İZABE TESİSİ CÜRUFUNDAN METALİK ANTİMON ELDESİ

INVESTIGATION OF METALLIC ANTIMONY FROM A SMELTER PLANT SLAG

M. Altıner[1*], G. Sığırcık[2], K. K. Soylu[1], A. I. I. Ibrahim[1], M. Aboelgamel[1], S. Top[3], S. Kurşunoğlu[4]

[1] Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü
([*]Sorumlu yazar: maltiner@cu.edu.tr)
[2] Çukurova Üniversitesi, Kimya Bölümü
[3] *Abdullah Gül Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği*
[4] *Batman Üniversitesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü*

ÖZ

Son yıllarda birçok ülke, ülke toplulukları ve araştırma enstitüleri tarafından yayımlanan raporlarda Antimon (Sb) metali kritik hammadde olarak yer aldığı görülmektedir. Bu bilgiler ışığında, metalürjik işlemler neticesinde geriye kalan atık olarak adlandırılan cürufun içerdiği Sb'un geri kazanımı önem arz etmektedir. Bu çalışmada da, izabe tesisi cürufundan (%4,12 Sb) asit liçi ve elektrokazanım yöntemleri uygulanarak metalik Sb üretimi araştırılmıştır. Yapılan deneyler çalışmalarda; %91 verim ile cüruftan çözeltiye alınan Sb iyonlarının elektrokazanım yöntemleri ile nispeten yüksek bir verimde (%73) Sb metali olarak kazanımı sağlanmıştır. XRD analizi de bu sonuçları doğrulamıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, elde edilen katı taneciklerin dendritik ve yapraklı bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Antimon, HCl liçi, elektrokazanım, Sb metali

ABSTRACT

In recent years, reports published by many countries, regional communities, and research institutes have identified that antimony (Sb) is one of the most critical raw material. In this context, the recovery of Sb contained in slag identified as a waste resulting from metallurgical processes has gained considerable importance. In this study, the production of metallic Sb from smelting slag (containing 4.12% Sb) was investigated through acid leaching and electrowinning processes. Experimental results indicated that Sb ions, leached from slag with an extraction efficiency of 91%, were subsequently recovered as metallic Sb via electrowinning with a relatively high yield of 73%. These findings were further confirmed by XRD analysis. SEM images revealed that the obtained solid particles exhibited dendritic and leaf-like morphologies.

Keywords: Antimony, HCl leaching, electrowinning, Sb metal

GİRİŞ

Antimon, 6.68 g/cm^3 özgül ağırlığa ve 630 °C erime noktasına sahip kırılgan, gümüş-beyaz, parlak ve günümüzde modern sanayileşmiş toplumlarda yaygın olarak kullanılan önemli bir metaldir. Antimon metali kendi başına kullanılamayacak kadar kolay kırılır ancak alaşımlara mukavemet, sertlik ve korozyona karşı di-

renç kazandırır (Miller, 1973). Kurşun asitli akümülatörler (otomobillerde yaygın olarak kullanılan türden) %4 – 6 oranında kurşunla alaşımlı antimon içerir ve antimonun korozyona karşı direnci, kurşun pil terminallerinin aslında kurşun-antimon alaşımından yapılmasının nedenidir. Çok yüksek saflıkta antimon metali (%99.99+ saf), yarı iletken endüstrisi tarafından ana bileşen olarak InSb, GaSb ve SbTe gibi bileşikler halinde silikon levhalarda kızılötesi dedektörler, diyotlar ve diğer cihazlar ve uygulamalar için kullanılmaktadır (Zhang vd., 2020). Antimon trioksit (Sb_2O_3) formundaki antimon, esas olarak yapıştırıcılarda, boyalarda, kağıtlarda, plastiklerde ve sızdırmazlık maddelerinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Sb_2O_3 ayrıca tipik olarak brom veya klor bazlı halojenli bileşiklerle kauçuk ve tekstil döşemelerde yangın geciktirici bir destek olarak kullanılır. Alev geciktiriciler için başlıca pazarlar arasında çocuk giyimi, uçak ve otomobil koltuk kılıfları ve yatak takımlarının yapımında kullanılan elektronikler, plastikler ve kumaşlar bulunur. Diğer antimon bileşikleri çeşitli kullanımlara sahiptir. Örneğin; cam, alaşım, fren balatası, Li ve Na-pil ve akü üretimi (Anderson, 2012; Mostashari ve Baie, 2008; Beutl vd., 2018; Öztürk vd., 2016).

Dünyada tanımlanmış antimon cevher yataklarının büyük bir kısmı Çin'de bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Çin'e kıyasla az da olsa ABD, Bolivya, Kanada, Meksika, Rusya, Güney Afrika, Tacikistan ve Türkiye'de de antimon sahaları bulunmaktadır. Küresel ölçekte hazırlanan raporlar incelendiğinde antimon rezervlerinin büyük çoğunluğunun Çin'de bulunmasının ilerleyen yıllarda tedarik riski açısından ülkelerin problem yaşamasına neden olacağı görülmektedir.

Araştırma ve endüstriyel sektörlerde birçok kullanım alanına sahip olan antimon, Dünyada farklı ülkeler (Avustralya, Güney Kore, Kanada, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya), ülke toplulukları (Avrupa Birliği, AB), araştırma kurumları (Britanya Jeolojik Araştırmalar Kurumu) ve Dünya Bankası tarafından son yıllarda yayımlanan kritik hammadde raporlarında yer almaktadır. Bu raporlar incelendiğinde, antimon (Sb) metalinin sekiz listenin yedisinde tedarik riski – ekonomik değer açısından oldukça "önemli kritik hammaddelerden" biri olarak nitelendirildiği görülmektedir. Yeryüzündeki antimon rezervlerinin, dünyadaki mevcut üretim hızının devam etmesi durumunda 2050 yılında tükeneceği ön görülmektedir (Zhong vd., 2018). Bu durum kaynakların sürdürülebilir kullanımı açısından antimonun cevherler dışında izabe cürufları gibi ikincil kaynaklardan kazanımını kaçınılmaz kılmaktadır.

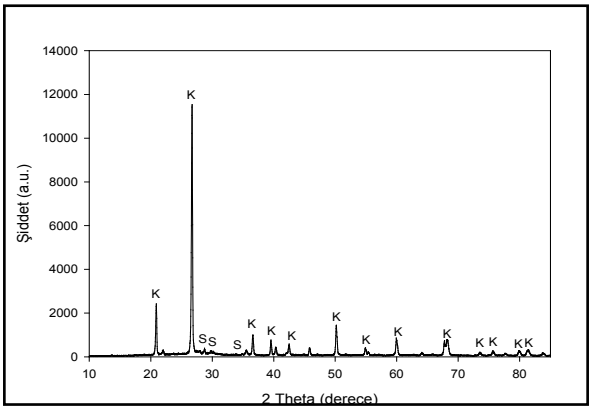
Bu çalışmada da ülkemizde izabe tesisinde yapılan üretim neticesinde açığa çıkan cüruftan antimon (Sb) kazanımı araştırılmıştır. HCl ile çözeltiye alınan yüklü liç çözeltisinden Sb'ın elektro-kazanım ile eldesi ortaya konmuştur.

Materyal

Bu çalışmada kullanılan cüruf numunesi (200 kg) Adana'da bulunan Anadolu Antimon A.Ş.'ne ait antimon izabe tesisinden temin edilmiştir. Çizelge 1'de izabe tesisinde açığa çıkan cürufun içerdiği majör ve minör element içerikleri görülmektedir. XRD ön tanımlamasına göre cüruf; ana hakim mineral olarak kuvars (SiO_2) mineralinden oluşurken, oldukça düşük miktarda stibiconite ($Sb_3O_6(OH)$) minerali de tespit edilmiştir (Şekil 1).

Çizelge 1. İzabe tesisinden elde edilen cürufun kimyasal içeriği

Ti	Al	Si	Cr	Cu	Fe
0,149	7,79	31,53	0,037	0,03	3,61
K	Mg	Mn	Ni	Sb	Ca
2,11	0,66	0,05	0,04	4,13	0,25



Şekil 1. Çalışmada kullanılan cüruf numunesine ait XRD pattern grafiği (K: kuvars, S: stibiconite)

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada HCl asit liçi ile cürufun içerdiği değerli Sb'un çözeltiye alınması, ikinci aşamada da çözeltiye geçen Sb iyonlarının elektrokazanım ile katı formda kazanımıdır. Aşağıda detaylandırılmıştır.

HCl Liçi

İlk aşamada, kırma-öğütme-sınıflandırma işlemleri ile (d_{50} değeri 24.5 µm) numuneler liç işlemleri için hazırlanmıştır. Şekil 2'de görülen reaktör kullanılarak aşağıda verilen optimum liç testleri şartlarında yüklü liç çözeltisi elde edilmiştir (İbrahim vd., 2025).

- Tane boyutu: - 25 µm
- Karıştırma hızı: 300 dev/dk
- Katı/sıvı oranı : 1/10
- Sıcaklık: 75 °C
- Reaksiyon süresi: 3 saat
- Tartarik asit miktarı: 6 g/L

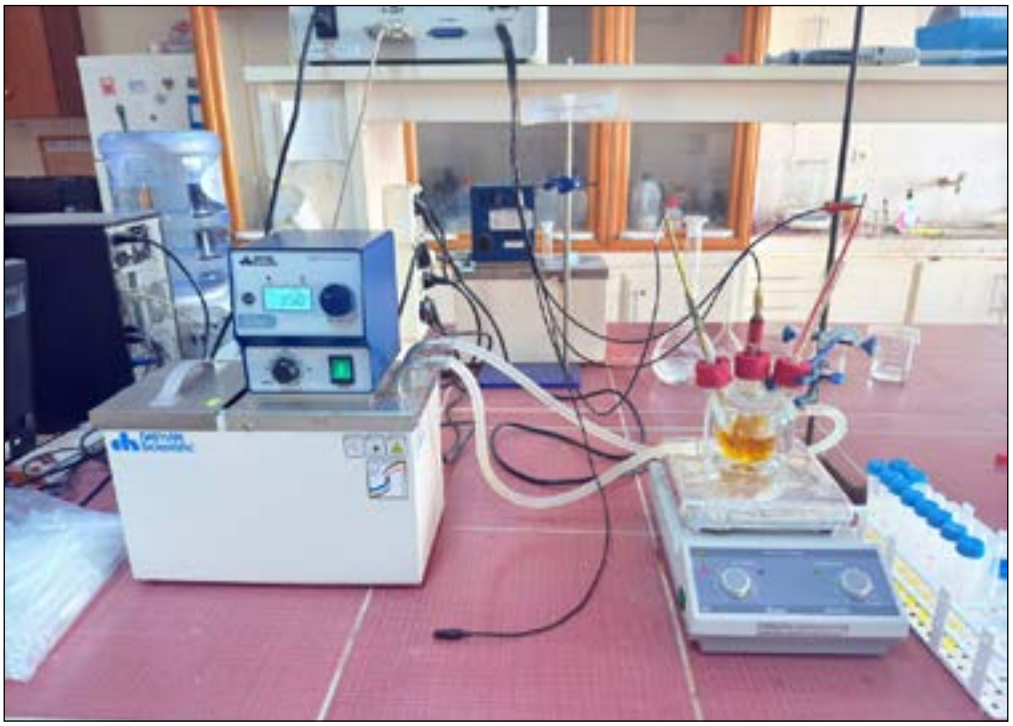


Şekil 2. stok çözelti hazırlamak için kullanılan deneysel düzenek

Literatürde yapılan çalışmalarda reaksiyonların hızlı bir şekilde gerçekleşebilmesi için ortam sıcaklığının yüksek olması gerekliliği vurgulanmıştır (Hu vd., 2007). Bu nedenle oldukça yüksek sıcaklıklarda liç işlemleri yapılacaktır.

Elektrokazanım Testleri

Elde edilen yüklü liç çözeltisinden Sb'un kazanımı için bir dizi elektrokazanım deneylerinin gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Bu amaçla; yüklü liç çözeltisi üzerinde elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniği kullanılarak elektrokimyasal analiz cihazında yapılmıştır. Çalışma ve karşı elektrotu olarak platin levha elektrotlar (yüzey alanı 2 cm^2) kullanılmıştır. Ag/AgCl (3M KCl) ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Platin elektrotun, hazırlanan çözeltide elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, su banyosu kullanılarak farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45, 55 °C) ve 500 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Şekil 3' de elektrokimyasal ölçümün deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3. Elektrokimyasal ölçüm için kurulan deney düzeneği.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Pt elektrotun liç çözeltisindeki elektrokimyasal davranışının ortaya konmasının ardından, çözeltiden Sb kazanımında potansiyel (-0,36 V, -0,40 V), sıcaklık (oda sıcaklığı ve 45 °C) ve süre (15, 60 ve 120 dk) gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Her bir deney sonucunda, Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS, Perkin Elmer 900H) cihazı ile çözelti içindeki Sb konsantrasyonu belirlenmiş ve aşağıdaki verilen Eşitlik 1 kullanılarak Sb kazanım verimleri de hesaplanmıştır.

$$R = 100 - (\frac{c \times v}{c_1 \times v_1} \times 100) \quad (1)$$

Burada, R; çöktürme verimi (%), c; t anında elektrokazanım işlemi neticesinde geriye kalan çözeltinin metal konsantrasyonu (mg/L), v; t anında elektrokazanım işlemi neticesinde çözeltinin son hacmi (mL), c_1; yüklü liç çözeltisinin elektrokazanım işlemi öncesinde başlangıç metal konsantrasyonu (mL), v_1; yüklü liç çözeltisinin başlangıç hacmi (mL)'dir.

Seçilen elektrokazanım ürünlerinin XRD desenleri çekilmek üzere stoklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Highscore programı ile değerlendirilecektir. Polimorf özellikleri SEM analizi ile belirlenmiştir.

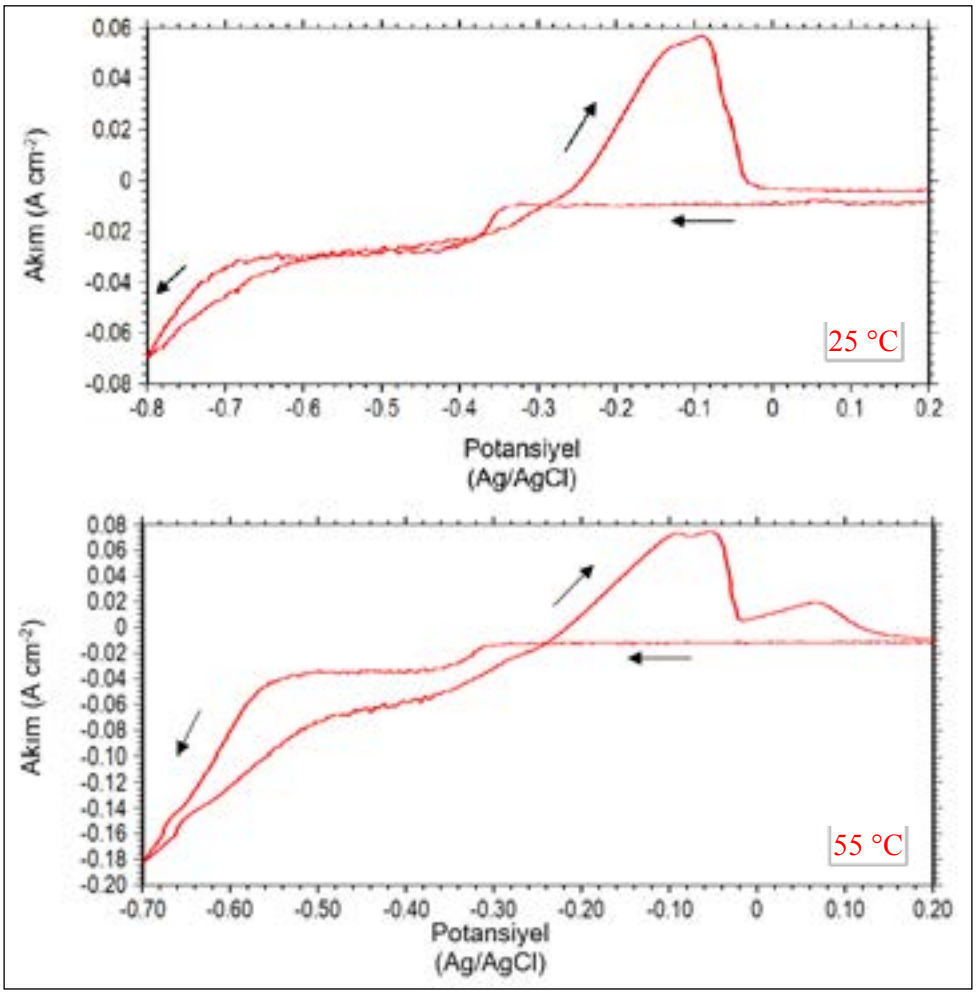
ARAŞTIRMA BULGULARI

Gerçekleştirilen liç deneylerinde cüruf numunesinden metallerin çözünme verimleri sırasıyla: Sb için %91, K için %91, Al için %83, Mn içini %50, Ca, Mg ve Fe için %99 olarak hesaplanmıştır. Elektrokazanım testlerinde kullanılmak üzere hazırlanan stok çözeltinin içeriği; 2,10 g/L Fe, 3,76 g/L Sb, 1,74 g/L Al, 1,31 g/L Ca, 0,50 g/L K, 0,5 g/L Mg ve 0,03 g/L Mn olarak belirlenmiştir. Şekil 4'de, Pt elektrotun 25 ve 55 °C' de +0,20 V / -0,80 V potansiyel aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmiştir.

Pt elektrotun 25 °C' de +0,20 V / -0,80 V potansiyel aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ~ -0,34 V' a kadar akım değerleri sabit olarak devam etmiştir. Bu değerden itibaren ise akım değerlerinde görülebilir bir artış başlamıştır. Bu akım artışı, çözelti içinde bulunan Sb (III) iyonlarının Sb katısına indirgenmesine karşılık gelmektedir. Katodik yönde artan potansiyel değerleri ile birlikte, ~ -0,42 V' tan itibaren akım değerleri tekrar sabit kalmıştır. Potansiyel değerinin artması ile beraber ~ -0,68 V' tan itibaren akım değerleri yeniden önemli ölçüde artmaya başlamış ve -0,80 V' a kadar artmaya devam etmiştir. Bu akım artışı ise çözeltideki hidrojen iyonlarının, hidrojen gazına indirgenmesinin bir sonucudur. Ortamda bulunan Sb elementi, 8 M HCl asit içinde baskın olarak formunda olmaktadır. Bu sırada oluşan indirgenme tepkimeleri aşağıda verilmiştir.

$$SbCl_6^{3-} + 3e \rightarrow Sb + 6Cl^- \quad (2)$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (3)$$



Şekil 4. 25 ve 55 °C' de Pt elektrotun, çözelti içinde 10 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı

Geri yöndeki tarama sırasında, ~ -0,24 V' da anodik akım artışının meydana geldiği, Şekil 2' den görülmektedir. Bununla birlikte, yayvan bir anodik pik görülmüştür. Oluşan bu anodik pik, Pt elektrot yüzeyinde birikmiş olan Sb katısının yeniden Sb (III) iyonlarına yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Artan potansiyelle birlikte, ~ -0,0 V' tan itibaren akım değerleri sabit bir şekilde devam etmektedir.

55 ^{o}C' de Pt elektrotun, +0,20 / -0,70 V potansiyel aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 11' de verilmiştir. Akım değerlerinde ~ -0,31 V' a önemli bir değişimin olmadığı ve sabit kaldığı şekilden görülmektedir. Bu potansiyelden daha katodik potansiyellerde ise akım değerlerinde bir artış başlamıştır. Akım değerinde meydana gelen bu artış, çözeltide bulunan Sb (III) iyonlarının Sb katısına indirgenmesine karşılıktır. Potansiyel değerlerinin artmasıyla, ~ -0,36 V' tan itibaren akım değerleri yeniden sabit kalmaya devam etmiştir. ~ -0,55 V' tan itibaren ise çözeltideki hidrojen iyonlarının, hidrojen gazına indirgenmesine karşılık akım değerlerinde yeniden önemli bir artış oluşmuştur. İndirgenme tepkimeleri, eşitlik 1 ve 2' de sırasıyla görülmektedir. Geri yöndeki tarama sırasında, Sb katısının yeniden Sb (III) iyonlarına yükseltgenmesine karşılık ~ -0,22 V' da Pt elektrot yüzeyinde anodik yönde akım artışı ve geniş bir anodik pik oluşmuştur. Bununla beraber ~ -0,02 V' ta başlayan yeni bir anodik pik meydana gelmiştir. Ayrıca, elektrokazanım testlerinde yüklü liç çözeltisinden hidrojen gazının hangi potansiyelde oluşmaya başladığı ve bu potansiyel değerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenmiştir. 25 ^{o}C'de -0,68 V'tan ve 55 ^{o}C'de -0,55 V'tan itibaren hidrojen gazının meydana geldiği belirlenmiştir. Böylece, hidrojen gazının oluşmaya başlamadığı potansiyel değerlerinde Sb kazanımının yapılması amaçlanmıştır. Diğer yandan, Sb dışında liç çözeltinde yoğun olarak bulunan metal iyonlarının standart elektrot potansiyelleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Standart elektrot potansiyelleri (V)

İndirgenme Yarı Reaksiyonu	Standart Elektrot Potansiyeli (V)
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,34
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0,74
$Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr$	-0,91
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,18
$Ti^{2+} + 2e \rightarrow Ti$	-1,63
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,36
$Na^{+} + e \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + e \rightarrow Ca$	-2,87
$K^{+} + e \rightarrow K$	-2,93

Elektrokimyasal dönüşüm sırasındaki aşırı gerilimler göz önüne alındığında, antimon iyonu ile birlikte safsızlıklardan sadece Cu^{2+} iyonunun metalik Cu'a indirgenmesi mümkündür. Yüklü liç çözeltisinde bakır derişiminin düşük olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle elektrokazanım deneylerinde bakırın davranışı incelenmemiştir. Şekil 5, elektrokazanım testleri sırasında Pt üzerinde biriken Sb taneciklerine ait fotoğraflar görülmektedir. Bu deneylerde elde edilen sonuçlarda Çizelge 3'de verilmiştir.

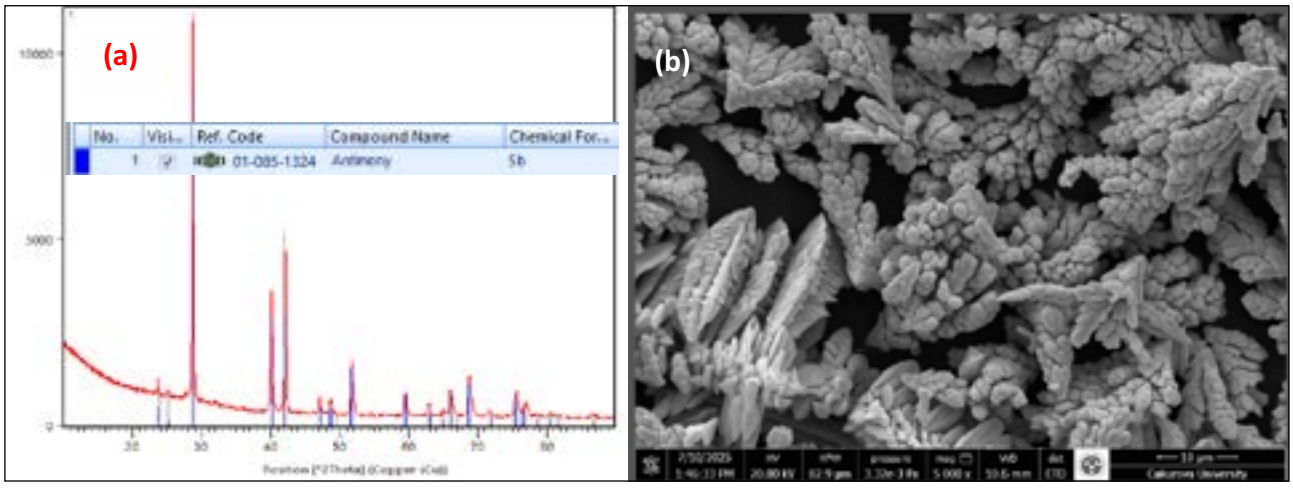


Şekil 5. Elektrokazanım deneyleri sırasında Pt elektrot üzerinde Sb toplandığını gösteren fotoğraflar

Çizelge 3. Elektrokazanım deneylerinde elde edilen sonuçlar

Deney No	Potansiyel	Sıcaklık	Süre	Sb Kazanım Verimi (%)
1	-0,36 V	25	120	22,94
2	-0,36 V	55	120	72,56
3	-0,40 V	25	60	63,58
4	-0,40 V	55	15	42,96

Çizelge 3'de verilen değerlere göre; potansiyel değerinin Sb kazanımında oldukça etken bir parametre olduğu, potansiyel değerinin artışına bağlı olarak oda sıcaklığında bile yapılan deneylerde daha kısa sürede daha yüksek Sb kazanma verimlerinin elde edildiği tespit edilmiştir. Şekil X'de elde edilen taneciklerin antimon (Sb) metali olduğu XRD tarafından da teyit edilmiştir. Oda sıcaklığında, -0.40 V potansiyelde elde edilen bu taneciklerin morfolojik yapısı da Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. Pt elektrot üzerinde biriken taneciklerin (a) XRD patterni, (b) SEM görüntüsü

SEM fotoğrafında görüldüğü üzere antimon (Sb) metalinin dallanmış, ağaç benzeri (dendritik) ve yapraklı bir morfolojiye sahiptir. Bu tip tozlar yüksek yüzey alanı ve çok sayıda aktif kenar/köşe yapısı içerdiğinden, reaktif yüzey etkileşimleri gereken alanlarda oldukça değerlidir. Literatürde bu özelliğe sahip Sb tanecikle-rinin batarya teknolojilerinde kullanılmak üzere yüksek kapasiteli anotlarda veya elektrokataliz alanlarında kullanıldığı belirtilmektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, pirometalurjik işlemler neticesinde elde edilen izabe tesisi cürufundaki değerli Sb'un HCl liçi ve elektrokazanım ile Sb metali şeklinde kazanımı araştırılmıştır. Cürufun içerdiği Sb'un oldukça yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonunda %91 verimle çözeltiye alınmıştır. Elektrokazanım yöntemi ile de çözeltiye alınan Sb iyonları da elektrokazanım %72,56 verimle Sb metaline dönüştürülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje kodu: 123M062).

KAYNAKLAR

Anderson, C. G. 2012. "The metallurgy of antimony", Geochemistry, 72, 3-8.

Beutl, A., Henriques, D., Motalov, V., Cupid, D., Markus, T., and Flandorfer, H. 2018. "A thermodynamic investigation of the Li–Sb system", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 131(3), 2673-2686.

Hu, Y., Zhang, H., and Yang, H. 2007. "Direct synthesis of Sb_2O_3 nanoparticles via hydrolysis-precipitation method", Journal of Alloys and Compounds, 428(1-2), 327-331.

Ibrahim, A. I. I., Aboelgamel, M., Soylu, K. K., Top, S., Kursunoglu, S., & Altiner, M. (2025). Production of high-grade antimony oxide from smelter slag via leaching and hydrolysis process. Separation and Purification Technology, 354, 129355.

Miller, M.H., 1973, Antimony, in Brobst, D.A., and Pratt, W.P., eds., United States mineral resources: U.S. Geological Survey Professional Paper 820, p. 45–50, accessed October 6, 2015, at http://pubs.er.usgs.gov/publication/pp820.

Mostashari, S., and Baie, S. 2008. "Thermogravimetry studies of cotton fabric's flame-retardancy by means of synergism of lithium bromide and antimony trioxide", Journal of thermal analysis and calorimetry, 94(1), 97-101.

Öztürk, E., Aksöz, S., Altıntas, Y., Keşlioğlu, K., and Maraşlı, N. 2016. "Experimental measurements of some thermophysical properties of solid CdSb intermetallic in the Sn–Cd–Sb ternary alloy", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 126(3), 1059-1065.

Zhang, X., Friedrich, S., and Friedrich, B. 2020. "Separation behavior of arsenic and lead from antimony during vacuum distillation and zone refining", Journal of Materials Research and Technology, 9(3), 4386-4398.

Zhong, Dp., Li, L. and Tan, C. 2018. "Recovery of antimony from antimony-bearing dusts through reduction roasting process under CO—CO_2 mixture gas atmosphere after firstly oxidation roasted", J. Cent. South Univ. 25, 1904–1913.