



Original Research / Orijinal Araştırma

Manganlı demir cevherinden manganın çözündürülmesinde farklı indirgeyicilerin etkisi

Effect of different reductants on the dissolution of manganese from manganiferous iron ore

Soner Top^{a,*}, Mahmut Altın^{b,**}, Sait Kurşunoğlu^{c,***}

^a Abdullah Gül Üniversitesi, Nanoteknoloji Mühendisliği, Kayseri, Türkiye

^b Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği, Adana, Türkiye

^c Batman Üniversitesi, Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği, Batman, Türkiye

Geliş-Received: 1 September-Eylül 2021 • **Kabul-Accepted:** 1 January - Ocak 2022

Ö Z

Bu çalışmada, bir manganlı demir cevherinden manganez çözünmesi indirgeyici liç yöntemiyle incelenmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içerisinde cevherden seçimli olarak manganez çözünümü için indirgeyici ajan olarak çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. Öncelikle indirgeyici kullanılmadan seçimli mangan çözünmesi için optimum çözünme değerleri belirlenmiştir. Cevherden manganezin seçimli çözünümü hedeflendiğinden indirgeyici liç testleri, %11.54 Mn ve %2.16 Fe çözünme değerlerinin elde edildiği optimum parametreler altında (1 saat liç süresi, 300 rpm karıştırma hızı, 70 °C sıcaklık ve 1 M sülfürik asit konsantrasyonu) indirgeyici eklenerek gerçekleştirilmiştir. Çeşitli organik bileşikler kullanılarak (tartarik asit ($C_4H_6O_6$), oksalik asit ($C_2H_2O_4$), sitrik asit ($C_6H_8O_7$), glikoz ($C_6H_{12}O_6$), sükröz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ve maleik asit ($C_4H_4O_4$)) %97,46'ya varan yüksek verimlerde mangan çözünümü sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Manganlı demir cevheri, Mangan, Demir, Çözünme, İndirgeyici

A B S T R A C T

In this paper, the manganese extraction from a manganiferous iron ore was investigated using reductive leaching. Various chemicals were used as a reducing agent to leach manganese selectively from the ore in the presence of sulfuric acid (H_2SO_4) solution. Firstly, optimum dissolution values were determined for selective manganese dissolution without using a reducing agent. As it was aimed at the selective extraction of manganese from the ore, the reductive leaching tests were conducted by adding the reducing agents under the following optimal parameters: a leaching time of 1 h, a stirring speed of 300 rpm, a temperature of 70 °C, a sulfuric acid concentration of 1 M where the ore was leached with an extraction ratio of 11.54% Mn and 2.16% Fe. Manganese was dissolved with high efficiencies (up to 97.46%) from the ore by using different organic compounds (tartaric acid ($C_4H_6O_6$), oxalic acid ($C_2H_2O_4$), citric acid ($C_6H_8O_7$), glucose ($C_6H_{12}O_6$), sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), and maleic acid ($C_4H_4O_4$)) as the reducing agents.

Keywords: Manganiferous iron ores, Manganese, Iron, Dissolution, Reductant

Giriş

Demir ve mangan cevherleri modern yaşamı oluşturan demir çelik endüstrisinin temel hammaddeleridir. %80'den fazlası demir çelik üretiminde kullanılan manganez stratejik öneme sahip bir endüstriyel metaldir. Çelik üretimi dışında batarya, cam, gübre, gıda katkı maddesi, ilaç, kimyasal madde ve havai fişek yapımında da sıklıkla kullanılmaktadır (Kuleshov ve Maynard, 2017). Manganez çelik üretiminde temelde fosfor, sülfür ve silikayı uzaklaştırmayı sağlamaktadır. Oksijen giderici özelliği de bulunmaktadır. Ayrıca çeliğin çalışılabilirlik özelliklerini ve dayanımını artırmaktadır (Nurjaman vd., 2018; Coetsee, 2018).

Çin endüstriyel sınıflandırması uyarınca Mn/Fe oranlarına göre mangan cevherleri Mn/Fe oranı 5'ten büyük olan ticari değere sahip mangan cevherleri ve Mn/Fe oranı 3'ten küçük olan demirli mangan cevherleri olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır (Liu vd., 2019a). Hindistan maden bürosu ise mangan cevherlerini mangan cevherleri (> 35% Mn'den büyük ve Fe bulunmayan), demirli mangan cevherleri (25% < Mn < 35% ve 13% < Fe < 23% bulunan) ve manganlı demir cevherleri (10% < Mn < 25% ve Fe < 48% bulunan) olarak 3'e ayırmaktadır (IBOM, 2020). Demir cevherleri de çoğunlukla çelik üretiminde kullanılmakta ve aynı zamanda kozmetik, boya, tıp ve kimya sektörlerinde de kullanım alanı bulabilmektedir (Ding vd., 2015; He vd., 2017; Shrimali vd., 2017).

* soner.top@agu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3486-4184>

** maltiner@cu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-7428-5999>

*** Corresponding author / Sorumlu yazar: sait.kursunoglu@batman.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-1680-5482>

Manganlı demir cevherleri 19. yüzyılın sonları ile 20. yüzyılın başlarında %15 mangan, %80 civarı demir ve daha az miktarlarda karbon ve silika içeren ferromanganez alaşımı olan Spiegeleisen üretimi için kullanılmaktaydı. Çelik üretim proseslerinden dönemin revaçtaki üretim yöntemi olan Bessemer Prosesi'nde çelik üretimi için ya demir cevherleri ile karıştırılmaktaydı ya da direk olarak fırına beslenmekteydi (Hartmann, 1874; Joseph vd., 1926). 20. yüzyılın sonlarında çelik üretim prosesleri ve fırınlardaki teknolojik gelişmeler neticesinde %70-80 mangan içeren ferromanganez alaşımlarının ticari olarak endüstride kullanımının yaygınlaşması ile yüksek tenörlü mangan cevherleri ve Fe-Mn cevherlerinin önemi artmıştır. Ancak son yıllarda artan talep ve yüksek tenörlü mangan cevherlerinin rezervlerinin azalması düşük tenörlü mangan cevherlerinin ve özellikle de manganlı demir cevherlerinin tekrar gündeme gelmesini sağlamıştır.

2009 yılındaki küresel kriz nedeniyle özellikle mangan cevher üretiminde bir düşüş göze çarpmakta ve aynı dönemdeki demir üretiminde de kayda değer artış yaşanmadığı görülmektedir (Li vd., 2019). 2014'te Çin'deki işletilebilir demir cevher rezervlerinin azalması demir cevherlerinde üretimin düşmesini ve fiyatın yükselmesini sağlamıştır. Arz-talep ilişkisi ve fiyatlardaki dalgalanmaların da etkisiyle bu tarihten itibaren üretim tekrar dengelenmeye başlasa da son yıllardaki dünya demir üretimi, en büyük demir cevheri ithalatçısı durumundaki Çin'e endeksli olarak değişim göstermektedir (Chen vd., 2016; Li, 2018; Ewees vd., 2020).

Türkiye'deki mangan yatakları, yaşlarına, ana kayaçlarına ve oluşum süreçlerine göre dört ana gruba ayrılmaktadır. İlk hidrotermal-hidrojenetik ve nadiren diyajenetik tipte mangan cevherleridir ve başlıca radyolar çöktürmeleriyle ilişkilendirilir. Bu yataklar, Paleo-Tetis, Karakaya ve Neo-Tetis Kuzey Anadolu ve Güney Anadolu dikiş kuşaklarının ofiyolitik melanj zonları içinde mercerler ve küçük cevher yatakları şeklinde ortaya çıkar. İkincisi, batı Toroslar'da Geç Kretase yaşlı pasif kenar çökellerinin siyah şeyl, kalkerli şeyl ve kalsitürbiditik kireçtaşı yüzeylerinde bulunan siyah şeyl barındırılan mangan yataklarıdır. Bu yataklar genellikle şist fasiyesine metamorfize edilir ve Mn karbonat-silikat ve oksit minerallerini içerir. Üçüncüsü, farklı türlerde metasomatik, hidrotermal ve karaya oturmuş ortamlarda meydana gelen, Karadeniz kenarındaki volkanik yay barındıran cevherlerdir. Kayaç toplulukları arasında Üst Kretase dasitik tüf, kırmızımsı kireçtaşı, marn ve hemipelajik kiltası bulunur. Dördüncüsü, Trakya Havzası'ndaki Oligosen'de barındırılan cevherlerdir. Bu yataklar, Karadeniz'in doğu ve kuzey kenarında meydana gelen ve sırasıyla Chiatura Georgia, Nikopol Ukrayna ve Varna Bulgaristan'ı içeren Paratethyan Oligosen kuşağına benzer. Trakya Havzası Oligosen Mn yatakları, deniz gerilemesi sırasında diyajenetik yer değiştirme süreçleri ile oluşmuştur (Öztürk, 1997). Çalışmaya konu olan manganlı demir cevherleri birinci grup mangan yatakları arasında yer almaktadır.

Mangan oksitler desülfürizasyon ve deoksidasyon yeteneklerinden ötürü demir ve çelik üretiminde kullanılmalarına rağmen, Mn tenörlerinin direkt şarj demir cevherleri için %1,5'un altında ve sinterlenmiş cevherler için %5'in altında olması istenmektedir (Vapur ve Top, 2016). Mangan tenörlerinin bu oranda istenmelerinin sebebi demir cevherlerinin fırında indirgenmesinde negatif etkiye sahip olmalarındanır. Demir cevherleri içerisindeki yüksek Mn tenörleri, fırın içerisinde heterojen indirgenmeye ve değerli demir cevherlerinin cüruf içerisine karışmasına neden olmaktadır. Benzer şekilde ferromanganez üretimi için demir ve çelik üretiminde kullanılan mangan cevherlerindeki Mn/Fe oranının 5'in üzerinde olması gerekmektedir (Rath vd., 2018). Kimyasal ve fiziksel özellikler bakımından mangan ve demir benzer özellikler taşımaktadır (Fan ve Yang, 1999; Rose vd., 2003; Gutzmer ve Beukes, 2009). Nitelik elementlerin birbirleriyle ilişkilerini gösteren periyodik tabloda dahi mangan ve demir elementleri yan yana bulunmaktadır.

Demir cevherleri gang minerallerden yoğunluk, manyetik alınganlık ve yüzey özelliklerinden yararlanılarak kolaylıkla ayrılabilir. Mangan cevherleri için de aynı durum söz konusudur (Mishra vd., 2009; Mehdilo vd., 2013; Yu vd., 2017; Shrimali vd., 2018; Vapur vd., 2020). Ancak demir ve manganın aynı cevherde yer alması durumunda fiziksel ayırma metodlarıyla bu içeriklerin ayrı ayrı kazanımı zordur (Singh vd., 2011; Tripathy vd., 2015; Liu vd., 2018). Bu nedenle kömür ve karbon monoksit kullanarak karbotermal indirgeme yöntemleriyle MnO_2 ve Fe_2O_3 sırasıyla manyetik olmayan MnO ve ferromanyetik Fe_3O_4 'e dönüştürülmekte ve ayırım verimi biraz daha artırılmaktadır (Gao vd., 2012; Gao vd., 2019; Liu vd., 2019b). Kükürt dioksit ile kavurma sonrasında seçimli olarak yalnızca mangan cevherleri mangan sülfat bileşiklerine dönüştürülebilmekte ve su liçi ile ayrılabilir (You vd., 2015).

Mangan cevherleri; demirli mangan veya manganlı demir cevherlerinden indirgeyici olarak süzkroz (Veglio ve Toro, 1994), pirit (Nayak vd., 1999), metanol (Momade ve Momade, 1999), SO_2 (Naik vd., 2000), oksalik asit (Sahoo vd., 2001), talaş tozu (Hariprasad vd., 2007), melas (Lasheen vd., 2009), karbohidratlar (Furlani vd., 2009, Muthalib vd., 2018), mısır koçanı (Tian vd., 2010), hidrojen peroksit (Ghafariadeh vd., 2011, Nayl vd., 2011), artık çaylar (Tang vd., 2014), CaS (Li vd., 2015), formik asit (Lu vd., 2015), lignin (Xiong vd., 2018), tannik asit (Prasetyo vd., 2019), askorbik asit (Sinha vd., 2020) kullanılarak liç işlemi ile kazanılabilmekte ve liç çözeltisi içerisine alınabilmektedir. Bu çalışma, öncesinde herhangi bir ön zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmemiş manganlı demir cevherlerinden sülfürik asit çözeltisi içinde indirgeyici kimyasal olarak farklı organik asitlerin ve ilk olarak kullanılacak tartarik asidin manganın seçimli kazanımına olan etkisini araştırmayı hedeflemektedir.

1. Malzeme ve Yöntem

Çalışmada kullanılan manganlı demir cevheri Adana ili Ceyhan İlçesi'nde konumlu olan Sönmez Çimento Yapı ve Madencilik Sanayi ve Ticaret A. Ş.'ye ait sahadan temin edilmiştir. Yaklaşık 300 kg malzeme, numune azaltma işlemlerinin ardından laboratuvar ölçekli çeneli kırıcı yardımıyla kırılmış ve sonrasında da bilyalı değirmende öğütülerek 100 µm boyut altına indirilmiştir. Mineralojik bileşimi belirlemek amacıyla X ışını difraktometre (XRD) analizleri Bruker D8 Discover marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tamamı 100 µm boyutu altına indirilen toz numune kullanılarak 10-90° aralığında ve adım boyutu 0,02° olacak şekilde XRD ölçümleri 15 dakika boyunca alınmıştır. PDF2 veritabanına sahip Diffraction EVA yazılımı kullanılarak mineralojik dağılımlar belirlenmiştir. Manganlı demir cevherinin kimyasal bileşimini saptamak için belirli kütledeki malzemeler kral suyunda çözündürülmüş ve sonrasında Perkin Elmer PinAAcle 900 F marka atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) element içerikleri belirlenmiştir. Verilerin doğrulanması adına aynı malzemeler CEM Mars 6 marka mikrodalga fırında çözündürülmüş ve borik asit nötralizasyonundan ardından Perkin Elmer PineAAcle 900 H marka AAS ile de cevherin elementel içerikleri bulunmuştur. Sonuçların birbirini doğruladığı belirlenmiştir. Malzemelerin kızıdırma kaybı değerleri kül fırınında 1000 °C'de 1 saat boyunca bekletilen numunelerin ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Toplam kükürt içeriği Eltra CS 580 cihazı kullanılarak saptanmıştır. Fosfor içeriği Nanocolor 100D spektrofotometre ile belirlenmiştir.

Liç işlemleri 250 mL hacimdeki dibi düz 2 boyunlu balon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Geri soğutucu kullanılarak deney süresince buharlaşmadan kaynaklı hacim kaybının önlenmesi amaçlanmıştır. Mtops MS300HS ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Balona monte edilen termometre ile sıcaklık kontrol edilmiştir. 100 mL hacimde ve belirli molaritedeki asidik çözelti-

er ısıtıcı manyetik karıştırıcıya eklendikten sonra sıvı istenen sıcaklığa gelene kadar beklenmiş ve sonrasında belirlenen katı oranındaki manganlı demir cevheri balona eklenerek liç işlemi başlatılmıştır. İndirgeyici kullanılan deneylerde manganlı demir cevherleri eklenmeden önce belirli kütledeki indirgeyici çözeltiliye ilave edilerek 5 dakika boyunca beklenmiştir. Uygulanan liç deney düzeneği Şekil 1'te görülmektedir. Elde edilen liç çözeltilisinin çözünen element miktarları AAS ile belirlenmiştir. Çözünen içerikler Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçları doğrulamak adına Minipal 4 Panalytical marka X ışını Flüoresans (XRF) cihazı ile besleme malı ve liç kalıntıları analiz edilmiştir.

$$D(\%) = \frac{C_t * V_F}{W_0 * H_0} * 100 \quad (1)$$

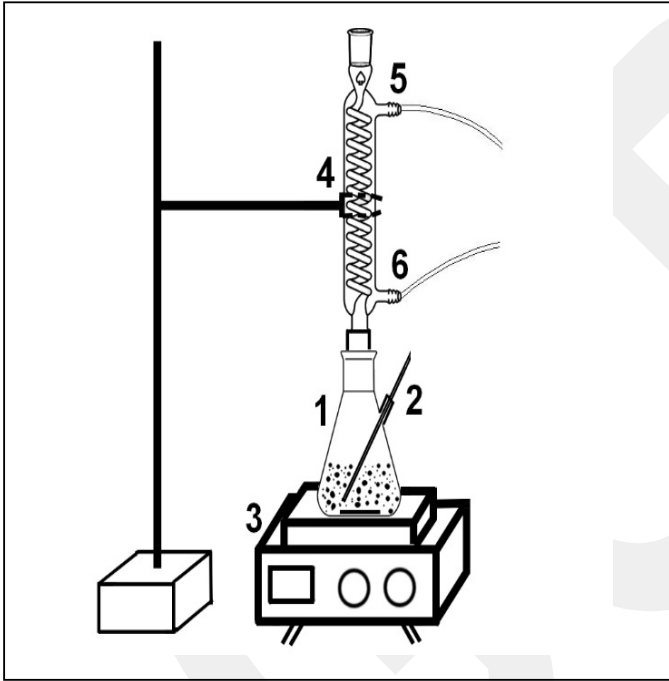
D: Çözünme, %

C_t: AAS'de okunan içerik (mg/L)

V_F: Çözelti hacmi, L

W₀: Beslemenin içeriği, mg/kg

H₀: Beslemenin ağırlık, kg

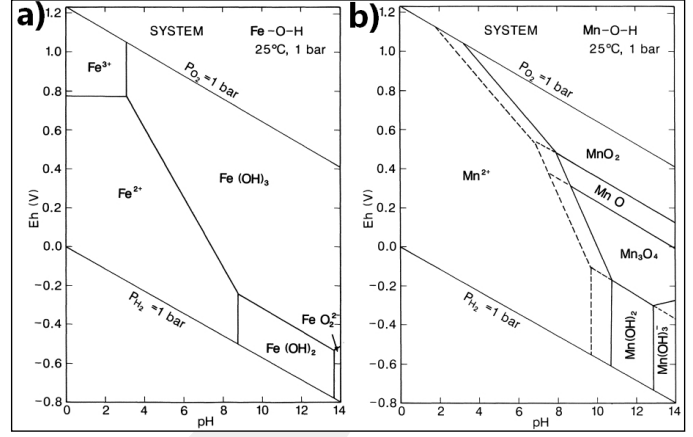


Şekil 1. Liç düzeneğinin şematiği (1-Erlen, 2-Termometre, 3-Manyetik karıştırıcı, 4-Geri soğutucu, 5-Su çıkışı, 6-Su girişi)

2. Bulgular ve Tartışma

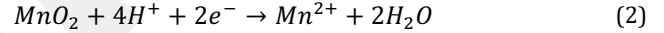
2.1. Organik indirgeyici kimyasallar için teorik arka plan

Liç işlemlerinde öncelikle sadece H₂SO₄ kullanılarak sıcaklık ve asit konsantrasyonunun mangan ve demir çözünme değerlerine belirlenmeye çalışılmıştır. Seçimli mangan çözünmesini sağlamak amacıyla sonrasında optimum koşullarda indirgeyici ilaveleri ile mangan içeriğinin çözeltiliye alınması irdelenmiştir. Son zamanlarda indirgeyici kullanarak mangan içeriklerinin seçimli olarak liç işlemi ile çözündürülmesi büyük ilgi uyandırmıştır. Demir ve manganın saf suda, 25 °C ve 1 atmosferdeki Eh-pH diyagramları incelendiğinde demirin pH 3,5 değerinin altında iyon halinde bulunduğu ve bu değer üzerinde çökelmeye başladığı görülmektedir (Şekil 2).

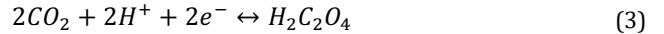


Şekil 2. Fe-O-H ve Mn-O-H sistemlerinin 25 °C ve 1 bar basınçtaki Eh-pH diyagramları (Brookins, 1988)

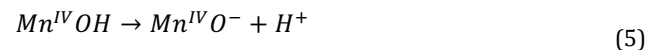
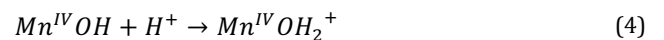
Demir ve manganın Eh-pH diyagramları incelendiğinde asidik pH'larda (özellikle pH < 3) demirin çözünebilmesi için daha güçlü indirgeyici şartlara ihtiyacının bulunduğu görülmektedir (Martin, 2005). Mn(IV)'ün Mn(II)'ye dekompozisyonu ve dönüşümü için redoks enerji potansiyeli 15 °C'de 21,62 ve 95 °C'de 16,28 olarak hesaplanırken, Eh değeri ilgili sıcaklıklarda sırasıyla 1,24 ve 1,19 olarak değişmektedir (Sobianowska-Turek vd, 2014). MnO₂'ün indirgenmesi için yüksek sıcaklıklar yeterli olmamakta ve redoks tepkimesinde elektron donörü olarak daha düşük redoks potansiyel enerjisi değerine sahip olan indirgeyicilerin kullanılması ve çözeltilde çözünerek elektron sağlaması gerekmektedir. Yüksek değerli Mn'in (Mn(III) ve Mn(IV)), Mn(II)'ye indirgenmesi için daha düşük Eh değerleri ve dolayısıyla asidik ortamda indirgeyici liç işlemi gerçekleştirilmelidir. Asidik ortamda MnO₂'ün indirgenme tepkimesi aşağıdaki eşitlikle açıklanabilmektedir (Eşitlik 2).



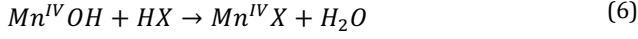
MnO₂'ün Mn²⁺'ye dönüşümündeki pozitif ve yüksek redoks potansiyel enerjisi, çözünebilme için gerekli elektron ihtiyacını ortaya koymaktadır. Eşitlik 3'de ise güçlü bir indirgeyici olan oksalik asit çözünme reaksiyonu görülmektedir. Bu çözünmenin 25 °C'deki redoks enerji potansiyeli -10,05 olarak hesaplanırken, 85 °C'deki redoks enerji potansiyeli ise -10,65 olarak hesaplanmaktadır. Yüksek ve negatif değerli redoks enerji potansiyeli oksalik asitin elektron verme kabiliyetini gözler önüne sermektedir.



MnO₂'ün indirgeyici kullanarak liç işlemi sırasında 3 temel süreç bulunmaktadır. Bunlar (i) indirgeyici moleküller ile oksit yüzey bölgeleri arasında yüzey öncü kompleks oluşumu (indirgeyicinin adsorpsiyonu), (ii) bu yüzey öncü kompleksinde elektron transferi ve (iii) oluşan kompleksin parçalanması ve çözülmüş metal iyonlarının salınımı (Stone, 1986; Luther vd., 1998). İndirgeme için, ilk olarak pozitif protonlama/protonasyon reaksiyonlarına maruz kalan çözeltilde hidratlanmış metal oksit yüzey alanlarının (Mn^{IV}OH) oluşumunu içeren ve daha sonra pozitif, negatif ve nötr yüzey alanlarının bir dağılımını oluşturacak olan bir dizi temel reaksiyon aşaması varsayılmıştır (Eşitlik 4 ve Eşitlik 5).

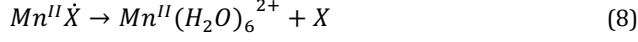


Bir sonraki adımda, hidratlanmış yüzey, indirgeyici moleküllerin yüzey alanlarıyla kompleks oluşturmaya izin vermek için yer değiştirir, yani öncü kompleks oluşumu sağlanmaktadır (Eşitlik 6).



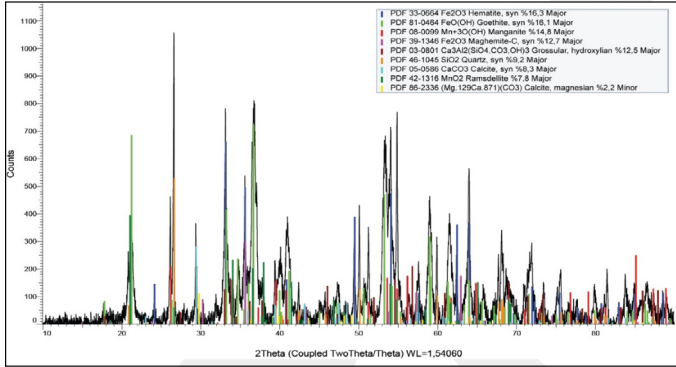
HX: İndirgeyici bileşik

Eşitlik 7 ve Eşitlik 8'den de görüleceği üzere son olarak, indirgenen Mn(II)'yi serbest bırakan bu yüzey öncü kompleksi içindeki elektron transferi gerçekleşmektedir (Sinha ve Purcell, 2019).



2.2. Karakterizasyon testleri

Manganlı demir cevherine ait XRD pateni Şekil 3'de görülmektedir. Cevherdeki kristal oranı %69,7 ve amorf oranı %30,3'dür. Kristal fazın %16,3'ünün hematit (PDF kart no: 33-0664), %16,1'inin götit (PDF kart no: 81-0464), %14,8'inin manganit (PDF kart no: 08-0099), %12,7'sinin maghemit (PDF kart no: 39-1346), %12,5'inin granat (PDF kart no: 03-0801), %9,2'sinin kuvars (PDF kart no: 46-1045), %8,3'ünün kalsit (PDF kart no: 05-0586), %7,8'inin ramsdellit (PDF kart no: 42-1316) ve %2,2'sinin magnezyumlu kalsit (PDF kart no: 86-2336) minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Ortalama değerlere göre oluşturulan manganlı demir cevherinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 3. Manganlı demir cevherinin XRD pateni

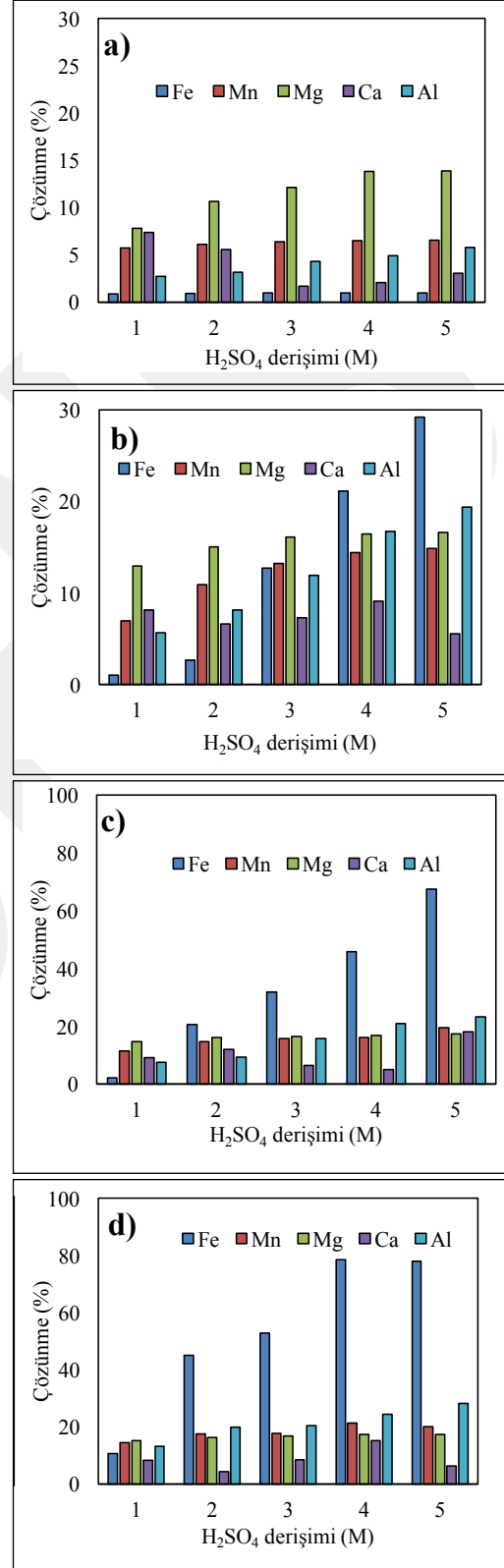
Çizelge 1. Manganlı demir cevherinin kimyasal analizi

Bileşen	Fe	Mn	Al	Ca	Mg	P	S	Kızdırma kaybı
İçerik (%)	25,04	15,03	1,54	3,29	0,94	0,18	0,11	10,89

2.3. Sıcaklık ve asit konsantrasyonunun metal çözünümüne etkisi

Dört farklı sıcaklıkta ve değişen H_2SO_4 konsantrasyonlarında gerçekleşen deneyler sonucunda elde edilen çözünme değerleri Şekil 4'de görülmektedir. 25 °C, 50 °C, 70 °C ve 90 °C'de gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artmasının en fazla demir çözünmesine etki ettiği ve artırdığı gözlenmiştir. 90 °C'de gerçekleştirilen deneylerde 4 ve 5 M H_2SO_4 konsantrasyonlarında Fe çözünme değerleri % 80 civarındadır. Fe'den sonra sıcaklığın en çok Al çözünme değerlerini artırdığı görülmektedir. Mn çözünmesi de sıcaklıklar doğru orantılı ve lineer olarak artmış ancak çözünme değerleri 5 M H_2SO_4 konsantrasyonu ve 90 °C sıcaklıkta dahi % 30'u geçememiştir. Ca çözünme değerlerinde düzenli bir artış veya azalış bulunmamaktadır. Bunun nedeninin kullanılan asit etkisiyle $CaSO_4$ 'a dönüşümden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mg çözünme değerlerinin ise sıcaklığın artışıyla çok fazla bir değişme göstermediği ve çözünme değerlerinde % 3-5 arası bir

artış yaşandığı belirlenmiştir. Şekil 5'deki liç kalıntılarının XRD diyagramları incelendiğinde sıcaklığın artması ile özellikle götit piklerinde azalma gözlenmiştir. Çözünmeye kuvars piklerinin şiddetleri sıcaklık artışı ile artmıştır. 90 °C'de ve 5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneyler sonucunda kuvars ve hematit pikleri çözünmeyen katıda dominant pikler olarak yer almıştır.

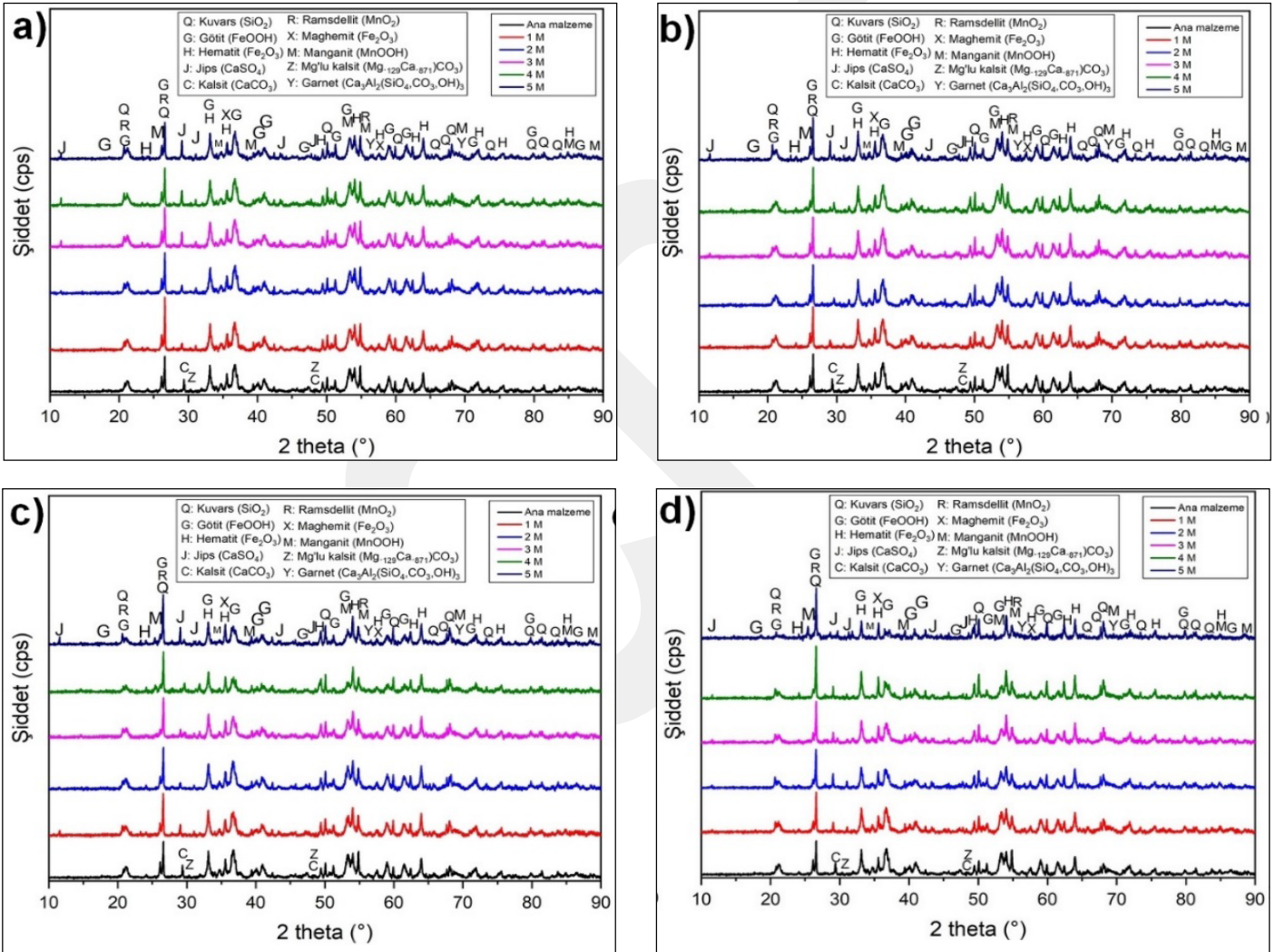


Şekil 4. H_2SO_4 derişiminin metal çözünme verimi üzerine etkisi (a) 25 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C ve (d) 90 °C (300 rpm, 100 g/L katı oranında, 1 saat liç süresi)

H_2SO_4 konsantrasyonunun artırılmasının Fe çözünmesi üzerine büyük etki yarattığı gözlenmiştir. 25 °C, 50 °C ve 70 °C'de Fe çözünme değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak lineer olarak arttığı görülmektedir. 90 °C'deki çözünme değerleri incelendiğinde 1 saat liç işlemi sonucunda 4 M H_2SO_4 konsantrasyonundan sonra çözünme değerinin sabit kaldığı gözlenmektedir. Bu durum Fe çözünmesi açısından belirlenen şartlarda sistemin doyuma ulaştığının bir göstergesidir (Şekil 4d). Mn çözünme değerleri incelendiğinde 25 °C'de asit konsantrasyonundaki değişimlerin çözünme değerleri üzerinde kayda değer bir değişime sebep olmadığını anlaşılmaktadır. Ancak 50 °C ve 70 °C'de asit konsantrasyonlarının artması ile Mn çözünme değerleri % 8-10 civarında artmıştır. 90 °C'de asit konsantrasyonlarındaki artışların Mn çözünme değerleri daha düşük seyretmiştir. Liç kalıntılarının XRD diyagramları incelendiğinde 25 °C'deki pik değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenirse de daha yüksek sıcaklıklarda kuvars

piklerinin şiddetlerinin arttığı ve hematit dışındaki minerallerin pik şiddetlerinin kayda değer ölçülerde azaldığı gözlenmiştir. Asit konsantrasyonlarındaki artışların en fazla götüt mineralinin çözünmesini sağladığı görülmektedir. Kullanılan asit dolayısıyla kalsit minerallerinin piklerinin kaybolarak jips mineral piklerinin oluşması elde edilen diğer bir sonuçtur.

Liç işlemleri sırasında seçimli Mn çözünmesi istendiğinden Mn ve Fe çözünme değerleri birlikte değerlendirilerek; Mn çözünmesinin yüksek olduğu ancak Fe çözünmesinin de düşük olduğu optimum bir değer belirlenmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu optimum deney koşulları yukarıdaki deneyler ışığında % 2,16 Fe ve % 11,54 Mn çözünmesinin gerçekleştiği 1 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 1 saat liç süresi, 300 rpm karıştırma hızı, 70 °C liç sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu değerler sabit tutularak sonraki deneylerde organik asitlerin indirgeyici olarak kullanılması araştırılmıştır.

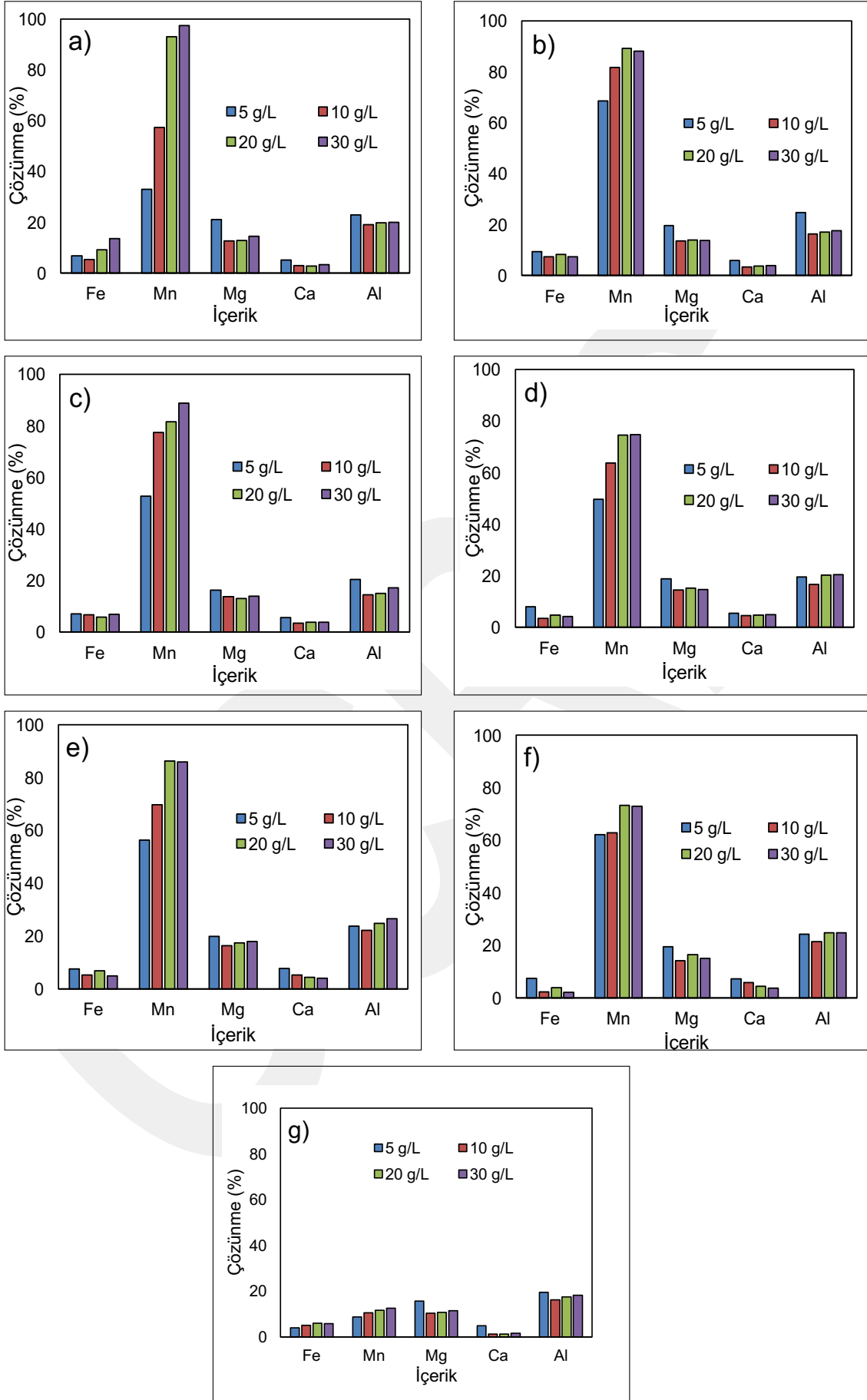


Şekil 5. Değişen H_2SO_4 derişimlerinde (1-5M) ve farklı sıcaklıklarda (a) 25 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C ve (d) 90 °C gerçekleştirilen deneylerdeki çözünmeyen kısımların XRD diyagramları

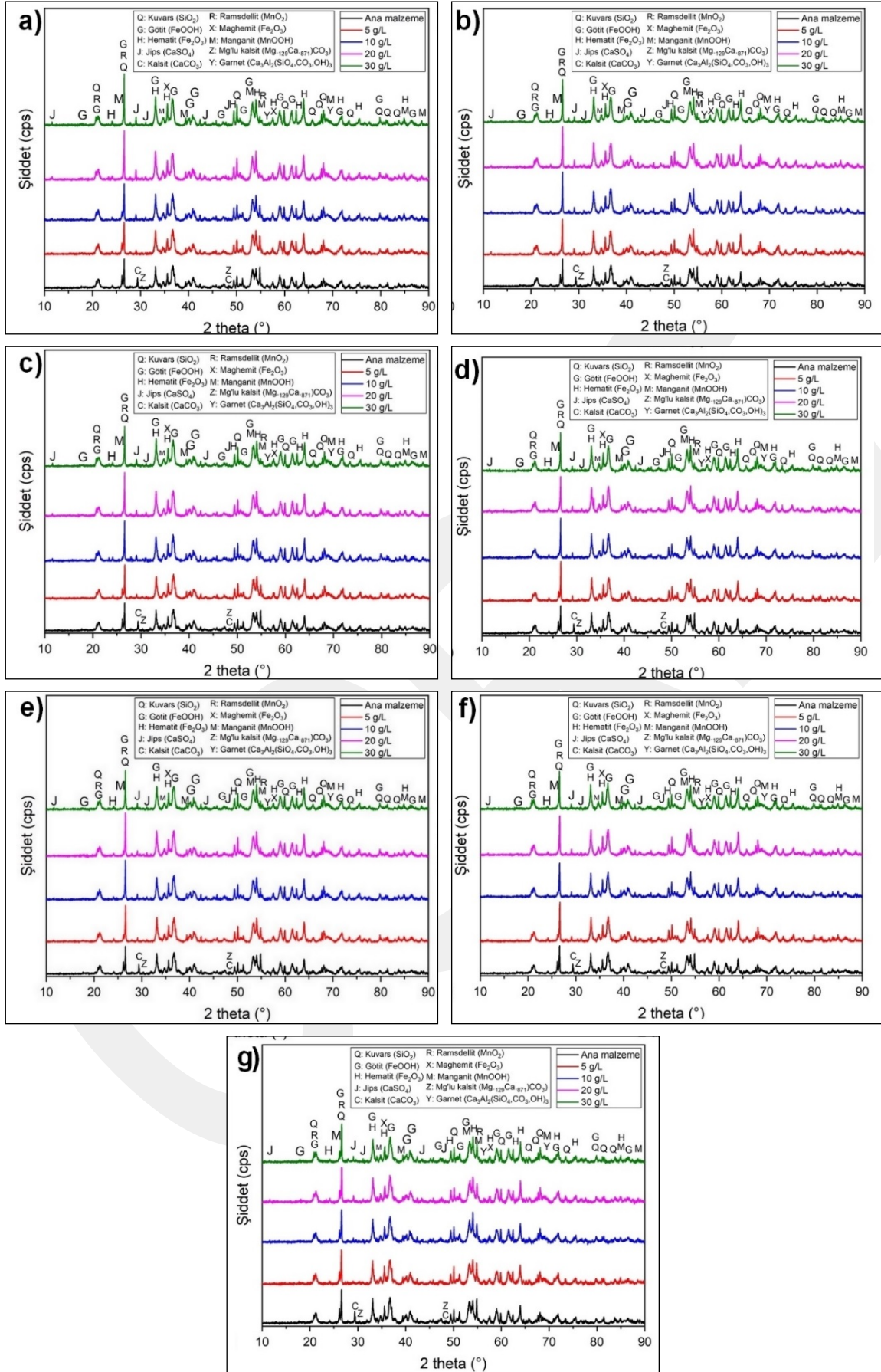
2.4. Organik indirgeyicilerin metal çözünümüne etkisi

Deneylerde indirgeyici olarak analitik saflıkta tartarik asit (Carlo Erba), oksalik asit (Merck), sitrik asit (Merck), glikoz monohidrat (Merck), Sükroz (İsolab), Maleik asit (Aromel kimya) ve asetik asit (Merck) 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L ve 30 g/L olmak üzere 4 farklı konsantrasyonda ayrı ayrı kullanılmıştır. Şekil 6'daki çözünme değerleri incelendiğinde her tür indirgeyici ilavelerinin

Mn çözünme değerlerini artırdığı görülmüştür. Oksalik asit ile gerçekleştirilen deneylerde 5 g/L konsantrasyonda % 32,91 ve 10 g/L konsantrasyonda % 57,25 Mn çözünmesinin elde edildiği görülmüştür. 20 ve 30 g/L oksalik asit ilavelerinde ise manganlı demir cevherlerindeki Mn içeriğinin neredeyse tamamı çözülmüştür. Fe çözünme değerleri ise lineer olarak artmış ancak 30 g/L konsantrasyonda % 13,61 değerini geçmemiştir (Şekil 6a).



Şekil 6. Değişen indirgeyici ilaveleri ile gerçekleştirilen deneylerdeki çözünme değerleri (a) oksalik asit, (b) sitrik asit, (c) tartarik asit, (d) maleik asit, (e) glikoz, (f) sükröz, (g) asetik asit (1 M H_2SO_4 , 70 °C, 300 rpm, 100 g/L katı oranında, 1 saat liç süresi)



Şekil 7. Değişen indirgeyici ilaveleri ile gerçekleştirilen deneylerdeki çözünmeyen kısımların XRD diyagramları (a) oksalik asit, (b) sitrik asit, (c) tartarik asit, (d) maleik asit, (e) glikoz, (f) sükröz, (g) asetik asit

Sitrik asit ile gerçekleştirilen deneylerde ise düşük konsantrasyonlardaki ilavelerde dahi yüksek Mn çözünme değerleri elde edilebilmiştir (Şekil 6b). 4 farklı konsantrasyonda % 68-90 arasında Mn çözünme değerleri gözlenmiştir. Sitrik asit kullanıldığında Fe çözünme değerlerinin % 9,31'i geçmediği belirlenmiştir. Tartarik asit kullanıldığında 5 g/L konsantrasyonda Mn içeriğinin yarısı çözünürken daha yüksek konsantrasyonlarda Mn çözünme değerleri yükselmiştir. 30 g/L konsantrasyonda Mn çözünme değeri % 88,77 olarak ölçülmüştür (Şekil 6c). Fe çözünme değerleri % 7'yi geçmemiştir. Maleik asit ile maksimum konsantrasyonda % 74,67 Mn çözünmesi elde edilebilmiştir. Fe çözünme değerleri % 3-8 arasında değişmektedir (Şekil 6d). Glikoz kullanıldığında 20 g/L konsantrasyondan sonra Mn çözünme değerlerinin % 86 civarında sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 6e). Maksimum Fe çözünmesi % 7,42 olarak gerçekleşmiştir. Sükroz indirgeyici kullanıldığında konsantrasyonlara bağlı olarak Mn çözünme değerleri % 60-73 arasında değişmiştir. 5 g/L konsantrasyonda sitrik asitten sonra en yüksek Mn çözünme değeri sükroz ile % 62,21 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 6f). Glikoz ve sükroz kullanıldığında Al çözünme değerleri diğer indirgeyicilere kıyasla az miktarlarda da olsa daha yüksek gerçekleşmiştir. En düşük çözünme değerleri asetik asitin indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir. Zayıf asidik özelliğinden ötürü asetik asidin çözünmeye etkisinin istenen düzeyde olmadığı düşünülmektedir. Asetik asit kullanıldığında Mn ve Fe çözünme değerleri lineer olarak artsa da sırasıyla % 12,54 ve % 5,82 maksimum çözünme değerleri elde edilebilmiştir (Şekil 6g). İndirgeyicilerle gerçekleştirilen deneylerde çözünme sırası $Mn > Al > Mg > Fe \approx Ca$ şeklinde gerçekleşmiştir. Şekil 7'de indirgeyici kullanılan deneylerde katı/sıvı ayrımından sonra sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş olan çözünmeyen katı kısmın XRD diyagramları görülmektedir. Grafikler incelendiğinde Şekil 6'daki Mn çözünme değerlerini doğrular nitelikte Mn mineralleri olan manganit ve ramsdellit piklerinin azaldığı veya kaybolduğu görülmektedir. İndirgeyici miktarı arttıkça Mn piklerindeki bu değişimlerin yanında kuvars piklerinin şiddetlerinde artma meydana geldiği gözlenmektedir. H_2SO_4 kullanımından ötürü çözünen kalsit mineralleri jips minerallerine dönüşmüştür. Asetik asitin indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerde ise jips dönüşümü gerçekleşmesine rağmen mineral piklerinde kayda değer bir değişim görülmemiştir (Şekil 7g). Kullanılan en yüksek indirgeyici konsantrasyonlarında Mn çözünmesine bağlı olarak indirgeyicilerin etkinlikleri ise aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir: Oksalik asit (%97,46) > tartarik asit (%88,77) > sitrik asit (%88,16) > glikoz (%85,91) > maleik asit (%74,67) > sükroz (%72,94) > asetik asit (%12,53).

Sonuçlar

Bu çalışmada, sülfürik asit çözeltisi içerisinde indirgeyici organik kimyasallar kullanılarak manganlı demir cevherinden seçimli mangan çözünmesi incelenmiştir. Öncelikle indirgeyici kullanılmadan selektif mangan çözünmesi için optimum çözünme değerleri belirlenmiştir. İndirgeyici kullanmaksızın gerçekleştirilen deneylerde 1 saat liç süresi, 300 rpm karıştırma hızı, 70 °C sıcaklık ve 1 M sülfürik asit konsantrasyonu optimum parametreler olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %11,54 Mn ve %2,16 Fe çözünmesi gerçekleşmiştir. Sonrasında optimum parametrelerde 5, 10, 20 ve 30 g/L indirgeyici ilaveleri gerçekleştirilerek manganın seçimli olarak çözünümü araştırılmıştır. 30 g/L indirgeyici ilavesi ile oksalik asit için %97,46, sitrik asit için %88,16, tartarik asit için %88,77, maleik asit için %74,67, glikoz için %85,91, sükroz için %72,94 ve asetik asit için %12,53 mangan çözünümü elde edilmiştir. Demir çözünme değerleri %13,61'i geçmemiştir. Liç kalıntılarına gerçekleştirilen XRD analizlerinde çözünen mangan minerallerinin pik değerleri azalırken çözünmeyen diğer mineral piklerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, XRD analizleri

malzemedeki kalsiyum içeriğinin liç işlemi sonucu jips mineraline dönüştüğünü göstermiştir.

Bilgilendirme

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje kodu: 119M690).

Kaynaklar

- Chen, W., Lei, Y., Jiang, Y. 2016. Influencing factors analysis of China's iron import price: Based on quantile regression model. *Resources Policy*, 48, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.02.007>.
- Cheng, Z., Zhu, G., Zhao, Y. 2009. Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant. *Hydrometallurgy*, 96 (1-2), 176-179. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.004>.
- Coetsee, T. 2018. MnO reduction in high carbon ferromanganese production: practice and theory. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(5), 351-358. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1459618>.
- Ding, J., Chai, T., Cheng, W., Zheng, X. 2015. Data-based multiple model prediction of the production rate for hematite ore beneficiation process. *Control Engineering Practice*, 45, 219-229. <https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2015.08.015>.
- Ewees, A.A., Elaziz, M.A., Alameer, Z., Ye, H., Jianhua, Z. 2020. Improving multilayer perceptron neural network using chaotic grasshopper optimization algorithm to forecast iron ore price volatility. *Resources Policy*, 65, 101555. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101555>.
- Fan, D., Yang, P., 1999. Introduction to and classification of manganese deposits of China. *Ore Geology Reviews*, 15(1-3), 1-13. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(99\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(99)00011-6).
- Furlani, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Ferella, F., Vegliò, F., Toro, L. 2009. Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant. *Hydrometallurgy*, 99(1-2), 115-118. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.07.005>.
- Gao, L., Liu, Z., Chu, M., Wang, R., Wang, Z., Feng, C. 2019. Upgrading of low-grade manganese ore based on reduction roasting and magnetic separation technique. *Separation Science and Technology*, 54(1), 195-206. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1504795>.
- Gao, Y., Olivas-Martinez, M., Sohn, H.Y., Kim, H.G., Kim, C.W. 2012. Upgrading of low-grade manganese ore by selective reduction of iron oxide and magnetic separation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(6), 1465-1475. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9731-6>.
- Ghafari-zadeh, B., Rashchi, F., Vahidi, E., 2011. Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching. *Minerals Engineering*, 24(2), 174-176. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.11.003>.
- Gutzmer, J., Beukes, N. J. 2009. Iron and manganese ore deposits: mineralogy, geochemistry, and economic geology. De Vivo, B., Grasemann, B., Stüwe, K. (Ed.). *Geology - Volume IV*, EOLSS publishers. France.
- Hari-prasad, D., Dash, B., Ghosh, M. K., Anand, S. 2007. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. *Minerals Engineering*, 20(14), 1293-1295. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.013>.
- Hartmann, H. 1874. *Spiegeleisen Manufacturing*. In *Fifth Annual Report of the Geological Survey of Indiana*, pp. 71-101. Indianapolis, IN: Sentinel Company, Printers.
- He, J., Liu, C., Xie, J., Hong, P., Yao, Y. 2017. Beneficiation of coarse particulate iron ore by using a dry density-based fluidized bed separator. *Powder Technology*, 319, 346-355. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.007>.

- IBOM (Indian Bureau of Mines), 2014. Manganese ore – vision 2020 and beyond. https://ibm.gov.in/writereaddata/files/11052014103838Manganese_Ore_Vision_2020_and_Beyond.pdf. [Erişim tarihi: 11 Ocak 2020].
- Joseph, T.L., Royster, P.H., Kinney, S.P. 1926. Utilization of manganiferous iron ores (Technical Paper). United States. Bureau of Mines, United States. Government Printing Office.
- Kuleshov, V., Maynard, J.B. 2017. Isotope geochemistry: the origin and formation of manganese rocks and ores. Elsevier. Amsterdam.
- Lasheen, T.A., El-Hazek, M.N., Helal, A.S., El-Nagar, W. 2009. Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*, 92(3-4), 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.03.001>.
- Li, C., Zhong, H., Wang, S., Xue, J., Wu, F., Zhang, Z. 2015. Manganese extraction by reduction-acid leaching from low-grade manganese oxide ores using cas as reductant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(5), 1677-1685. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63772-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63772-4).
- Li, G. 2018. The chinese iron ore deposits and ore production, iron ores and iron oxide materials. Volodymyr Shatokha (Ed.), *Iron ores and iron oxide materials*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76729>.
- Li, S., Yan, J., Pei, Q., Sha, J., Mou, S., Xiao, Y. 2019. Risk identification and evaluation of the long-term supply of manganese mines in china based on the vw-bgr method. *Sustainability*, 11(9), 2683, 1-23. <https://doi.org/10.3390/su11092683>.
- Liu, B., Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Li, G., Jiang, T. 2019a. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 268-303. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.016>.
- Liu, B., Zhang, Y., Wang, J., Wang, J., Su, J., Li, G., Jiang, T. 2018. New understanding on separation of Mn and Fe from ferruginous manganese ores by the magnetic reduction roasting process. *Applied Surface Science*, 444, 133-144. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.234>.
- Liu, B., Zhang, Y., Wang, J., Wang, J., Su, Z., Li, G., Jiang, T. 2019b. A Further Investigation On The MnO₂-Fe₂O₃ System Roasted Under CO-CO₂ Atmosphere. *Advanced Powder Technology*, 30(2), 302-310. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.11.006>.
- Lu, Y., Ma, H., Huang, R., Yuan, A., Huang, Z., Zhou, Z. 2015. Reductive leaching of low-grade pyrolusite with formic acid. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46, 1709-1715. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0380-4>.
- Luther, G.W., Ruppel, D.T., Burkhard, C. 1998. Reactivity of dissolved mn(III) complexes and mn(IV) species with reductants: mn redox chemistry without a dissolution step?. *ACS Symposium Series*. <https://doi.org/10.1021/bk-1998-0715.ch013>.
- Martin, S.T., 2005. Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides. Grassian, V.H. (Ed.). *Environmental Catalysis*, CRC Press.
- Mehdilo, A., Irannajad, M., Hojjati-Rad, M.R. 2013. Characterization and beneficiation of Iranian low-grade manganese ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(2), 725-741. <https://doi.org/10.5277/ppmp130230>.
- Mishra, P.P., Mohapatra, B.K., Mahanta, K. 2009. Upgradation of low-grade siliceous manganese ore from Bonai-Keonjhar Belt, Orissa, India. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 8(1), 47-56.
- Momade, F.W.Y., Momade, Zs.G. 1999. Reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol-sulphuric acid medium. *Hydrometallurgy*, 51(1), 103-113. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00077-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00077-2).
- Muthalib, N., Abdullah, N.S., Ismail, S. 2018. Reductive leaching of low grade manganese ore (lgmo) using glucose in sulphuric acid : optimization condition using response surface methodology. *ASEAN Engineering Journal*, 8(2), 64-73. <https://doi.org/10.11113/aej.v8i1.15503>.
- Naik, P.K., Sukla, L.B., Das, S.C. 2000. Aqueous SO₂ leaching studies on Nishikahal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy*, 54(2-3), 217-228. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00075-4).
- Nayak, B.B., Mishra, K.G., Paramguru, R.K. 1999. Kinetics and mechanism of mno₂ dissolution in h₂so₄ in the presence of pyrite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 191-200. <https://doi.org/10.1023/A:1003490810114>.
- Nayl, A.A., Ismail, I.M., Aly, H.F. 2011. Recovery of pure MnSO₄·H₂O by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3-4), 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.05.003>.
- Nurjaman, F., Saputra, H., Astuti, W., Ferdian, D., Suharno, B. 2018. Ferro-manganese production from the mixture of medium-grade and low-grade Indonesian manganese ore. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 4(2), 296-302. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2017.1419411>.
- Öztürk, H. 1997. Manganese deposits in Turkey: Distribution, types and tectonic setting. *Ore Geology Reviews*, 12(3), 187-203. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(97\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(97)00005-X).
- Prasetyo, E., Purwaningsih, E., Astuti, W. 2019. Selective-reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore using tannic acid as reductant. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 71(12), 50-51. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-00115-6>.
- Rath, S.S., Tripathy, S.K., Rao, D.S., Biswal, S.K. 2018. Characterization and reduction roasting studies of an iron rich manganese ore. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 71, 861-872. <https://doi.org/10.1007/s12666-017-1218-3>.
- Rose, A.W., Means, B., Shah, P.J., 2003. Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage. In: *Proceedings of West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*. Morgantown, WV (USA), p. 11.
- Sahoo, R.N., Naik, P.K., Das, S.C. 2001. Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 62(3), 157-163. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00196-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00196-7).
- Shrimali, K., Atluri, V., Wang, Y., Bacchuwar, S., Wang, X., Miller, J. D. 2018. The nature of hematite depression with corn starch in the reverse flotation of iron ore. *Journal of Colloid and Interface Science*, 524, 337-349. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.002>.
- Shrimali, K., Yin, X., Wang, X., Miller, J.D. 2017. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522, 642-651. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.031>.
- Singh, V., Ghosh, T. K., Ramamurthy, Y., Tathavadkar, V. 2011. Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines. *International Journal of Mineral Processing*, 99(1-4), 84-86. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.03.003>.
- Sinha, M.K., Purcell, W. 2019. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 187, 168-186. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.021>.
- Sinha, M.K., Purcell, W., Van Der Westhuizen, W.A. 2020. Recovery of manganese from ferruginous manganese ore using ascorbic acid as reducing agent. *Minerals Engineering*, 154, 106406, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106406>.
- Sobianowska-Turek, A., Szczepaniak, W., Zabłocka-Malicka, M. 2014. Electrochemical evaluation of manganese reducers – Recovery of Mn from Zn-Mn and Zn-C battery waste. *Journal of Power Sources*, 270, 668-674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.136>.
- Stone, A.T. 1986. Adsorption of organic reductants and subsequent electron transfer on metal oxide surfaces. Davis, J.A., Davis, K.F., Hayes, K.F. (Ed.). *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, American Chemical Society, Washington DC, 446-461.

- Tang, Q., Zhong, H., Wang, S., Li, J., Liu, G. 2014. Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(3), 861-867. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63136-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63136-8).
- Tian, X., Wen, X., Yang, C., Liang, Y., Pi, Z., Wang, Y. 2010. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese oxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 100(3-4), 157-160. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.008>.
- Tripathy, S.K., Banerjee, P.K., Suresh, N. 2015. Effect of desliming on the magnetic separation of low-grade ferruginous manganese ore. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 22, 661-673. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1120-0>.
- USGS, 2020a. Manganese Statistics and Information. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/>. [Erişim tarihi: 16 Mayıs 2020].
- USGS, 2020b. Iron ore Statistics and Information. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/iron-ore-statistics-and-information>. [Erişim tarihi: 16 Mayıs 2020].
- Vapur, H., Top, S. 2016. Improving of quality properties of the specularite ore. *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 31(1), 293-300. <https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.317835>.
- Vapur, H., Top, S., Altiner, M., Uçkun, Ş., Sarıkaya, M. 2020. Comparison of iron ores upgraded with falcon concentrator and magnetic separators assisted by coal reduction-conversion process. *Particulate Science and Technology*, 38(4), 409-418. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1548532>.
- Veglio, F., Toro, L. 1994. Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 36(2), 215-230. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90007-8)
- Xiong, S., Li, X., Liu, P., Hao, S., Hao, F., Yin, Z., Liu, J. 2018. Recovery of manganese from low-grade pyrolusite ore by reductively acid leaching process using lignin as a low cost reductant. *Minerals Engineering*, 125, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.003>.
- You, Z., Li, G., Zhang, Y., Peng, Z., Jiang, T. 2015. Extraction of manganese from iron rich MnO₂ ores via selective sulfation roasting with SO₂ followed by water leaching. *Hydrometallurgy*, 156, 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.017>.
- Yu, J., Han, Y., Li, Y., Gao, P. 2017. Beneficiation of an iron ore fines by magnetization roasting and magnetic separation. *International Journal of Mineral Processing*, 168, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.09.012>.