeyi kaplanır. Böylece ısı korunur ve hava kirliliği azaltılmış olur. MnO₂ anoddan bir darbe ile yada anod ile öğütülerek alınır. Grafit ve MnO₂ birlikte ezilir ve mekanik yüzdürme ile alınır. MnO₂'nin %0.5'i No.100 US standart elekten geçene kadar öğütülür. Sonra yakılır, sülfat asidi ve mançansülfat giderilir ve pH = 4-7 arasına getirilir. Mançandioxid filtre edilir, %1 nem olana kadar kurutulur.

Elektrolitik pil aktif MnO_2 'nin analizi:

Oksijen (MnO_2)	89.5 %
Toplam mangan (Mn)	89.5 %
Safsızlık	0.95 %
Demir	0.07 %
Kurşun	0
Silis	0.09 %
HCl'de çözünmeyen	1.33 %
pH	5.4 %

Mangandioxidin elektrolitik üretimindeki yöntemler verileri ile birlikte aşağıda gösterilmiştir:

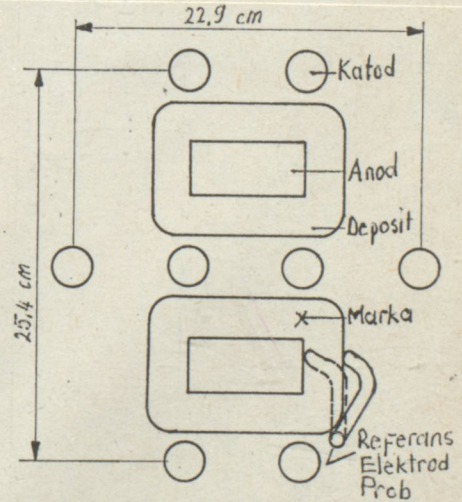
	Schunacher Yöntemi	Burçes Yöntemi	Rus Yöntemi	Japon Yöntemi
MnSO (g/l)	50-100	100-150	300-350	75-150
H ₂ SO (g/l)	5-75	33.5	180-200	49-98
Temp. (C)	90-94	80-90	25	90
Anod	Grafit	Pb des.Sb	Pb	Pb des.Sb
Anod akım yoğ. (A/dm)	0.8-1	0.6-1	5	0.5-1
Katod	Grafit	Grafit,Pb	Pb	Pb
Katod akım yoğ. (A/dm)	2	--	20	--
Gerilim (V)	2.2-2.6	2.5-3	--	düşük
Verim %	90-95	70-75	70-75	yüksek

7: ELEKTROLİTİK MnO_2 ÜRETİMİNDE DİĞER KOŞULLAR

7.1:HÜCRE VOLTAJI

van Adale ve Maier'e göre elektrod prosesi deposit elektrod ara yüzeyinde oluşmaktadır. Bubilim adamları elektrolit hücrenin küçük ve pilot bir çalışmasını yaptılar.

Pilot hücrede anod ve katod için elektrod meteryali olarak yüksek yoğunlukta yağ empere edilmiş grafit kullandılar. Şekil 1'de yapılan plan gösterilmiştir. Elektrodlar polypropylene filmiyle kaplı çelik tanka konur. Isıtılmış hücre sıvısı bir prestaltik pompa ile 2 qpm hızla sirküle edilir. Hücreye bir taraftan taze elektrolit girerken, kullanılmış elektrolit bir taşma borusundan alınmak suretiyle sabit seviyede tutulur.



Şekil 1:Elektrodların dizaynı

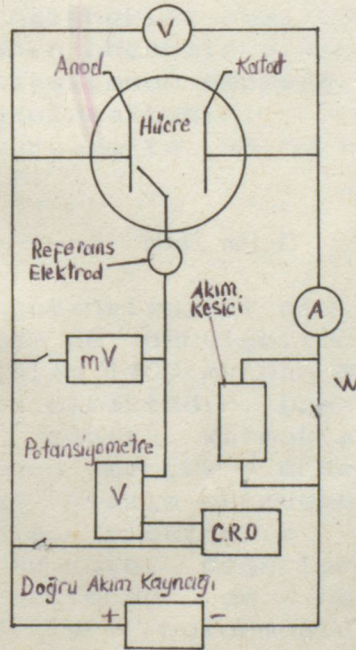
Hücre reaksiyon koşulları:

Sıcaklık	95 °C
H ₂ SO ₄	50-55 g/l
Mn	55-60 g/l
Anod akım yoğunluğu	10.0 A/ft ² (10.8 mA/cm ²)
Katod akım yoğunluğu	6.8 A/ft ² (7.3 mA/cm ²)

Şekil 1'de anodların birinin önüne belirli bir uzaklıkta asılı elektrolit içinde olan polypropylene şeridin durumu gösterilmiştir. Bu şerit depositin anod yüzeyinden veya elektrolit ara yüzeyinden uzaklığı belirlemede kullanıldı.

Elektroliz 32 gün boyunca yapıldı. Bu süre sonunda deposit 2.5 cm kalınlığa ulaşır. Deposit dikkate değer uniform bir kalınlıktadır. Buda anodun bütün kesimlerinde uniform bir akım dağılımını göstermektedir. İki saatlik çalışma periyodundan sonra deposit yüzeyindeki potansiyel ölçümleri H₂SO₄ referans elektroduna karşı yapılır. Hücre dışında bir referans elektrod yerleştirilir ve 1N H₂SO₄ ile doldurulan prob yardımıyla elektrod anodlardan birine bağlanır. Her bir ölçümden sonra prob uzaklaştırılır, depositle teması önlenir. IR serbest potansiyel ölçümleri, sıfır göstergesi olarak bir katod ışını osiloskobu kullanılarak yapılır. Şekil 2'de sistematik olarak ekipmanlar gösterilmiştir.

İşlem sona erdiğinde anodlar hücreden çıkarılır, yıkanır ve deposit anoddan sıyrılır. Kimyasal ve X-Ray analizi uygulanır. Elde edilen kütleden bir elmas testere ile kesitler alınır. Her bir kesitte toplam mangan ve available oksijen saptanır. Bu değerler MnO_n'deki n değerinin tespitinde kullanılır.



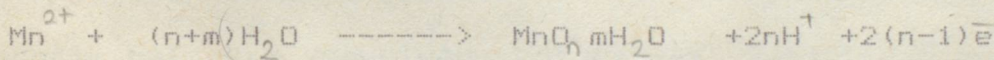
Şekil 2.
Hücre
Ekipmanları

Hücre voltajı ile zaman arasındaki grafik şekil 3'de gösterilmiştir. Sonuçlar başlangıçtaki 2.75 V'lık bir seviye ile hızla yükselme olduğunu bu noktadan sonra yavaş bir azalma ile deney sonunda 2.60 Volt seviyeye geldiğini göstermektedir. Grafikteki iniş-çıkışlar depositteki parçalanmalar sonucu elektrod bileşimindeki küçük değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Toplam hücre gerilimindeki değişim şu etkenlerden kaynaklanmaktadır:

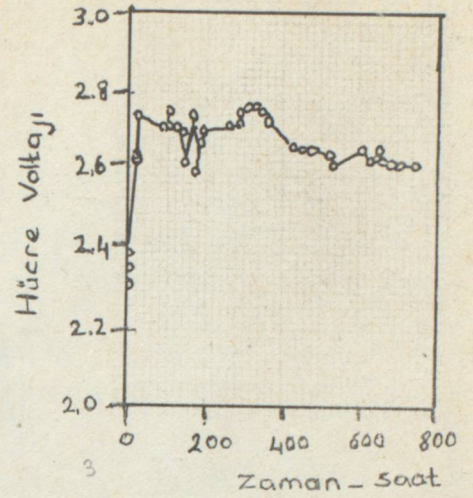
- 1: Anodik potansiyel
- 2: Depositteki IR düşüşü
- 3: Elektrolitteki IR düşüşü
- 4: Katodik potansiyel

7.2: ANODİK REAKSİYON

İşlem sonunda anodların incelenmesinde polypropylen markanın depositin içinde kaldığı gözlenmiştir. Buda depositin özellikle grafit ara yüzeyinde değil elektrolitte oluştuğunu göstermiştir. Anodlardan birindeki depositin katoda geçtiği fakat kısa devre olmadığı saptanmıştır. Bununla birlikte eğer deposit iletken olsaydı kısa devre oluşmalıydı. Nicols'un iddiasına göre çok yüksek temas direncinin varlığı kayda değer miktarda elektrik akımının geçmesini engeller. Daha ileri bir incelemesinde deposit üzerinde bir takım gözeneklerin varlığını göstermişlerdir. Bunların sayısal olarak az ve ve tıkalı olduğunu ve elektrik yüzeyi ile anod arasında bağlantı kurulamayacağını açıklamışlardır. Bu gözlem Schrier ve Hoffman tarafından yapılan deposit oluşumunun gözenekler vasıtasıyla elektrik iletimine dayandırıldığı iddianın geçersiz olduğunu göstermektedir. Buna karşın Vetter'in reaksiyonun deposit/alaktrolit ara yüzeyinde yürüdüğü savını doğrulamaktadır. Deposit oluşumu aşağıdaki mekanizmaya göre yürümekte ve Vrtter tarafından söylenen mekanizmaya uymaktadır.

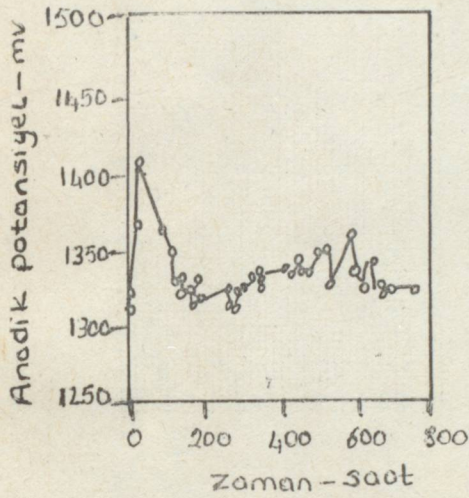


Şekil 4 anod potansiyelini elektroliz zamanına göre göstermektedir. Şekilde de görülebileceği gibi ilk 50 saat içinde NHE karşı ölçülen 1400 mV'dan daha yüksek potansiyellerde çok hızlı polarizasyon olmaktadır. Daha sonra düşmekte, sonrada 1300 mV civarında sabit kalmaktadır. Şekil 4'deki kesik ölçümler polarizasyonun gerçek değerini göstermemektedir. Bu çalışma bir haftadan fazla sürmüştür. Bununla birlikte ayrı testler bu süre boyunca, elektroliz polarizasyonları NHE'da karşı ölçülen 1800 mV gibi değerlere ulaştığını göstermiştir. Daha az sayıda testlerde de her testin başında ön polarizasyona uğradıkları bulunmuştur. Polarizasyon grafit elektrod kullanıldığında daha çok görülmektedir. Platin anodlarda ise sürekli izlenememiştir. Fakat yüzey hazırlanmasına

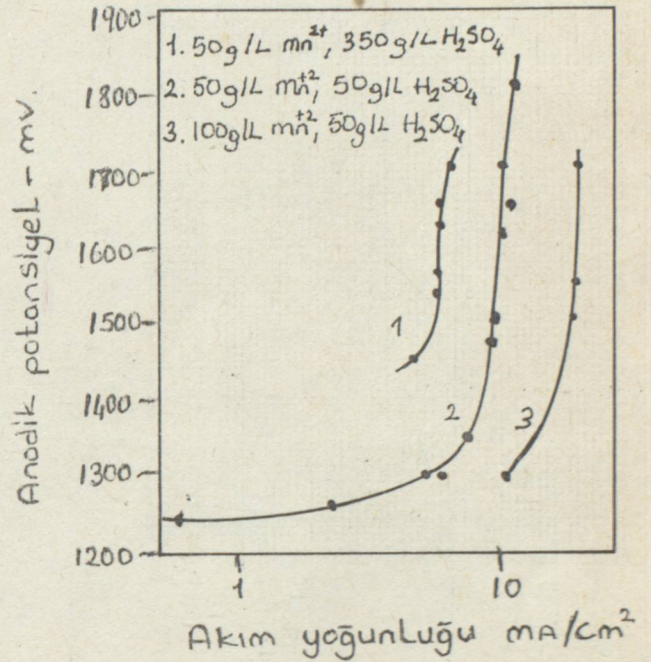


Şekil 3: Operasyon zamanı Hücre voltajı değişimi

bağlı olarak bazen gözlenmiştir. Bununda mümkün olan açıklaması anod yüzeylerinde oluşan başlangıçtaki film oksitleri reaksiyonun uygulanan akım hızında gitmesini engellemektedir ve elektrodlar polarize olmakta başka reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu yüksek potansiyelde ya çözülmeye uğrar yada yeniden kristallenir. Elektroliz koşullarına uygun bir seviyeye geldikten sonra istenilen şekil elde edilir. Enson kararı anodik reaksiyonları kapsayan ilave bilgiler, sabit anod potansiyelinde yürütülen labratuvar ölçüsündeki bir seri deneylerden elde edilmiştir.



Şekil 4: NHE'ye göre ölçülen anodik potansiyelin zamanla değişimi

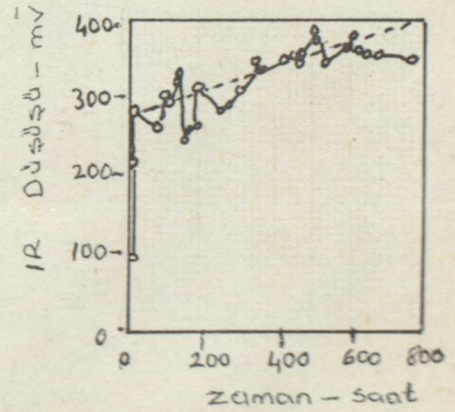
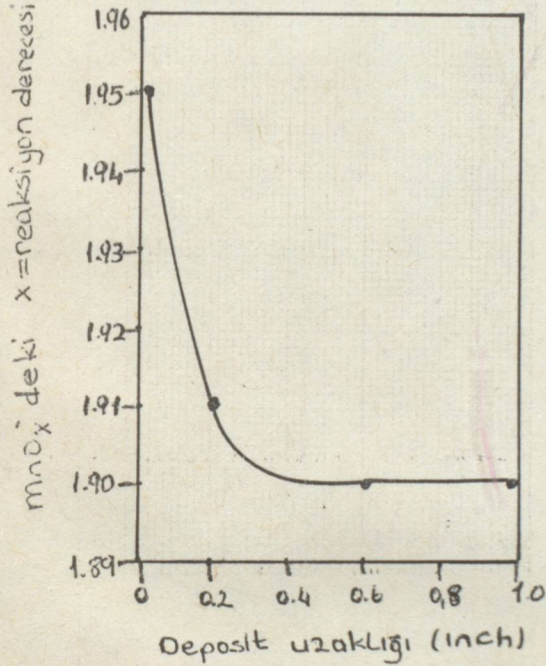


Şekil 5: Anodik potansiyel-Akım yoğunluğu değişimi

Kararlı hal akım yoğunluğu potansiyel bağıntısının şekli şekil 5'de gösterilmiştir. Burdanda görüldüğü gibi, litresinde 50 g H₂SO₄ ve 50 g Mn²⁺ (MnSO₄) içeren elektrolit kısıtlanmış difüzyon koşullarında olmasıyla akım yoğunluğunu 10 A/ft²'ye (10.8 mA/cm²) arttırmaktadır. Şekil 5'de bunlar gösterilmiştir. Elektrolitin mangan derişimini 100 q/l ye çıkardığımız zaman difüzyon oluşumu yaklaşık iki katına çıkmaktadır. Fakat litrede 250 q asid olacak şekilde bir artış akım yoğunluğunu yaklaşık yarıya indirmektedir. Litresinde 50-100 q Mn içeren elektrolitlerde anodik akım verimliliği potansiyel NHE karşı 1400 mV'u bulana kadar % 100'e yaklaşmaktadır. 1400 mV'tan daha yukarı değerlerde akım verimi azalmaktadır. Litresinde 350 q asid içeren elektrolitlerde anodik akım verimliliği yaklaşık % 50'dir

X-Ray difraksiyon analizleri oluşan depositin yapısını aydınlatmış ve kimyasal analizlerde depositte kompozisyon değişiminin olduğunu gstermiştir. Buda anod potansiyelindeki değişimin depositin bileşimini etkilediğini gsterir. Kompozisyon gradienti Şekil 6'da gsterilmiştir.

Kimyasal analizlerle elektrod yzeyi bozunmuş maddenin çok ince bir kalınlıkta olduğu gsterilmiştir, n değeri 1.83 olarak saptanmıştır. Bu madde de kısmen okside olmuş grafitte yapışmış kalınlığı 1/8 inch'dir Daha sonra yapılan diğer deneylerde anodlar 50 ve 400 saatlik operasyonlar sonunda alınarak inceleme yapıldığında grafit yzerindeki aşıma, elektrodlar yksek potansiyellere polarize olduğu zaman ilk 50 saat içinde olduğu görülmüştür. Operasyon zamanı 780h'den sonra anodlardaki bozulmada bir artış görülmemiştir.



Şekil 6: Depositdeki bileşim gradienti

Şekil 7: Zaman - IR değişimi

7.3: DEPOSITIN İLETKENLİĞİ

Şekil 7'de deposit içinden qecen akımla ilgili voltaj düşüklüğü gsterilmektedir. Operasyonun ilk 50 saatinde depositteki IR

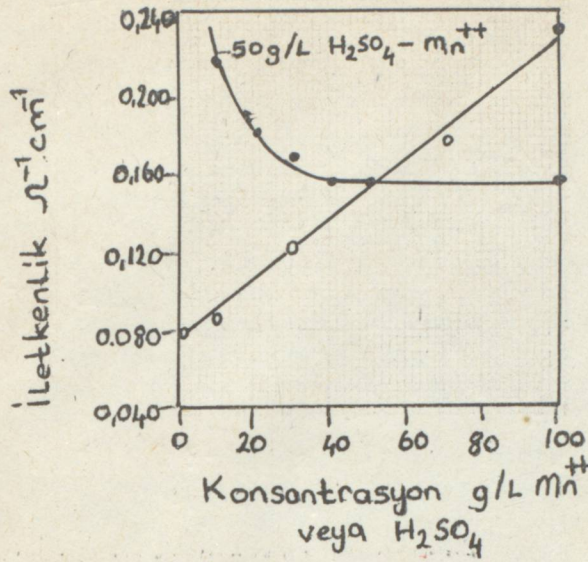
düşüşü hızla artmakta yaklaşık 300 mV'a erişmektedir. Bundan sonra deposit kalınlaşırken sabit bir artış olmaktadır. Büyük bir olasılıkla eğerde kaydedilen küçük sapmalar depositteki çatlamalardan meydana gelir. Grafikteki ilk 50 saatlik operasyon sırasındaki artış elektrodlar yüksek potansiyelle polarize olduğu zaman ve kısmen okside olmuş elektrod metaryeli ve bozulmuş MnO_2 tabakasının varlığı nedeniyle elektrod yüzeyinde yüksek temas direnci göstermesinden kaynaklanıyor. Platin elektrodlarla üretilen depositler, başlangıç polarizasyonu yüksek potansiyeli ulaştığı zaman IR bileşeninde ani bir artış görülmemiştir.

γ - MnO_2 'nin yarı iletkenliği ile ilgili bilgilere gereksinim vardır. Pons ve Brenet oda sıcaklığında 13 ohm-cm direnç olarak rapor etmişlerdir. Gabona ve arkadaşları yarı iletkenlik aktivasyon enerjilerini çeşitli bileşimler için saptamışlardır. Bu bilgiler kullanılarak yapılan hesaplamalar ($T=95^\circ C$, ortalama $n=1.91$) γ - MnO_2 'nin iletkenliğinin $0.4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olduğunu göstermiştir. Buda sürekli artan IR değerlerinden elde edilen $0.25 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ değeri ile tutarlıdır. Buda depositin kalınlaşmasına bağlı olan IR'deki artışa karşılık gelmektedir. Şekil 7'deki kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Yukardaki görüş anodun tabanından 8 inch'lik uzaklıkta tutulan referans probu ile yapılmış ölçümlerden çıkan sonuçlardır. Son iki saatinde ise elektrodun tüm yükseklik boyunca boyu değiştirilmiştir. IR potansiyeli pozisyona bağlı değil ve NHE'ya karşı ölçülen 1330 mV'da sabittir. Deposit boyunca potansiyel düşüşü 344 mV'dan (tabanda), 333 mV'a (tepede) değişmektedir. Akımı ve grafitin geçirgenliğini dikkate alan hesaplara göre grafit arasındaki akımın geçişiyle ilgili voltaj azalması yaklaşık 10 mV'tur. Bu faktör gözönüne alınmazsa bile depositteki voltaj düşüklüğü polarizasyona bağlı değildir.

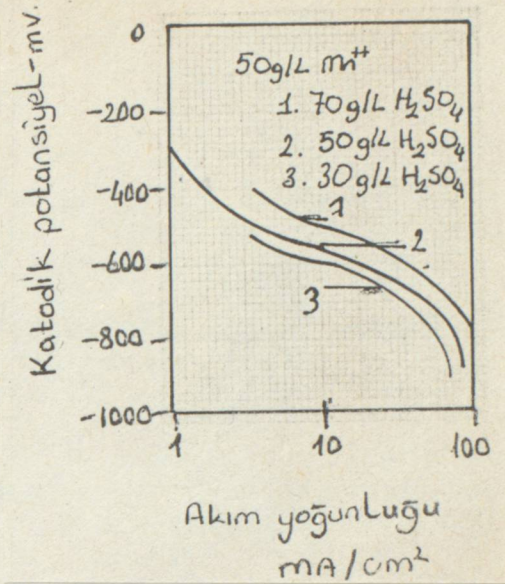
7.3: ELEKTROLİTİN İLETKENLİĞİ

Çeşitli mangansülfat/sülfatasidi çözeltilerinin iletkenliği ısıtılmış hücrelerde ölçülmüş ve sonuçlar şekil 8'de gösterilmiştir. Bu çalışma göstermektedir ki litrede 50 g Mn^{2+} derişiminin üstünde elektrolitin iletkenliği mangân derişimine bağlı değildir. Fakat asid derişimi arttıkça lineer olarak artmaktadır. Elektrolit iletkenliğinin depositinkinden ($0.25 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) düşük olduğu aşıkardır. Bundan dolayı deposit kalınlığı artan çözeltide akımın geçtiği yolun azalmasıyla toplam hücre direncinde net bir azalma ortaya çıkmıştır.

Hücre voltajındaki düşüşlerin bazıları şekil 3'de gösterilmiştir. Büyüyen depositin yüzeyinde akım yoğunluğunun azalmasından ileri gelir. Daha sonra ilk polarizasyon olmakta ve IR anod potansiyeli NHE'ya karşı ölçülen 1300 mV dolayında pratik olarak sabit tutulur. Şekil 8'de görüldüğü gibi akım yoğunluğundaki değişimle anod potansiyelinde görelî bir değişim olmamıştır. Hücre koşullarında bu durum (sabit kalma kısmı) uygun düşmektedir. Bundan dolayı hücre voltajındaki azalma sadece çözelti yolunun uzaklığını azaltmıştır.



Şekil 8: 95 °C'de $MnSO_4$ 'ün iletkenliği



Şekil 9: Katodik potansiyel-akım yoğunluğu değişimi

7.5: KATODİK REAKSİYON

Elektrolit olarak litresinde 30-70 g H_2SO_4 ve Mn^{2+} içeren çözelti kullanılır. Katodda hidrojen açığa çıkar. Mangan derişimindeki değişim önemli bir etki yapmamıştır. Fakat asid derişiminin değişmesi reaksiyon potansiyelinde dikkate değer bir fark ortaya çıkarmıştır.

Şekil 9'da görüldüğü gibi katodlarda düşük derişimlerle ve NHE'a karşı -560 mV'luk bir potansiyelle çalışılmıştır.

8: ELEKTROLİTİK MnO_2 ÜRETİMİ İLE İLGİLİ NOTLAR

1: MnO_2 'nin iri yapılı depositleri yarı iletken elektrod gibi davranır. Yarı iletkenle deposit arasında elektrik geçişleri olurken anodik reaksiyon deposit ve elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Böylece Schumacher'in ileri sürdüğü varsayımın doğru olmadığı ortaya çıktı.

2: Küçük bir pilot hücrede işlemin daha çok 2.75-2.60 V'luk bir değerde yürüdüğü görülmüştür. Sonuçların analizi anod ve katoddaki toplam kimyasal reaksiyonların 1.9 V'da gerçekleştiğini göstermiştir. Ve geriye kalan 0.85-0.70 V'un akımın deposit ve elektrolitten geçişi için kullanıldığı görülmüştür. Elektrolitin iletkenliği depositinkinden daha küçüktür. Deposit kalınlaştığında bütün hücre direncinde önemsiz azalma olmuştur.

3: Schumacher Yöntemini asıl başarılı kılan yuvarlak şekilli grafit anodlardır. Daha önceki bütün araştırmalar klasik bir plaka anod üzerinde oluşan MnO_2 kolayca kırılabilir ve bu yüzden anodun sık sık uzaklaştırılması gerekmektedir. Buda sistemin maliyetini arttırmaktadır.

İkinci zorluk ise elektrolitin sirkülasyonudur. Plaka şeklindeki elektrodların sirkülasyona engel oldukları görülmüştür. Bu zorluklar en uygun, çubuk şeklinde elektrodların kullanılması ile ortadan kaldırıldı. Bu sayede elektrod başına yüksek deposit elde edildi. 36:1 oranında ve aynı zamanda daha uzun işlem süresi sağlanmıştır.

4: Levha halinde grafit veya kurşun anod kullanıldıysa, anod yüzeyinde MnO bir çekiç darbesiyle alınır. Eğer bir çubuk anod kullanıldıysa, MnO ile beraber anod öğütülür.

5: Hücre sıcaklığı $90^{\circ}C$ 'nin altına düştüğünde akım veriminde azalma görülür. Hatta pil aktif MnO_2 'in kalitesini azaltır. Sanayi hücrelerde sıcaklık elektrikli dalgıç ısıtıcılarla, açık istem ve buhar ile sağlanır.

Grafit anodlar kullanıldığında anod akım yoğunluğu en az $0.5-1 A/dm^2$ olmalıdır. Yüksek akım yoğunluğunda hücrenin akım verimi azalmakta ve daha düşük pil aktiviteli MnO_2 birikmektedir.

6: Genellikle hücre koşullarını en çok asid derişimi etkiler. Litresinde 5-10 g asid olacak şekilde çalışılır. Asid derişiminin yüksek tutulması ile en ekonomik koşul sağlandı. Yüksek asid derişimi devreden $MnSO_4$ miktarını azaltır ve leach devresinde asid derişimini arttırır. Ticari hücrelerde asid derişimi litrede 50-75 gramdır. Buna rağmen bazı veriler düşük asid derişimli hücrelerde yüksek kaliteli MnO elde edildiğini gösterir.

7. Literatürde $MnSO_4$ derişimi için belirli bir değer yoktur, önemli olan $MnSO_4 / H_2SO_4$ oranıdır. Yüksek kaliteli pil aktif MnO_2 'in yüksek akımda üretimi için bu oran 1:1 olmalıdır.

8: Anod ve katod reversibl elektrod potansiyelleri, manqandioxiddeki aşırı gerilim, elektrodlardaki voltaj düşüşü, çözeltideki voltaj düşüşü, katod üzerindeki aşırı gerilim hücredeki voltaj geçişinin bir kısmını tutar. Hem yüksek asid derişimi, hemde yüksek sıcaklık çözeltide voltaj düşmesini azaltır. Voltaj düşüşü elektrodların tipine ve yapısına bağlıdır. Grafit, kurşundan daha iyi iletkenidir, uzun - ince elektrodlar kısa - kalın elektrodlardan daha çok voltaj düşüşüne neden olurlar.

9: Enerji etkileri iki faktöre bağlıdır: 1. Hücredeki voltaj düşüşleri 2. Akım verimi. Yüksek asid derişimi, elektrodun iyi iletkenliği ve yüksek sıcaklık tümü birden üretilen pound başına MnO_2 'e gerekli enerjiyi azaltır.

10: Elektrolitik MnO_2 hücrelerinde katod ve anod arasındaki uzaklık hücre dizaynına ve üretilen MnO_2 'in tipine bağlı olarak değişir. Hücredeki H_2SO_4 ve $MnSO_4$ çözeltisi yüksek iletkenidir. Katod anod arasındaki uzaklığın büyük olmasının diğer elektrolitik hücrelerdeki gibi voltaj üzerinde büyük etkisi yoktur. Anod yüzeyinde biriken MnO_2 'nin katoda düşmesinin hücre voltajı üzerinde az yada hiç etkisi yoktur.

Akım verimi, sıcaklığın azalması, $MnSO_4$ çözeltisindeki safsızlıklar, düşük $MnSO_4$ derişimi ve yüksek akım yoğunluğu ile

azalır.

11: Ticari MnO_2 hücrelerinde genellikle grafit katod kullanılır. Başka katod metaryeli olarak bakır, kurşu, paslanmaz çelik de kullanılır. Grafit anod yavaş yavaş tükendiğinden araştırmalar yıpranmayan anod bulmak için yoğunlaşmıştır. Japonya'da ve Avrupa'da kurşun anodlar kullanılmaktadır. Bunun sakıncası da pilin bekleme sırasındaki ömrünü kısaltmasıdır. Japonlar $MnSO_4$ çözeltisindeki klörürleri uzaklaştırarak kurşun anod üzerine etkisini azalttılar. Elektrolitik mangan hücrelerinde olduğu gibi bir mangandioxid hücrelerinde en iyi kurşun anodlar %0.15 gümüş içeren anodlardır.

Titanyum, platin elektrotlarda kullanılmaktadır.

9: Cu VE MnO_2 'İN ELEKTROLİTİK OLARAK BİRLİKTE ELDESİ

Madneulsk madenlerinden manganın folotasyonu ve pH= 4.5-5'e getirilerek demirin giderilmesi ile ele geçen çözelti elektroliz hücresine verilir. Çözeltide demir < 0.005 g/l'den az olmalıdır. Fazlası katod - anod verimini azaltır ve anod ürünüde safsızlıklar oluşturur.

Bu çözeltinin elektrolizi ile katodda Cu, anodda MnO_2 birikir. Akım yoğunluğunun 1'den 3.5 A/cm²'ye yükselmesiyle katod akım verimi %93'den %80'e, anod akım verimi %95'den %81'e azalır. Sıcaklığın ve elektrolit asitliğinin artması katod akım verimini azaltır. Çünkü bakırın kendi kendine difüzyonuna neden olur.

Optimum elektroliz koşulları için aşağıdaki değerler saptandı:

Cu^{2+}	50-30 g/l
Mn^{2+}	20-80 g/l
H_2SO_4	0-30 g/l
Sıcaklık	90°C
Anod akım yoğunluğu	1-1.3 A/dm ²
Katod akım yoğunluğu	1-1.3 A/dm ²
Anod verimi	90-93 %
Katod verimi	92-95 %
Hücre gerilimi	1.4-1.7 V

70-90 °C'de yapılanelektrolizde bakır ve MnO_2 aynı anda elde edilir. Çözelti 15 g Cu^{2+} , 20-30 g Mn^{2+} ve 0-30g/l H_2SO_4 içerir. Reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir:



İlk önce Pb-Ag ve sonra MnO_2 - Ti anodlar ve bakır elektrotlar kullanıldı. Katod akım yoğunluğu 10-40 A/dm² ve anod akım yoğunluğu 1 A/dm²'dir. Akım verimi %60, 1 MnO_2 , %1.9 Cu içerir. Bakır ve toz MnO_2 analizinde %99.74 Cu ve %91.2 MnO_2 elde edilir.

Me- MnO_2 'nin (Me=Cu, Zn, Ni) aynı anda elektrolizinin avantajları:

a. %50-60 elektrik tasarrufu sağlar,

- b. Hidrojen ve oksijen çıkışı %83-86 oranında azaltır
c. Tek banyoda yapılan denemede elde edilen ürünlerin oranı
Me:MnO₂ > 1:1.2 'dir

MnO₂ içinde bulunan Cu ve Pb, H₂SO₄ veya HNO₃ ile leach edilerek uzaklaştırılır. En iyi sonuç %5 H₂SO₄-%3HNO₃ çözeltileri ile katı:sıvı oranı = 1/12:1/10 olarak elde edilmiştir. Pb ve Cu'ın alınması, MnO₂'nin partikül büyüklüğüne, leach zamanına ve karıştırma hızına önemli ölçüde bağlıdır. Leach sıcaklığının artması ile (20°C'den 80°C'e) ve artan süre ile ayrılan Cu miktarı artar. MnO₂'de kalan ve Cu,Pb miktar %0.01 Cu ve %0.06 Pb olup buda pil için gerekli olan MnO₂'yi karşılar.

10. DENEYSEL KISIM

Alışılmış proseslerde anodda Mn²⁺ ---> MnO₂'e yükseltgenirken, katodda H₂ ayrılmaktadır. H⁺den daha önce katodda ayrılabilen bir metal iyonu varlığında anodda mangan elde ederken katodda bu metalin saf halde elde edilmesi MnO₂ maliyetini önemli ölçüde düşürecektir. örneğin blister bakır elektrolitik olarak saflaştırılır ve bu işlem için önemli ölçüde sabit yatırım gereklidir. MnO₂'nin elektrolitik eldesi içinde benzer ölçüde bir yatırıma gerek duyulur. Her ikisinin tek bir elektrolizle kazanılması başarıldığında sabit yatırım yarıya düşecektir. Ayrıca belirli akım miktarı karşılığında anodda MnO₂, katodda Cu aynı anda kazanılacağından elektrolizde tüketilecek elektrik enerjisi de yarı yarıya azalacaktır. Bu düşünceyle Cu - MnO₂'in aynı anda kazanımı için optimum koşullar araştırılmış anod ve katod veriminin asid ve bakır derişimine bağımlılığı incelenmiştir.

10.1: DENEY DÜZENEEİ, DENEY KOŞULLARI

0-15 Volt arasında kesiksiz ayarlanabilir redresör,
Mağnetik karıştırıcı ısıtıcı,
Termometre,
Ampermetre ve Voltmetre,
Elektrodlar,
5mm çapında kontakt bölgesi bakırla kaplanmış grafit çubuklar,
Elektrolit: MnSO₄ 100 g/l, H₂SO₄ 0.89 M, CuSO₄ 0.055-0.328 M
Sıcaklık: 90-94°C
Anod akım yoğunluğu: 1.167 A/dm²
Katod akım yoğunluğu: 1.167 A/dm²
Gerilim: 2-2.5 V

10.2: AKIM VERİMİNİN BAKIR DERİŞİMINE BAĞIMLILIĞI

CuSO₄ · 5H₂O gerekli miktarda tartılıp deiyonize suda çözülerek 0.55 MCuSO₄ çözeltilisi hazırlandı (I). 1.69 g MnSO₄ · H₂O deiyonize suda çözülerek 1 litreye tamamlandı (II). Bu çözeltiliden 250'şer ml'lik porsiyonlar alınıp üzerlerine 43.88 g %95'lik H₂SO₄ katıldıktan sonra sırayla 20, 40, 80, 100, 120, ml (I) çözeltilisi katılıp su

ile 500 ml'ye tamamlanarak 5 adet elektrolit hazırlandı. Buna ilave olarak Mn ve H₂SO₄ derişimleri aynı olan fakat CuSO₄ içermeyen bir çözelti daha hazırlandı. Anod ve katod olarak grafit çubuklar kullanılıp 90-94°C'de 2-2.5 V'da elektroliz işlemi 2 saat sürdürüldü. Elektroliz bitiminde anod üzerinde toplanan MnO₂ der.HCl'de çözülerek kompleksometrik yolla MnO₂ miktarı saptandı. Katod üzerinde toplanan Cu ise HNO₃'de çözülerek kompleksometrik yolla miktarı saptandı. Elektroliz sırasında gerektikçe voltaj ayarlaması yapılarak akım şiddeti sabit tutuldu. Elektroliz süresi ve akım şiddetinden toplam akım miktarı saptandı. Bu miktara karşılık olan teorik bakır ve MnO₂ miktarları hesaplandı. Pratikte elde edilen miktarla teorik miktarlar kullanılarak akım verimi aşağıdaki gibi bulundu:

$$T = \frac{2 \cdot 3600 \cdot 0.116 \cdot 87}{2 \cdot 96500} = 0.377 \text{ g}$$

$$T^1 = 0.048 \cdot 85.5 \cdot 87 \cdot 10^{-3} = 0.357 \text{ g}$$

$$\text{Anod akım verimi} = \frac{0.357}{0.377} \cdot 100 = 94.7 \%$$

$$T = \frac{2 \cdot 3600 \cdot 0.116 \cdot 63.5}{2 \cdot 96500} = 0.2757 \text{ g}$$

$$T^1 = 0.048 \cdot 49.2 \cdot 63.5 \cdot 10^{-3} = 0.150 \text{ g}$$

$$\text{Katod akım verimi} = \frac{0.150}{0.2757} \cdot 100 = 54.59 \%$$

Burada T teorik miktarlar T¹ ise pratik miktarlardır. 0.048 N EDTA çözeltisinin akım şiddeti 0.116'dır. Bu yolla elde edilen değerler Tablo 1'de görülmektedir:

Tablo 1: Akım veriminin bakıtın derişimine bağımlılığı

[Cu ²⁺]	Madde Mik.		Akım verimi		Akım mA
	MnO ₂ g	Cu g	MnO ₂ %	Cu %	
---	0.327	--	91.6	--	116
0.022	0.378	0.236	97.9	83.7	119
0.044	0.377	0.228	97.7	80.9	119
0.066	0.382	0.192	98.9	67.9	116
0.088	0.357	0.161	94.8	58.3	116
0.110	0.364	0.150	96.7	54.6	116
0.132	0.390	0.153	98.6	53.0	122

MnSO₄ : 100 g/l
H₂SO₄ : 43.9 g/l

10.3: AKIM VERİMİNİN ASİD DERİŞİMİNE BAĞIMLILIĞI

Bir önceki bölümde anlatılan MnSO₄ çözeltisinden 250'şer ml ve (I) çözeltisinden 40'ar ml alınarak üzerlerine 5, 10, 15, 20, 25 ml %95'lik H₂SO₄ katılıp 500 ml'ye tamamlanarak 5 ayrı elektrolit hazırlandı. Aynı koşullarda elektroliz işlemleri tekrarlandı. Elde edilen değerler tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2: Akım veriminin asid derişimine bağımlılığı

[H ⁺]	Madde miktarı		Akım verimi		Akım mA
	MnO ₂ (g)	Cu (g)	Cu%	MnO ₂ %	
0.18	0.375	0.203	73.9	99.6	116
0.36	0.364	0.199	72.4	96.7	116
0.54	0.361	0.202	73.5	96.1	116
0.72	0.287	0.202	73.5	76.1	116
0.89	0.377	0.228	80.9	97.6	119

MnSO₄ : 100 g/l
CuSO₄ : 86.9 g/l

10.4: ELEKTROLİZ SIRASINDA AKIM ŞİDDETİ DEĞİŞİMİ

Sürekli proseslerde elektrolit, hücrelerden devrettirilip eksilen Mn²⁺ derişimini belirli bir düşünceye kadar elektrolize devam edilir. Elektroliz sırasında MnO₂ anodda ayrılırken aşağıdaki tepkime gereği çözeltide H₂SO₄ oluşmaktadır:



Mn derişimindeki azalmadan kaynaklanan direnç artması oluşan H_2SO_4 tarafından karşılandığında eğer elektrodlar arasındaki gerilim sabit tutulursa ampermetrede okunan akım şiddeti de sabit kalacaktır. Fakat Mn^{2+} derişiminin azalması nedeniyle dirençteki artış H_2SO_4 oluşumuyla dirençteki azalışa eşit olmadığından ölçülen akım şiddeti daha farklı olacaktır. Bu durumun incelenmesi için bölüm 10.1'de belirtilen çözeltiler ve aynı düzenek kullanılarak elektroliz yapıldı. 250 ml (II) çözeltisi 25 ml H_2SO_4 çözeltisi alınıp 500 ml'ye tamamlandı. Grafit elektrodlar kullanılarak 90-94 C ve 2.5 V gerilimde elektrolize başlandı.

Elektroliz sırasında buharlaşma nedeniyle hacim azalması her 15 dakikada bir sıcak deiyonize su ilavesiyle karşılanarak elektrolit hacmi sabit tutuldu. Ayrıca her saat başında çözeltide azalan Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını karşılamak için Mn^{2+} ve Cu^{2+} çözeltileri ilave edildi. Elektroliz süresince okunan akım şiddeti Tablo 3'e gösterilmiştir:

Tablo 3: Akım şiddetinin zamanla değişimi

Süre (dak.)	AKIM ŞİDDETİ (mA)	(Çözelti ilave)
0	116	
15	105	
30	103	
45	99	
60	97	100
75	99	
90	98	
105	100	
120	99	100
135	97	
150	96	
165	96	
180	90	93
195	96	
210	87	
225	81	
240	81	81
255	83	
270	78	
285	87	
300	87	87
315	72	
330	75	
345	78	
360	78	78
375	76	
390	75	
405	75	
420	72	

10.5: MANGANDİOKSİD KALINLIĞININ AKIM VERİMİNE ETKİSİ

Bölüm 10.3'de anlatılan deneyde Mn^{2+} derişiminindeki azalmadan kaynaklanabilecek direnç değişimi incelenirken anodda toplanan Mn^{4+} tabakasının kalınlığının etkisi dikkate alınmamıştır. MnO kalınlığının akım şiddeti üzerine etkisini gözleyebilmek amacıyla bölü 10.4'de yapılan elektroliz işlemi değişik sürelerde tekrarlandı. Sürenin bitiminde devreden geçen akımın şiddeti okundu. Değerler tablo 4'de görölmektedir:

Tablo 4: MnO_2 kalınlığının akım verimine etkisi:

SÜRE	MnO_2 MİKTARI (mg)		AKIM	VERİM
saat	teorik	pratik	mA	%
1	92	69	57	75
2	165	137	51	83
3	224	207	46	93
4	272	263	42	97

10.6: SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tablo 1'deki değerlerle Cu^{2+} derişimi ile akım verimleri arasında çizilen grafikler şekil 1'de görölmektedir. Grafiklerden görüleceği gibi anod akım verimi çözeltideki Cu^{2+} derişiminin artmasıyla yükselmekte ve bir noktadan sonra yaklaşık sabit kalmaktadır. Akım verimini azaltıcı faktörlerin başında elektriğin ısıya dönüşmesi ve elektrodlarda yan ürün oluşumunun artması gelmektedir. Anodda oksijen çıkışının fazla olması anod akım veriminin düşmesindeki en önemli etkidir. Normal elektroliz sırasında Mn^{2+} iyonlarının katoda taşınması ve anod civarının mangan iyonları bakımından fakirleşmesi anod verimini düşürür. Buna karşılık amacıyla çözeltinin sirkülasyonu ve çözeltiliye asid ilavesi yapılır. Çözeltide bakırın varlığı Cu^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının yarıçapları arasındaki fark nedeniyle öncelikle bakırın katoda taşınımı, dolayısıyla mangan taşınımında yavaşlama olması sonucunu doğurabilir. Bu nedenle anod civarında mangan derişiminde daha az düşüş olacağından anod akım verimi yükseltilir. Belirli bir dengeye eriştikten sonra daha fazla Cu^{2+} katılmasının akım verimini arttırmadığı söylenebilir. Katod akım verimi ise artan Cu^{2+} derişimi ile azalmaktadır. Bunu nedeni iyon derişiminin artmasıyla iyonların çözelti içersindeki difüzyonunda yavaşlama ve katod civarında metal derişimindeki azalma sonucu bir derişim polarizasyonunun ortaya çıkması olabilir.

Sonuç olarak yaklaşık 0.02-0.023 M Cu^{2+} derişiminde çalışıldığında hem anod hemde katod veriminin optimum olacağı söylenebilir.

Tablo 2'de yer alan H_2SO_4 derişimleri ile akım verimi

arasındaki grafikler şekil 2'de görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi 0.72 M asid derişimi dışındaki değerlerde çok önemli farklar görülmemektedir. Asid derişiminin artmasıyla anod akım veriminde, 0.72 M asid derişimi dışında küçük bir azalma gözlenmiş, katod akım verimi ise 0.89 ve 0.72 M asid derişimi dışında sabit kalmıştır. 0.72 M asid derişiminde çalışıldığında hem anod hemde katod akım veriminde önemli ölçüde düşüş görülmektedir. Bu derişimlerdeki denemeler çok sayıda tekrarlanmasına rağmen yaklaşık aynı değerler elde edilmiştir. Elde bulunan verilerle bu sapmanın nedeni hakkında bir yorum yapma olanağı yoktur.

Kesikli proseslerde Mn^{2+} derişiminin zaman içindeki azalması, buna karşı anod üzerindeki MnO_2 tabakasının kalınlaşması elektrodlar arasındaki toplam direncin artmasına neden olmaktadır. Bu direnç artışının zaman içersindeki derişimi sabit gerilimde devreden geçen akımın şiddetinin ölçülmesiyle izlenmiştir. Tablo 3'de yer alan akım şiddeti ve zaman birimi arasında çizilen ve şekil 3'de görülen grafik incelendiğinde; zaman içersinde akım şiddetinin azaldığı izlenmektedir. Başlangıçta akım şiddetindeki azalma çok hızlı iken yaklaşık 30. dakikadan itibaren bir yavaşlama görülmekte, 150. dakikadan sonra ise tekrar hızlı bir azalma söz konusu olmaktadır.

Grafikten görüldüğü gibi birer saatlik periyotlar sonunda okunan akım şiddeti ile aynı sırada elektrolit çözeltisi ilavesiyle okunan akım şiddeti arasında belirli bir fark bulunmamaktadır. Elektrolit ilavesiyle akım şiddeti bir önceki değer in altında kalmaktadır. Eğer akım şiddetindeki azalma yalnızca elektrolitin seyrelmesinden kaynaklanmış olsaydı elektrolit ilavesinden sonra akım şiddetinin başlangıçtaki değere ulaşması gerekirdi. Sürekli düşüş anod üzerinde toplanan MnO_2 tabakasının belirli bir direnç oluşturduğunu göstermektedir. Grafikte görüldüğü gibi elde edilen noktalar ortalama çizilen eğri etrafında önemli saçılmalar göstermektedir. Bu saçılmalar MnO_2 tabakasındaki çatlaklara bağlanabilir. [F.R.A.Jordansen J.E. Soc.Elektrochemical Technoloji No:2, Voll.117]

MnO_2 tabakasının kalınlaşmasıyla saçılmalarındaki artış bu görüşün doğruluğunu kuvvetlendirmektedir. Çatlak miktarının artması ile iletkenliğin artacağı, dolayısıyla elektrolizin hızlanmasına ve elektrolitin metal iyonunca fakirleşmesinin hızlanacağı bu alnda (150 dakikadan sonra) akım şiddetinde hızlı bir azalma sonucunu ortaya çıkarabilir. 10.4 bölümünde anlatılan deneme sonunda anod üzerinde toplanan MnO_2 'nin tabaka kalınlığının artması akım verimini negatif yönde etkilemediğini ortaya çıkarmıştır. Aksine anod akım veriminde lineere yakın bir artış görülmektedir. (Şekil 4, grafik 2) Çözeltinin direncinin gerek MnO_2 kalınlığı ile gerekse derişim azalmasıyla arttığı daha öncede belirtilmiştir. Ortalama akım şiddeti ile elektroliz süresi arasında çizilen grafik süre uzadıkça ortalama akım şiddetinin lineere yakın bir şekilde azaldığını göstermektedir. (Şekil 4, grafik 1). Buda toplam direnç artmasının doğal sonucudur.

Özet olarak anod üzerinde daha kalın MnO_2 toplanmasının zararı olmayacağı aksine işletme yönünden daha pratik ve daha ekonomik olacağı söylenebilir. [Chemical Engineer s:151, Voll:68, 1954]

Görüldüğü gibi aynı anda Cu-MnO₂ elde etmek olasıdır. Ancak çıkan ürünlerin safiyeti yönünden bir kuşku sözkonusu olabilir.

Elektroliz işleminden sonra anodda toplanan MnO₂ içersindeki Cu kalorimetrik yolla analiz edilerek MnO₂'nin %1.29 oranında bakır içerdiği bulunmuştur. Bu analiz aşağıdaki gibi yürütülmüştür:

Kullanılan çözeltiler:

1. %6'lık Na₂F₂O₇ çözeltisi
2. %0.4'lük sodyum dietilditiyokarbomat
3. Amonyak d=0.88
4. Susuz Na₂SO₄ (tuz olarak)
5. Amil alkol - eter karışımı (1:1)

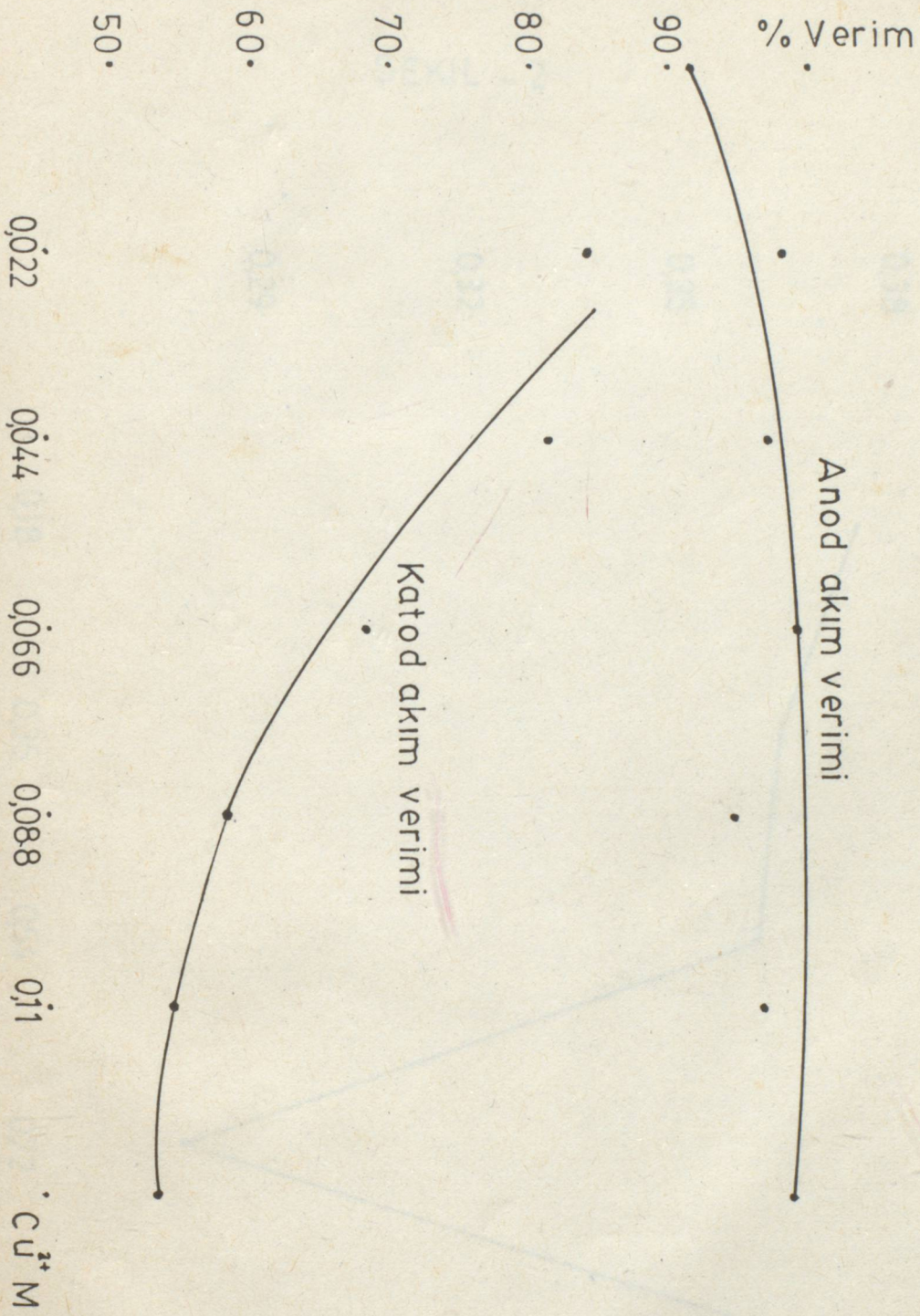
80 mg CuSO₄·5H₂O, 250 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı. Bu çözeltiden belli derişimde standart çözeltiler hazırlandı. Kalibrasyon eğrisi çizildi. (şekil 5)

Elektroliz ürünü MnO₂, HCl'de çözülüp 100 ml'ye seyreltildi. Bundan 10 ml alınarak MnO₂ analizi yapıldı. Bu çözeltiden alınan diğer 5 ml'lik kısımda ise aşağıdaki gibi ekstraksiyon yapıldı:

Çözelti NaOH ile nötralleştirildi. 5 ml Na₂F₂O₇ çözeltisi, 5 ml NH₃, 5ml sodyumdietilditiyocarbomat ilave edildi, 2 dakika karıştırıldı. 10 ml alkol-eter karışımı ilave edilip ayırma hunisinde 1 dakika çalkalandı. Faz ayrıldı. Ayrılan alkol fazına bir spatül susuz Na₂SO₄ ilave edildi. Suyu çekildi. Üstteki faz alındı ve 50 ml'ye tamamlandı. Kalorimetriden okunan absorbanlara kalibrasyon eğrisinde karşı gelen derişimler bulunarak MnO₂ içindeki bakırın miktarı bulundu.

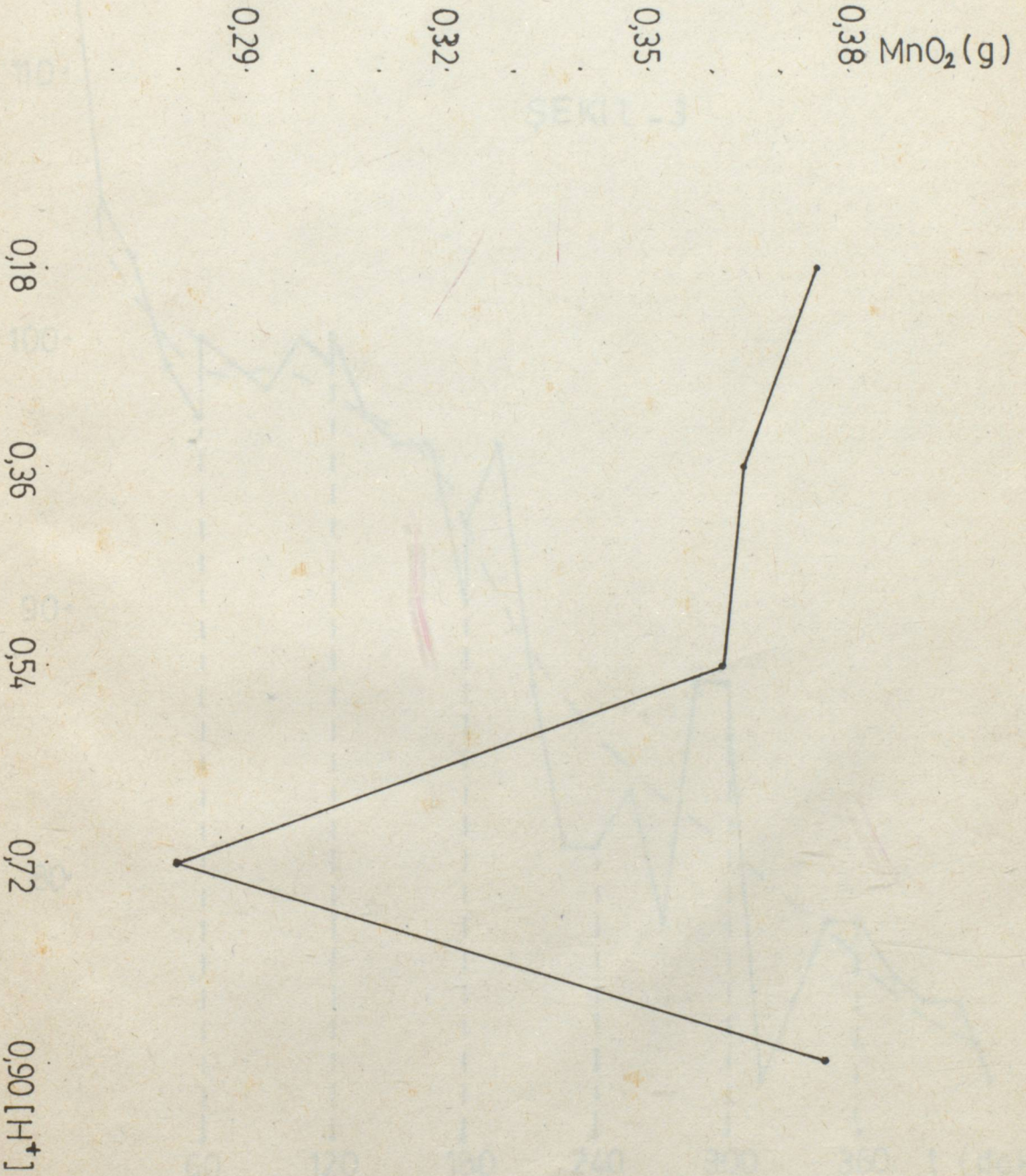
Bakırlı MnO₂ %5 H₂SO₄-%3 HNO₃ çözeltilerinin bir karışımıyla 20 C'de leach edildi. Leach işleminden sonra geriye kalan MnO₂ içersinde % 0.7 oranında bakır kaldığı saptandı.

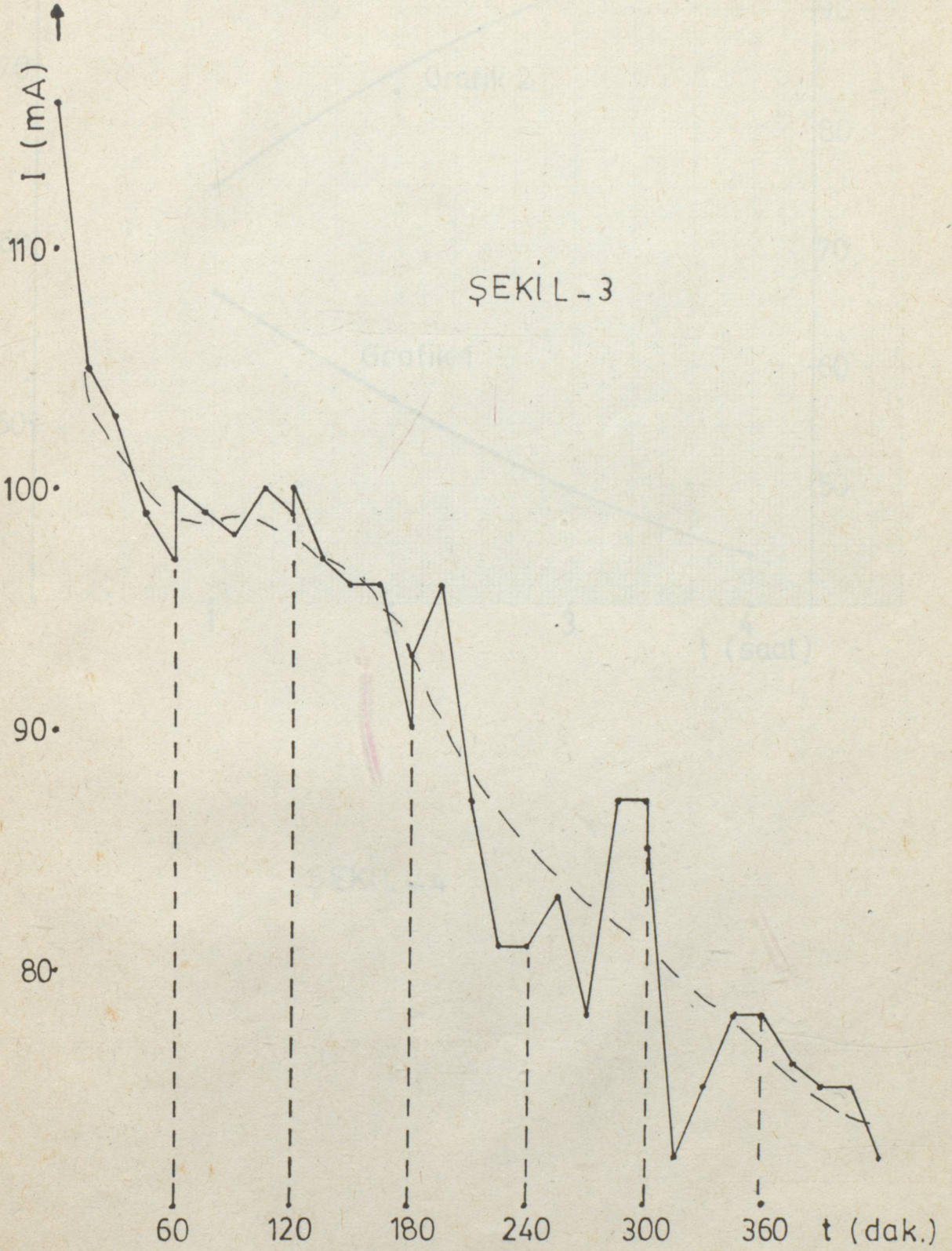
Leach süresinin ve sıcaklığın arttırılmasıyla bakır miktarının % 0.01 - 0.06 oranına getirilebileceği ve bu miktarla bakırın MnO₂ 'nin pil üretiminde kullanılmasında sakınca yaratmayacağı literatürde belirtilmektedir. (Elektrokhim. Margantasa Date: 1975 Volume 5, Pages: 219-20)

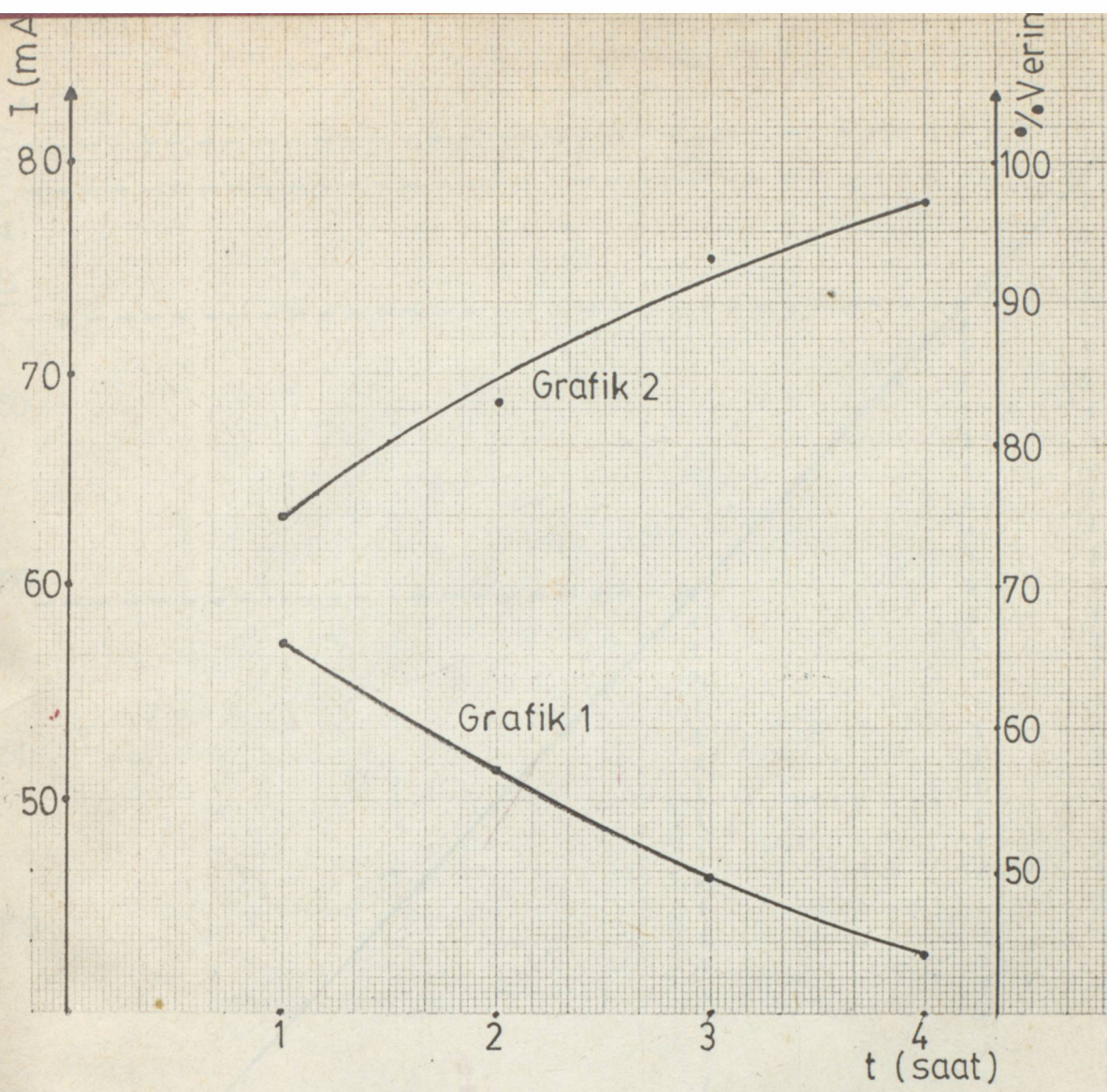


ŞEKİL-I

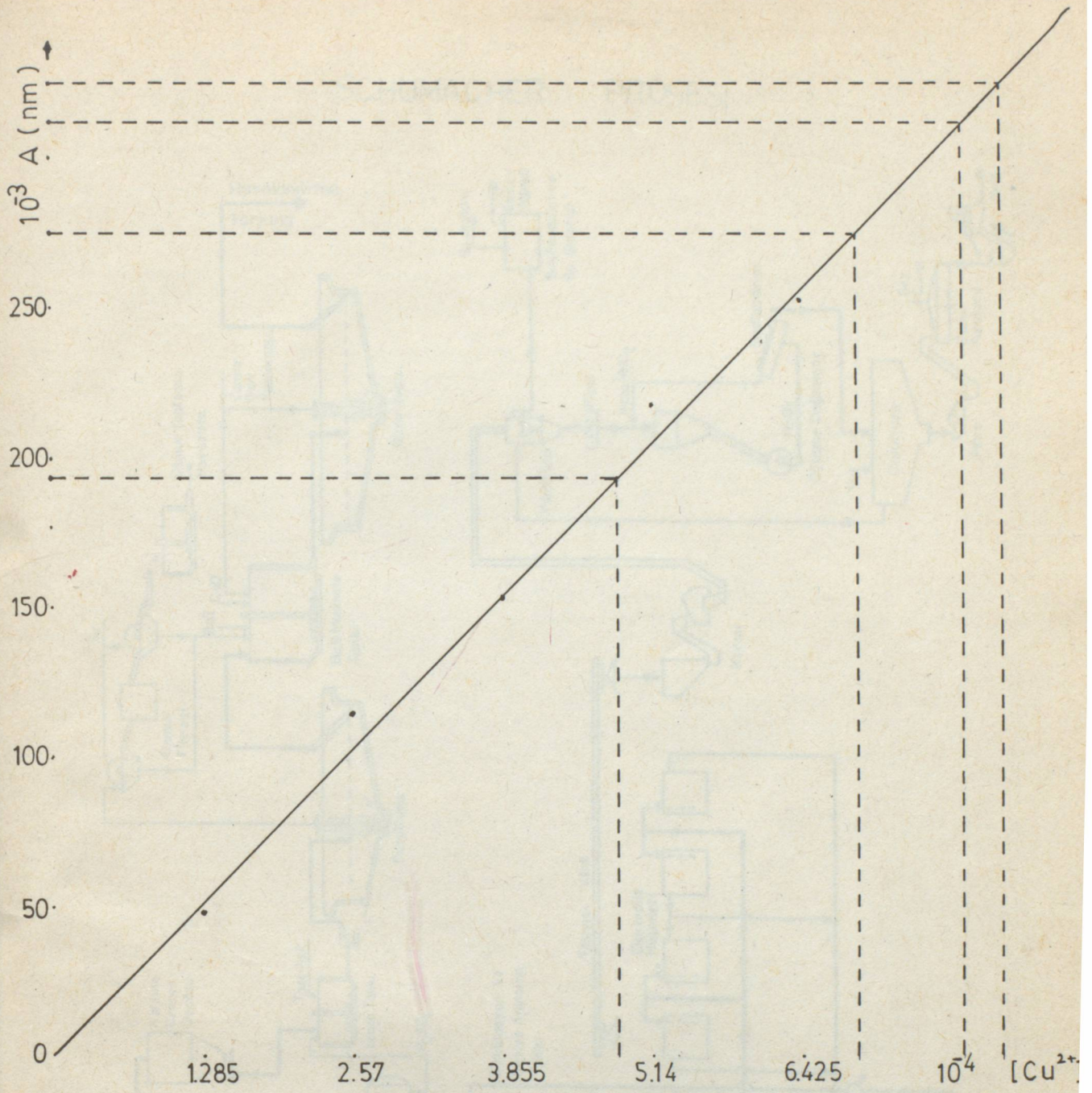
ŞEKİL - 2





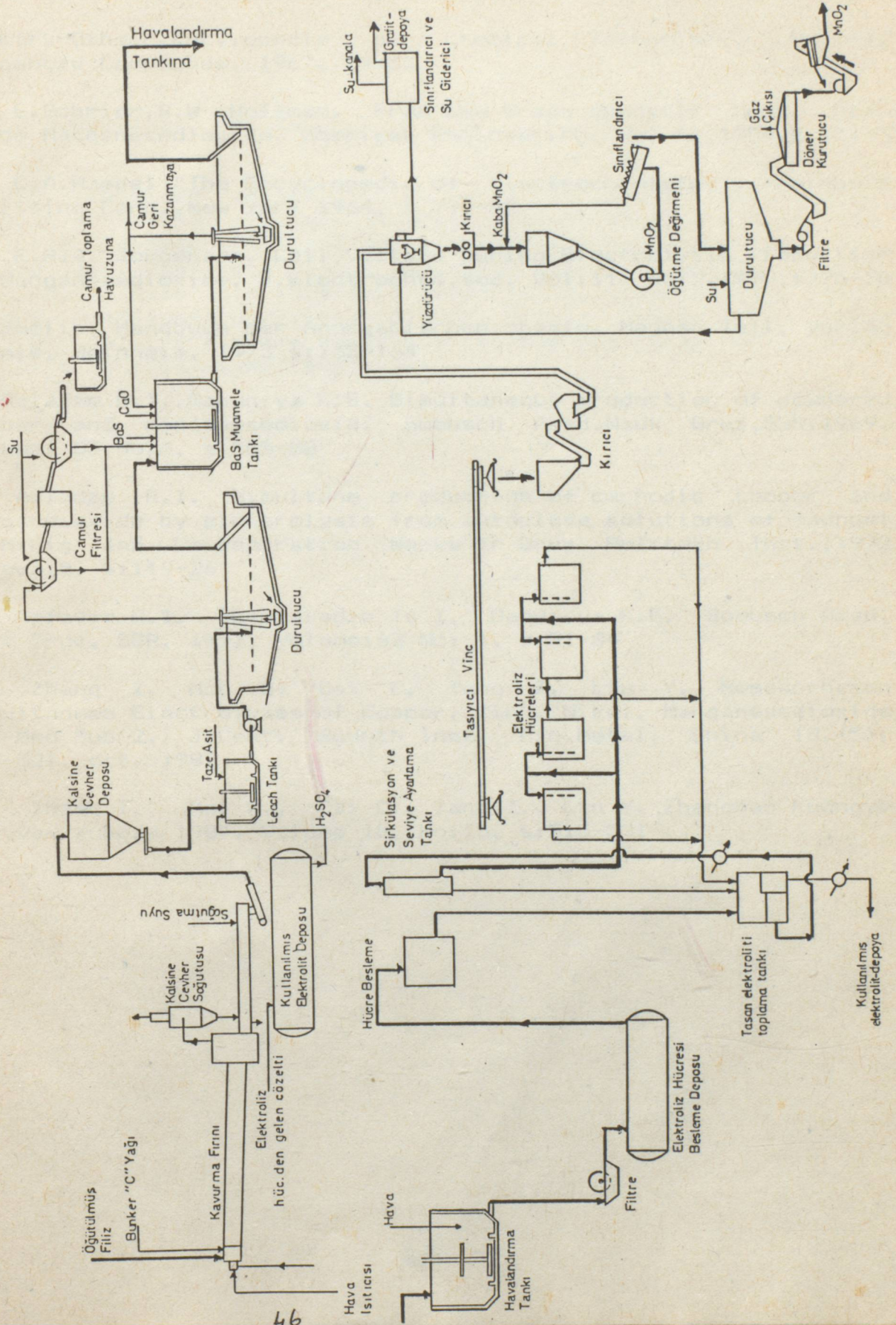


ŞEKİL - 4



ŞEKİL - 5

SCHUMACHER PROSESİ



Kaynaklar:

- 1: Ayar M., Karayazıcı F.İ., Eyileten Y., Türkiye Sanayi Kalkınma Bankası A.Ş., Kimya Sektör Araştırması, Ek Araştırmalar: Manganez Yayın No: Kimya 11 Kasım 1979, s.23-25
- 2: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol:13, Manganese Compounds, 1967, 19-53
- 3: E.Schrier, R.W Hoffman, From Low Grade Domestic Ores, High Grade Manganese Dioxide, Chemical Engineering, Vol 62, 1954, s 151-55
- 4: C.A.Hampel "The Encyclopedia of electrochemistry", Reinhold Publishing Corp., New York 1964, s 790-92
- 5: F.R.A. Jorgenson, Cell Voltage During Electrolytic Production of Manganese Dioxide, J. Electrochem. Soc, Vol:117 No:2, 1970, s275-78
- 6: Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Mangan Teil, Verlag Chemie, Weinheim, 1973 s:135-164
- 7: Aqladze R.I., Gabuniya K.E. Simultaneous production of powdered copper and manganese dioxide, Soobsch Akad, Nauk Gruz, SSR, 1969, Volume: 55, No:3, s 585-88
- 8: Aqladze R.I. Simultaneous production of cathodic copper and manganese dioxide by electrolysis from autoclave solutions of manganous sulfate and Concentration Works Tr Gruz Politekh Inst., 1972 Volume:5, s:119-26
- 9: Aqladze R.I. Shavlakadze Ts I., Gabuniya K.E. Soobsch Akad, Nauk Gruz, SSR, 1971, Volume:62 No: 1, s:81-84
- 10: Zhang Z, Mei G, Cai C, Tang Z, Liu Y, Researches on Simultaneous Electrolysis of Copper, Zinc, Nickel, Manganese Dioxide (Me-MeO Sub 2.) J. Cent. South Inst. Min. Metal, China 18, (5), 515-521, oct. 1987
- 11: Zhang Z., Mei G., Cai C., Tang Z., Liu Y. Zhongnan Kuangye Xueyan Xuebao 1987, Volume 18, No:15, s:515-521

Arş. Gör. İkbâl AKKILIC

1965 senesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1982 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girmeye hak kazandım. 1986 yılında aynı fakülteden Kimya Mühendisi olarak lisans öğrenimimi tamamladım. Kısa bir süre özel sektörde çalıştıktan sonra 1987 yılında Araştırma Görevlisi olarak Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde göreve başladım, halen aynı fakültede görevimi sürdürmekteyim.

