

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NIEDERSCHLAG PROSESİ İLE EMİRLİ YÖRESİ STİBNİT
KONSANTRELERİNDEN ANTİMON ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedef Pınar BAŞAĞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NIEDERSCHLAG PROSESİ İLE EMİRLİ YÖRESİ STİBNİT
KONSANTRELERİNDEN ANTIMON ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sedef Pınar Başağ
(506141211)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp Yücel

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141211 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sedef Pınar BAŞAĞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “NIEDERSCHLAG PROSESİ İLE EMİRLİ YÖRESİ STİBNİT KONSANTRELERİNDEN ANTİMON ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp Yücel**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Cevat Bora Derin**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün Kuşkonmaz

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **02 Mayıs 2016**

Savunma Tarihi : **13 Haziran 2016**





En değerlim, Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez danışmanlığımı yapan değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e,

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve yol gösteren değerli büyüğüm Yrd. Doç. Dr. Ahmet TURAN'a, Yrd. Doç. Dr. Murat ALKAN'a, Araş. Gör. Mehmet BUĞDAYCI'ya sevgili takım arkadaşlarım Mak. Müh. Kağan BENZEŞİK ve Malz. Yük. Müh. Meltem İPEKÇİ'ye,

Deneylerin karakterizasyonunun yapılmasında büyük emeği geçen Kimyager İnci KOL ve Dr. Selim ERTÜRK'e,

Manevi destekleriyle beni hiç yalnız bırakmayan Tolga ÇAKMAK, Petek BALCI, Duygu ÖZTÜRK, Meltem ERGÜN, Elif EMİL ve Esmâ YILMAZ'a

Hayatım boyunca attığım her adımı özgürce atabilmem için imkan sağlayan ve her ne olursa olsun arkamda olan canım babam Hasan Ali BAŞAĞ'a, bilgisi, iş disiplini ve mesleğine olan aşkı ile mühendislik mesleğini bana sevdiren ilk ve en büyük idolüm canım annem Mak. Müh. Esin BAŞAĞ'a ve gözümü açtığım ilk andan beri yanımda olan, beni koruyan kollayan ilk arkadaşım, ağabeyim, kardeşim, kıymetlim Üsteğm. Mehmet Görkem BAŞAĞ'a

Sonsuz teşekkürleri bir borç bilirim.

Haziran 2016

Sedef Pınar BAŞAĞ
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. ANTİMON	3
2.1 Antimonun Tarihçesi	3
2.2 Antimonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.3 Antimon Maden Yatakları ve Mineralleri	6
2.4 Dünyada ve Türkiye’de Antimon Maden Yatakları	9
2.5 Antimonun Kullanım Alanları.....	11
2.6 Antimon Hakkında Ekonomik Veriler	12
2.7 Antimon Üretim Yöntemleri	14
2.7.1 Cevher hazırlama	15
2.7.2 Üretim metalurjisi	16
2.7.2.1 Gazlaştırma ve indirgeme yöntemi	16
2.7.2.2 Elektrolit yöntemi	16
2.7.2.3 Çökeltme niederschlag yöntemi	16
2.7.3 Metalik antimonun saflaştırılması	17
3. NIEDERSCHLAG PROSESİ	19
4. TERMODİNAMİK İNCELEMELER.....	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
5.1 Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Teçhizatlar.....	25
5.1.1 Hammaddeler.....	25
5.1.2 Cihazlar ve Teçhizatlar	27
5.2 Deneylerin Yapılışı.....	28
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	31
6.1 Refrakter Asitlik Derecesi (1,4) Olan Redüktan Stokiyometrisinin Antimon Kazanımına Olan Etkisinin Araştırılmasına Yönelik Deneysel Çalışmaların Sonuçları ve İrdelenmesi	31
6.2 Refrakter Asitlik Derecesi (3.2) Olan Redüktan Stokiyometrisinin Antimon Kazanımına Etkisinin Araştırılmasına Yönelik Deneysel Çalışmaların Sonuçları ve İrdelenmesi	35
6.3 Refrakter Asitlik Derecesi (3.2) Olan Curuflaştırıcı Miktarındaki Değişimin Antimon Kazanımına Etkisinin Araştırılmasına Yönelik Deneysel Çalışmaların Sonuçları ve İrdelenmesi	40
7. GENEL SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu Spektrometresi
XRF	: X-Işınları Floresans Spektrometresi
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ATO	: Antimon Tri Oksit





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metalik antimonun fiziksel özellikleri [2, 4].....	4
Çizelge 2.2 : Metalik antimonun ısı özellikleri [2, 4].....	5
Çizelge 2.3 : Metalik antimonun elektriksel özellikleri [2, 4].....	5
Çizelge 2.4 : Başlıca antimon mineralleri.....	7
Çizelge 2.5 : Dünya antimon rezervinin ülkelere göre dağılımı.....	8
Çizelge 2.6 : Dünya madenden antimon üretiminin ülkelere göre dağılımı [2].	9
Çizelge 2.7 : Dünya antimon üretimi ve rezervleri (ton).....	13
Çizelge 5.1 : Stibnit konsantresinin kimyasal analiz değerleri.....	25
Çizelge 5.2 : Stibnit konsantresine ait elek analizi sonucu.....	26
Çizelge 5.3 : Stibnit konsantresinin ortalama tane boyutunun hesaplanması.....	26
Çizelge 6.1 : Deneysel çalışmaların Fe stokiyometrisinin araştırıldığı birinci deney setine ait sabit deneysel parametreler.....	31
Çizelge 6.2 : Birinci set dahilindeki deneysel çalışmalarda reaktanların ve ürünlerin ağırlıkları.....	32
Çizelge 6.3 : Birinci deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).....	32
Çizelge 6.4 : Birinci deney seti dahilinde elde edilen curuf fazının kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).....	34
Çizelge 6.5 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.....	35
Çizelge 6.6 : Deneysel çalışmaların pota asit derecesindeki değişimin antimon kazanımına etkisinin araştırıldığı ikinci deney setine ait sabit deneysel parametreler.....	36
Çizelge 6.7 : İkinci set dahilindeki deneysel çalışmalarda reaktanların ve ürünlerin ağırlıkları.....	36
Çizelge 6.8 : İkinci deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).....	37
Çizelge 6.9 : İkinci deney seti dahilinde elde edilen Curuf fazının kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).....	39
Çizelge 6.10: İkinci deney seti dahilindeki 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metalik faz için artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.....	39
Çizelge 6.11: Deneysel çalışmaların curuflaştırıcı miktarındaki değişimin antimon kazanımına etkisinin araştırıldığı ikinci deney setine ait sabit deneysel parametreler.....	40
Çizelge 6.12: Üçüncü set dahilindeki deneysel çalışmalarda reaktanların ve ürünlerin ağırlıkları.....	41
Çizelge 6.13: Üçüncü deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).....	41
Çizelge 6.14: Üçüncü deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).....	42



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Antimonun kullanım alanları.....	11
Şekil 2.2 : Antimon metaline ait üretim verileri.....	13
Şekil 2.3 : Antimon fiyatının yıllara göre değişimi.....	14
Şekil 2.4 : Antimon cevher hazırlama akım şeması.....	15
Şekil 4.1 : Antimon ve demire ait gibbs serbest enerji-sıcaklık grafiği ($\Delta G-T$).....	21
Şekil 4.2 : Niederschlag prosesine ait sıcaklık-oluşum grafiği.....	22
Şekil 4.3 : Niederschlag prosesine ait sıcaklık-oluşum grafiği.....	22
Şekil 4.4 : Niederschlag prosesine ait basınç-sıcaklık-oluşum grafiği.....	23
Şekil 5.1 : Stibnit konsantresinin XRD paterni.....	25
Şekil 5.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan potaların XRD paternleri.....	27
Şekil 6.1 : Birinci deney seti dahilinde meydana gelen metalik fazda bulunan Fe, Sb ve S'nin artan Fe stokiyometrisi ile değişimi.....	33
Şekil 6.2 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen metalik fazların XRD paternleri.....	33
Şekil 6.3 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen curuf fazlarının XRD paternleri.....	34
Şekil 6.4 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.....	35
Şekil 6.5 : İkinci deney seti dahilinde meydana gelen metalik fazda bulunan Fe, Sb ve S'nin artan Fe stokiyometrisi ile değişimi.....	37
Şekil 6.6 : İkinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen metalik fazların XRD paternleri.....	38
Şekil 6.7 : Fe-Sb ikili faz diyagramı.....	38
Şekil 6.8 : İkinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen curuf fazlarının XRD paternleri.....	39
Şekil 6.9 : İkinci deney seti dahilindeki 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metalik faz için artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.....	40
Şekil 6.10: Üçüncü deney seti dahilinde meydana gelen metalik fazda bulunan Fe, Sb ve S'nin değişen curuflaştırıcı oranı ile değişimi.....	41
Şekil 6.11: Üçüncü deney seti dahilindeki değişen curuflaştırıcı miktarı ile elde edilen metalik fazların XRD paternleri (A: Sb, B: FeSb ₂).....	42
Şekil 6.12: Üçüncü deney seti dahilindeki değişen curuflaştırıcı miktarı ile elde edilen curuf fazlarının XRD paternleri(A: FeS, B:NaFeS ₂ , C: Sb, D: Fe ₃ O ₄ , E: SiO ₂).....	43
Şekil 6.13: Üçüncü deney seti dahilindeki 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metalik faz için değişen curuflaştırıcı miktarı ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.....	44



NIEDERSCHLAG PROSESİ İLE EMİRLİ YÖRESİ STİBNİT KONSANTRELERİNDEN ANTIMON ÜRETİMİ

ÖZET

Kullanım tarihi 5000 yıl öncesine dayanan antimon parlak gri renkte olup doğada nabit halde bulunmamaktadır. Geçiş metali olan antimon 5A grubunda yer alır. Atom numarası 51, atom ağırlığı 121,75 g/mol, öz kütlesi 6,697 g/cm³'tür. Ortalama bir sertliğe sahip olan antimonun sertliği mohs sertlik skalasında 3'e denk gelmektedir.

Doğada sülfürlü ve oksitli olmak üzere yüzün üzerinde antimon minerali vardır. Bu mineraller arasında ekonomik açıdan en önemli mineral stibnittir (Sb₂S₃). Stibnit doğal bir trisülfür olup ağırlıkça % 71,4 Sb içermektedir. Karakteristik olarak siyah iğnemsî kristal yapısına sahiptir. Diğer mineraller ise antimon oksit ihtiva etmektedirler.

Ülkemizde mevcut en önemli antimon yatakları Kuzey-batı Anadolu, Tokat-Turhal ve Niğde-Gümüşler bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Günümüzdeki duruma bakıldığında rezerv açısından en büyük yataklarımız Kütahya-Simav-Dağardı, İzmir-Ödemiş-Emirli, Tokat-Turhal, Balıkesir-İvrindi ve Kütahya-Gediz'de bulunmaktadır.

Çalışma konusu kapsamında Etibakır A.Ş. tarafından işletilen Ödemiş-Emirli maden sahasından elde edilen stibnit flotasyon konsantresi kullanılarak Niederschlag Prosesi ile metalik antimon üretiminin koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır ve metalizasyon oranına etki eden parametreler irdelenmiştir.

Proses dahilinde redükleyici stokiyometrisi (demir miktarı) ve refrakter asidiklik oranının etkisi iki grup deney seti ile araştırılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında kimyasal analiz, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), X-ışınları difraksiyon spektrometrisi (XRD) ve X-ışınları floresans spektrometrisi (XRF) teknikleri kullanılmıştır.

Her iki deney setinde de redükleyici stokiyometrisi ağırlıkça % 75 ile % 200 değerleri arasında değiştirilmiştir. Birinci deney setinde 1,4 refrakter asitlik derecesine sahip potalar, ikinci deney setinde ise 3,2 refrakter asitlik derecesine sahip potalar kullanılmıştır. Şarj olarak stibnit konsantresi ve redüktan olarak demir ile birlikte, sabit oranlarda silika (SiO₂), sodyum boraks dekahidrat (Na₂B₄O₇·10H₂O) ve kalsiyum karbonattan (CaCO₃) oluşan bir curuflaştırıcı karışımı da kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar 1100 °C'de ve 60 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir.

Birinci deney setinden elde edilen fazlar üzerine yapılan karakterizasyon çalışmaları ışığında %150 Fe stokiyometrisine sahip deneyin %46,92 ile en yüksek metalizasyon değerini verdiği tespit edilmiştir.

İkinci deney setinde ise kullanılan potaların asitlik derecesinin metal verimine etkisini gözlemlemek amacı ile ilk deney setine paralel olarak 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılmış ve %100 Fe stokiyometrisinde elde edilen metal kazanım verimi %79,25 olarak ölçülmüştür.



ANTIMONY PRODUCTION FROM EMIRLI REGION STIBNITE CONCENTRATES VIA NIEDERSCHLAG PROCESS

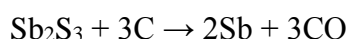
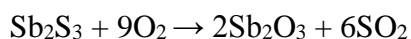
SUMMARY

Niederschlag process is commonly used to produce metallic antimony. The process is a metallothermic process which is conducted in one step for metallic antimony production. Using this method Sb_2S_3 is mixed with metallic iron and subjected to reduction. During heating, antimony sulfide is decomposed and sulphur combines with iron to form the matte phase and, metallic antimony is collected at the bottom of the crucible. In this study, evaluation of Sb_2S_3 concentrate, extracted and obtained from Emirli Region (West Anatolia) of Turkey was investigated by using Niederschlag process. Examined main parameters were reductant stoichiometry and crucible acidity ratio.

Antimony is a metalloid with an atomic number of 51. It is found in over 100 mineral species and found in nature mainly as a sulfide mineral stibnite (Sb_2S_3). Antimony is a lustrous grey metal that has a Mohs Scale Hardness of 3. This metalloid exists in two forms; metallic antimony is bright, silvery, hard and brittle, nonmetallic form is a grey powder. Antimony has poor electric and heat conduction. It is not attacked by dilute acid or by alkalis and stable in dry air.

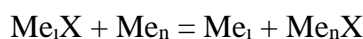
Several production methods can be used for antimony production, such as; gasification and reduction method, electrolyte method and Niederschlag Process.

Stibnite is totally oxidized at 350-400°C in reverber type furnaces as for gasification and reduction method and it takes 10-12 hours approximately with carbon source. Gasification method is a two step production method. The first step is oxidation and the second step is reduction. The main reactions of the process in question are given below.



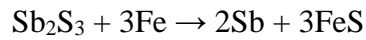
As electrolyte method; antimonite dissolves in hot sodium sulfide solution and then obtained sodium thio antimonite electrolyzed with steel anodes and cathodes to produce metallic antimony.

With Niederschlag Process, stibnite can be directly reduced with metallic iron and a slight amount of carbon (to soften the bonds) in reverberatory type furnaces or blast furnaces in accordance with reaction below.



Niederschlag Process is candidate to be the most economic production method for antimony production if the process can be optimized to work with high metallization

ratios. In this method antimony can be reduced in one step. Sulphur is decomposed from stibnite and interacts with iron then a matte phase mainly consists of FeS would be obtained over the metallic antimony. The main reaction of Niederschlag Process is shown below.



Reduction reaction starts over 1100°C. Various flux materials can be used for the process, such as silica (SiO₂), sodium borax decahydrate (Na₂B₄O₇·10H₂O), calcium carbonate (CaCO₃), glauber salt or NaHCO₃ to avoid metal losses. System has FeS-Na₂S founded liquid matte phase and a metallic antimony phase is underneath the matte phase.

In this study the stibnite concentrate, which is mined in Ödemiş-Emirli and concentrated via flotation in Etibakir A.Ş. Halıkoy Plant be subjected to produce metallic antimony through Niederschlag Process. Dry concentrate was mixed with borax, soda and SiO₂ as flux materials and iron as reductant. Experiments were conducted on various reductant ratios and refractory acidity ratios by using different amounts of iron.

In the Niederschlag experiments, stibnite concentrate having a Sb₂S₃ content of 69.00% and an average particle size of 60,76 µm was used. For different acidity ratios of refractory, two types of crucibles were used. First experimental set was completed with the crucible which has 1.4 acidity ratio and the second experimental set completed with the crucible which has 3.2 acidity ratio.

The initial mixtures were prepared from dried powders at various stoichiometric Fe ratios from 75% to 200%. The powder mixtures were charged into cylindrical fireclay pots. At the first experimental set 1.4 acidity ratio crucibles were used. These crucibles had 40 mm thickness, 58 mm inner diameter and 142 mm height. In the second experimental set 3.2 acidity ratio crucibles were used. These crucibles had 23 mm thickness, 42 mm inner diameter and 52 mm height.

The all experiments were conducted in a electrical resistant furnace at 1100 °C for a process duration of 60 minutes. Duration and temperature fixed for all experimental sets.

The obtained phases were characterized by using X-rays diffraction spectrometer (XRD, Rigaku Miniflex, Cu Kα X-ray tube - 30 kV; 15 mA), X-rays fluorescence spectrometer (XRF, ThermoScientific, w/ He tube), chemical analysis techniques and atomic absorption spectrometer (AAS, Perkin Elmer AAS 800).

For the first experimental, the ratio of required stoichiometric reductant amount was investigated. In this study, iron nails were used as reductant. Reductant amount was used from 75% stoichiometric Fe to 200% stoichiometric Fe. The highest metallization ratio was measured as 46.92% for the experiment conducted with 150% stoichiometric amount of Fe.79.25

In the second experimental set was conducted to understand the investigation of refractory acidity ratio on the metallization ratios of antimony by using different types of the crucibles. For the second experimental set, we used the crucibles which have an acidity ratio of 3.2. As a result of the experiments, it was determined that increasing acidity ratio increased the metal recovery. The highest metallization ratio was obtained at the experiment conducted with 100% Fe stoichiometry as 79.25%

metallization ratio. It was also the highest metallization ratio during the all experiments.

For the last experimental set was conducted to understand the effect of acidic flux amount on the metalization ratios of antimony by using different amounts of flux materials. Flux amount was used from 10% to 30%. As a result of the experiments, it was determined that, increasing the acidic flux amount keeps stabile the metal recovery at proper level. The highest metallization ratio was measured as 78.32% with 25% weight amount of flux materials.

However, it is possible to collect the lost antimony amount (apart from the slight amount solved in the matte phase) in the form of antimony oxide in a dust collector of such a furnace system.





1. GİRİŞ

Antimon tarih öncesi çağlardan beri bilinen ve günümüzde de madenden üretimine yönelik iyileştirmelerin devam ettiği, endüstride birçok önemli kullanım alanına sahip önemli bir metaldir [1].

İsmi yalnız bulunmaz anlamına gelen Latince “anti-monos” sözcüğünden türeyen antimona doğada nabit halde rastlanmamaktadır. Antimon mineralleri, arsenik ve bizmut mineralleri ile benzerlikleri nedeniyle genellikle bu elementlerle beraber bulunmaktadır [2].

Doğada en sık rastlanan mineral olan stibnit (Sb_2S_3) ortorombik yapıya sahiptir. Karakteristik olarak siyah iğnemsî kristal yapısına sahiptir. Eski çağlarda siyah pigment olarak makyaj malzemesi olarak kullanılmıştır. Diğer mineraller ise antimon oksit ihtiva etmektedirler [2, 3].

Stibnit 546 °C’de ergir bu sebeple yanında bulunan yabancı maddelerden basit bir ergitme ile ayrılabilir. 550 °C civarına gerçekleştirilen ergitme işlemi ile de stibnit zenginleştirilebilmektedir ancak en çok tercih edilen yöntem köpük flotasyonudur. Zenginleştirilmiş stibnit metalik antimon veya antimon oksit eldesinde kullanılmaktadır. Stibnitten metalik antimonun üretilmesi için gazlaştırma ve indirgeme yöntemi, elektrolit yöntemi ve Niederschlag Prosesi (çökeltme) gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [1].

Türkiye antimon açısından hiç de azımsanmayacak bir rezerve sahiptir. Bu çalışma dahilinde yerli Ödemiş-Emirli stibnit konsantrelerinden Niederschlag Prosesi ile antimon eldesi üzerine çalışılmıştır.

Niederschlag yöntemi ile stibnit doğrudan metalik demir ile reverber fırını, yüksek fırın ya da özel fırınlarda indirgenmektedir. Isıtma sırasında antimon sülfür ayrışır ve kükürt demirle birleşerek mat oluşturmakta ve metalik haldeki antimon potanın en alt kısmında birikmektedir [1].

Bu çalışmada redükthan olarak Fe, fluks malzemesi olarak ise SiO₂, soda ve boraks kullanılmıştır. Farklı oranlarda redükthan içeren şarj karışımları hazırlanarak, antimon üretimi amacı ile elektrik dirençli fırında ergitme deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda redükleyici madde oranı ve pota refrakteri asitlik derecesi oranlarının metalik antimon üretim verimine olan etkileri incelenmiştir.



2. ANTİMON

Antimon periyodik tablonun VA grubunda yer alır. Atom numarası 51, atomik ağırlığı 121,75 g/mol, öz kütlesi 6,697 g/cm³'tür. Doğada 121 ve 123 kütle numaralarına sahip iki adet izotopu bulunmaktadır. Parlak gri bir renge sahip bu metaloid +3 ve +5 değerliklere sahiptir [1].

Ortalama bir sertliğe sahip olan antimon, Mohs Skalası'nda 3 ile değerlendirilmektedir. Isıl ve elektriksel iletkenliği nispeten düşüktür. Kırılgan ve pulvarize edilmeye yatkın özellikler sergiler. Saf antimon yavaşça katılaştırıldığında granüler yapıya sahip olmaktadır. Antimon rombohedral kristal yapısına sahiptir. Arseniğe benzer biçimde; sarı, siyah ve gri ya da metalik antimon olmak üzere üç allotropu vardır [1].

Antimona doğada nabit halde rastlanmamaktadır. Antimon mineralleri, arsenik ve bizmut mineralleri ile benzerlikleri nedeniyle genellikle bu elementlerle beraber bulunmaktadır [2].

2.1 Antimonun Tarihçesi

Antimon Yunancada yalnız bulunmaz anlamına gelen "anti-monos" sözcüğünden gelmektedir. Kimyasal sembolü Sb, latince stibium'dan gelmektedir. Stibium antik çağlarda antimon sülfür için kullanılmıştır. Antimon kelimesi tarihte ilk olarak milattan sonra 1078 yılında vefat eden Afrika Konstantini, "De Gradibus Simplicibus" adlı kitabında kullanmıştır ancak kendisini element olarak nitelememiştir [3].

Elementel olarak tasnif edilmese de antimon ve bileşikleri antik çağlardan beri kullanılmaktadır. Paris Louvre müzesindeki 5000 yıllık antimon vazo bunun en önemli kanıtlarındandır ayrıca milattan önce 16. yy 'da kalma mısır papirüslerinde antimon sülfattan bahsedildiği görülmektedir [3].

Doğada stibnit (Sb_2S_3) minerali olarak bulunan formu siyah pigment olarak makyaj malzemesi şeklinde kullanılmıştır. Ayrıca kurşun antimonat sarı pigment olarak milattan önce 7. y.y.'da Chaldean Medeniyeti tarafından kullanılmıştır [3].

Antimon aynı zamanda altına olan benzerliği ile simyacıların da dikkatini çekmiş ve kral suyu içinde çözülmediği gözlemlenmiştir.

Yakın tarihe bakıldığında ise kütleli üretim yöntemlerinin 20. y.y.'ın başlangıcına denk geldiği görülmektedir. 1905 Japon-Rus savaşlarına kadar antimonun kullanımı oldukça kısıtlı bir düzeydedir. Bu tarihten itibaren metalik kurşunun sertliğini artırma amacı ile alaşım elementi olarak kullanılmıştır. 1920'lerin sonuna doğru otomobil endüstrisindeki gelişmelere paralel olarak kurşun-asit akülerin ana bileşenlerinden biri olarak yararlanılmaya başlanan antimon, güncel olarak Sb_2O_3 halinde polimer endüstrisinde önemli bir alev geciktirici bileşen olarak kullanılmaktadır.

2.2 Antimonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Antimona ait başlıca fiziksel, ısıl ve elektriksel özellikler Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'te listelenmiştir.

Çizelge 2.1 : Metalik antimonun fiziksel özellikleri [2, 4].

Yoğunluk (20°C)	6,68 g/cm ³
Yoğunluk (630,5°C)	6,55 g/cm ³
Ergime Noktası	630,5 °C
Füzyon Sıcaklığı	10,49 kJ/mol
Kaynama Noktası (101,3 kPa)	1325 °C
Çekme Dayanımı	10,8 N/mm ²
Elastisite Modülü	566 N/mm ²
Yüzey Gerilimi (432 °C, katı)	317,2 mN/m
Yüzey Gerilimi (630 °C, sıvı)	349 mN/m
Yüzey Gerilimi (1200 °C, sıvı)	255 mN/m

Katı haldeki antimonun yüzey gerilimi sıcaklıkla beraber doğrusal olarak düşüş göstermektedir. Ergime noktasındaki eğim $-0,07 \text{ mN/m}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür [2].

Çizelge 2.2 : Metalik antimonun ısıl özellikleri [2, 4].

Molar Isı kapasitesi (630.5°C'de)	
Katı	30.446 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Sıvı	31.401 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Lineer Genleşme Katsayısı (0-100°C arası)	10.8x10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Isıl İletkenlik (0°C'de)	18.51 W m ⁻¹ K ⁻¹
Isıl İletkenlik (100°C'de)	16.58 W m ⁻¹ K ⁻¹

Antimonun ısıl iletkenliği bakıra oranla 1/20 civarındadır. Isıl iletkenlik değeri antimonun tane büyüklüğüne ve kristal yönlenmesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [2].

Çizelge 2.3 : Metalik antimonun elektriksel özellikleri [2, 4].

Elektrik Direnci	30.0x10 ⁻⁶ Ω cm
Molekül Yatkınlığı (20°C'de)	-99.0x10 ⁻⁶

Polikristalin haldeki antimon diamagnetiktir. Zayıf mıknatıslı malzemeler sınıfında gösterilir [2].

Saf antimon atmosferik koşullarda oda sıcaklığında her hangi bir değişime uğramamaktadır. Aynı zamanda nemli hava veya saf suyla teması halinde kararma göstermemektedir. Antimonun atmosfer şartlarında akkor haline getirilmesi durumunda ergimiş metal yanar. 750 °C ve üzerinde buharı oksidasyona uğrayan sıvı antimon, antimon trioksite dönüşür ve hidrojen çıkışı meydana gelir. Antimon, kurşun-antimon alaşımlarından buharlaştırma yardımı ile ayrılabilir [2].

Antimon hidrojen varlığında yükseltgenemezken, akkor halinde ve nitrojen varlığında gri dumanlar çıkararak amorf antimon halinde kondanse olabilmektedir [2].

Antimon katı ya da sıvı formda da olsa azot içinde çözünmez. Ancak; flor, klor, brom ve iyot oda sıcaklığında bile antimon ile etkileşime girerek üç değerlikli halojenür bileşikleri meydana getirmektedir [2].

Ergimiş antimon; fosfor, arsenik, selenyum ve tellür ile etkileşime girerken, bor, karbon ve silikonla her hangi bir etkileşim göstermemektedir. %13 kurşun içerikli ötektik yapının ergime derecesi 246°C olarak hesaplanmıştır [2].

Antimon konsantre edilmiş hidroflorik asit, zayıf hidroklorik asit ve zayıf nitrik asite karşı direnç göstermektedir. Ancak nitrik - tartarik asit karışımları ve kral suyunda çözünmektedir. Fosforik asit ve birkaç organik asit de metali çözmeye elverişli asitlerdendir. Özellikle asetik asit çok iyi bir çözücüdür. Oda sıcaklığında zayıf ya da konsantre sülfirik asitle etkileşim yaşanmazken, 90-95°C'de konsantre sülfirik asitle etkileşim sonucu sülfür dioksit çıkışı meydana gelmektedir [2].

Saf antimon amonyum çözeltileri, alkali metal hidroksitleri ve ergimiş sodyum karbonata karşı direnç göstermektedir. Akkor haline getirilmesi durumunda, ergimiş sodyum veya potasyum hidroksitle reaksiyona girerek antimonit oluşumu ve hidrojen gazı çıkışı meydana getirir [2].

Antimon elektrokimyasal seride hidrojen ve bizmut arasında yer almaktadır. [4].

2.3 Antimon Maden Yatakları ve Mineralleri

Doğada sülfürlü ve oksitli olmak üzere 100'ün üzerinde antimon minerali vardır. Bu minerallerde ekonomik açıdan önem arz eden stibnit oluşumudur. Başlıca antimon mineralleri Çizelge 2.4'te verilmektedir [5].

Dünya üzerindeki ortalama antimon rezervi $(2-5) \times 10^{-5}$ olarak hesaplanmıştır. Antimon damarları çoğunlukla volkanik hareketliliğe sahip bölgelerde ve volkanik kayalıklar içerisinde bulunmaktadır. Çoğunlukla da karbon-kömür içerikli antik formasyonlar halinde bulunmaktadır. Antimon katmanları nadiren tortul veya epijenik kökenlidir [2].

Doğada en sık rastlanan mineral olan stibnit ortorombik yapıya sahiptir. Karakteristik olarak siyah iğnemsî kristal yapısına sahiptir. Diğer mineraller ise antimon oksit ihtiva etmektedirler [2].

Stibnit (Sb_2S_3) doğal bir trisülfür olup %71,4 Sb içermektedir ve doğada en çok rastlanan antimon minerali olma özelliğine sahiptir. Atmosferik koşullarda kermesit, senarmonit, stibikonit ve valentinit gibi değişik oksitlere dönüşmüş halde bulunmaktadır [5].

Çizelge 2.4 : Başlıca antimon mineralleri.

Mineral	Formül
Sülfürler	
Stibnit	Sb_2S_3
Kermesit	$2Sb_2S_3.Sb_2O_3$
Gudmuntit	$FeSbS$
Ulmannit	$NiSbS$
Wolkfakhit	$Ni(As,Sb)S$
Oksitler	
Senarmonit	Sb_2O_3 (izometrik)
Valentinit	Sb_2O_3 (ortorombik)
Servantit	Sb_2O_4
Stibikonit	$H_2Sb_2O_5$
Stibiotantalit	$SbTaO_4$
Stibiokolumbit	$SbCbO_4$
Silikatlar	
Parwelit	$Mn_2Sb_{12}[(O,As,S)O_4]$
Kateprit	$Mn_{14}Sb_2(Al,Fe)_4[O_2(SiO_4)]$
Yeotmanit	$(Mn,Zn)_{16}Sb_2[O_{15}(SiO_4)_4]$
Sülfotuzlar	
Kalkostibit	$CuSbS_2$
Pirarjirit	Ag_3SbS_3
Samsonit	$Ag_4MnSb_2S_6$
Diaphorit	$Pb_2Ag_3Sb_3S_8$
Micrjirit	$AgSb_2S_3$

Sülfürlü bir mineral olan ve kimyasal bakımdan antimon (III) sülfür olarak nitelenen stibnitin özgül ağırlığı $4,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Stibnit adı antimon metalinin Latincesi olan stibiurridan kaynaklanmaktadır. Oluşumu hidrotermal olan mineralin en büyük rezervleri Japonya, Romanya, eski Yugoslavya ülkelerinde, Çek Cumhuriyeti ve Slovakya ile ABD'de bulunmaktadır [6].

Servantit (Sb_2O_4), sarı, kırmızımtırak veya beyaz renkli inci parlaklığında olup genellikle antimonit ile bileşik olarak bulunmaktadır. Valentinit (Sb_2O_3 , ortorombik), beyaz renklidir ve stibnitin oksitlenme ürünü olarak ortaya çıkmaktadır. Kermesit ($2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$), kiraz rengi, metalik parlaklık gösteren mineraldir. Antimonit ile birlikte bulunmaktadır.

Livingstonit ($HgS_2Sb_2S_3$), kurşuni gri, metalik parlaklık gösteren stibnite benzer bir mineraldir. Tetraedrit ($4Cu_2SSb_2S_3$), çelik grisi renginde metalik parlaklık gösteren bakırlı bir antimon mineralidir. Doğada çok yaygın bulunmaktadır. Tetraedrit ve livingstonit minarelleri sınırlı miktarlarda ve dağınık cevher yatakları biçiminde ABD ve Meksika'da bulunmaktadır [6].

Antimon mineralleri, arsenik ve bizmut mineralleri ile benzerlikleri nedeniyle genellikle bu elementlerle beraber bulunmaktadır. Oldukça geniş yataklara sahip olan Çin, dünya antimon rezervinin yaklaşık olarak yarısına sahiptir. Birbirine benzer karakter gösteren Meksika ve Yugoslavya antimon yataklarında cevherleşme iki farklı kayacın kontağı sonucunda oluşmuştur. Ortalama tenör %7-14 Sb_2S_3 arasında değişiklik gösterir. İnce yayılım alanına sahip olan Bolivya yatakları %11 antimon tenörüne kadar erişebilmektedir. Kompleks antimon yataklarının en önemli örnekleri ABD'nin Idaho, Nevada ve Montana bölgelerinde bulunmaktadır [7].

Çizelge 2.5'te dünya antimon rezervinin ülkelere göre dağılımı verilmektedir. Antimonun 25 ülkede direkt cevherden üretimi yapılmakta veya yan ürün olarak diğer cevherlerden elde edilmektedir.

Çizelge 2.5 : Dünya antimon rezervinin ülkelere göre dağılımı.

Kuzey Amerika		Avrupa		Asya	
A.B.D.	90,000.	Çek Cumh.	50,000.	Malezya	130,000.
Kanada	70,000.	İtalya	50,000.	Çin	2,400,000.
Meksika	200,000.	S.S.C.B.	300,000.	Tayland	300,000.
		Yugoslavya	100,000.	Türkiye	100,000.
Güney Amerika		Afrika		Avustralya	
Bolivya	340,000.	G.Afr.Cumh.	260,000.	Avustralya	100,000.
Peru	70,000.	Fas	70,000.	Toplam	4 580 000

2.4 Dünyada ve Türkiye’de Antimon Maden Yatakları

1987 yılından beri Çin antimon cevher ve konsantre üretiminde lider konumunda yer almaktadır. Küresel pazarın %60-70 kadarı Çin tekelinde bulunmaktadır. Diğer üretimde söz sahibi ülkeler ise sırası ile Bolivya (%7,1), Eski Sovyet Ülkeleri (%6,8) ve Güney Afrika (%4,1) olarak sıralanmaktadır [2].

Dünyadaki en büyük antimon madeni Güney Afrika Transvaal bölgesinde bulunan Murchinson yayılım alanında bulunmaktadır. Murchinson alanı pek çok farklı mineral ihtiva etmektedir. Bunlar; antimon, altın, civa, bakır, çinko, tungsten, titaniferrik magnetit ve zümrüt olarak sıralanabilir. Bunlardan sadece antimon, altın ve zümrütün çıkarımı yapılmaktadır. Antimon maden içerisinde stibnit olarak bulunmakta ve 60 m derinlikten çıkarılmaktadır [2].

Güney Afrika’da bulunan büyük yatakların aksine Bolivya’da küçük ölçekli madenler işletilmektedir. En büyüğü olan Chilcobija (850.000 t) ve diğer Caracota (120.000 t), San Luis (35.000 t) madenleri Empresa Unificada tarafından işletilmektedir. Bolivya’da antimon madenciliği yerin 50 m altında gerçekleştirilmektedir. Türkiye 400 t ile ekonomik olarak değerlendirilebilecek küçük madenler listesinde kendine yer bulmaktadır.

Çizelge 2.6’da dünya antimon maden üretimindeki ülkeleri listelemektedir. Madenden toplam üretim 1993-2001 yılları arası artarken 2001-2003 arası bir düşüşe geçildiği gözlenmektedir [2].

Çizelge 2.6 : Dünya madenden antimon üretiminin ülkelere göre dağılımı [2].

	1993	1995	1997	1999	2001	2003
Fas	168	170	160	250		
Güney Afrika	4485	5537	5000	5278	4927	5310
Zimbabve	62	37	5			
Bolivya	5556	6426	8700	2790	2264	2300
Kanada	673	684	673	357	243	143
Guatemala	90	665	880			
Meksika	1494	1783	1909	126		
ABD	266	262	356	450		

Çizelge 2.6 : (Devamı) Dünya madenden antimon üretiminin ülkelere göre dağılımı [2].

Çin	60000	69395	95000	89600	140000	70000
Tayland	620	230	60	59	40	40
Türkiye	111	416	400	180	370	350
Avustralya	1700	900	1900	1679	1380	1300
Rusya	7120	6000	6000	4000	4500	
Kırgızistan	2500	1500	1200			
Tacikistan	1200	1000	1200	1800	2500	1800
Total Dünya	86445	95395	123443	107000	157000	81600

Ülkemizde mevcut en önemli antimon yatakları Kuzey-batı Anadolu, Tokat-Turhal ve Niğde-Gümüşler bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Günümüzdeki duruma bakıldığında rezerv açısından en büyük yataklarımız Kütahya-Simav-Dağardı, İzmir-Ödemiş-Emirli, Tokat-Turhal, Balıkesir-İvrindi ve Kütahya-Gediz’de bulunmaktadır.

Tokat-Turhal yatakları, Özdemir Antimon Madenleri A.Ş. tarafından işletilmektedir. Şirketin, Turhal bölgesinde 7 adet, İzmir bölgesinde 1 adet ve Kütahya bölgesinde 1 adet antimon sahası bulunmaktadır. Tesis, tüvenan antimonun çıkarıldığı yeraltı madeni, antimon konsantresinin üretildiği mineral proses fabrikası ve antimon trioksit ve metal (regülüs) üretimin yapıldığı antimon izabe (arıtma) tesisi olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Tesiste minimum % 69 Sb içerikli antimon konsantre, minimum %82 Sb içerikli antimon trioksit (ATO) ve minimum %99,65 Sb içerikli antimon metali (regülüs) üretilmektedir. [8].

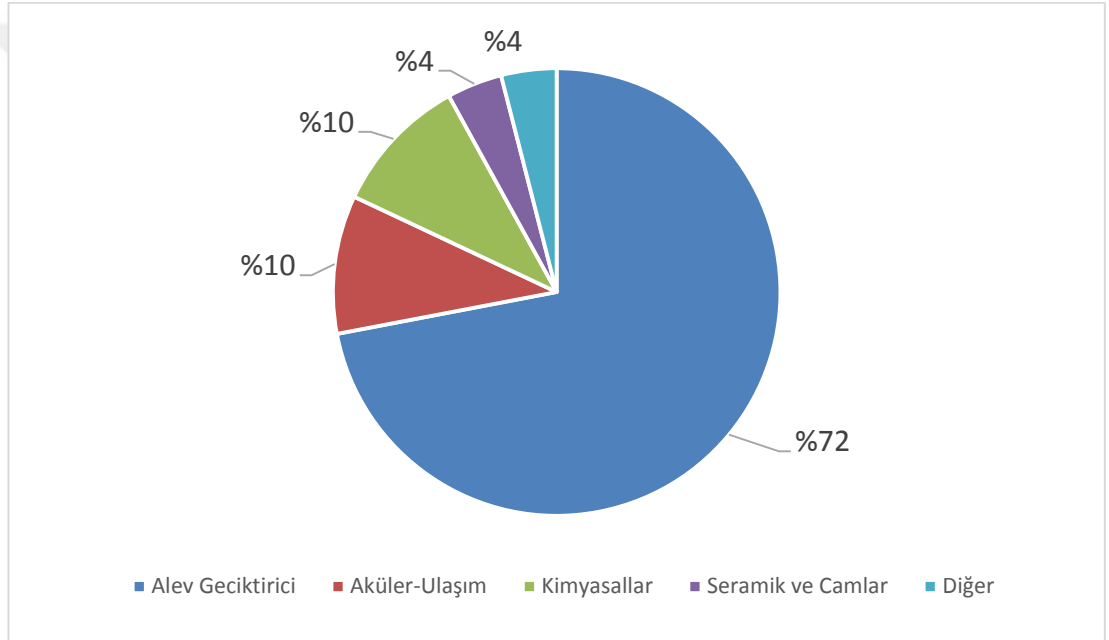
Eti Holding’e ait İzmir Halıköy Antimon İşletmesi, 2007 yılında Cengiz Holding bünyesinde yer alan Eti Bakır A.Ş.’ye devir olmuştur. Tesis, İzmir’in güneydoğusunda yer almaktadır. Yeraltı işletmesi Ödemiş ilçesi Emirli köyünde, cevher zenginleştirme tesisi (flotasyon) ise Beydağ ilçesi Halıköy sınırları içindedir. Eti Bakır Halıköy Antimon Tesisinde konsantratör tesisi ve laboratuvar yer almaktadır. Yeraltı işletmesinde yılda yaklaşık 23.400 ton (65 ton/gün*360 gün) antimon madeni üretilmektedir. Flotasyon tesislerinde ise ayda 90 ton %69 Sb tenörlü antimuan konsantresi üretilmektedir [9].

Kütahya Göynük sahası İngiltere menşeli Tristar Resources (Üçyıldız Madencilik) firması bünyesindedir. Sahada sondaj çalışmaları yapılmış olup test çalışmaları devam etmektedir [10].

Kütahya-Gediz yatakları ise Mutlu Madencilik ve birkaç orta ölçekli madencilik firması tarafından işletilmektedir [11].

2.5 Antimonun Kullanım Alanları

Antimon metali genellikle alaşımlarda kurşun veya daha başka metaller ile kullanılmaktadır. Antimon bileşiklerinin çok geniş bir endüstriyel kullanım alanı mevcuttur ve Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1 : Antimonun kullanım alanları.

Alev Geciktirici: Sb_2O_3 metalik Sb'nin oksitlenmesi ile elde edilmektedir. Bu oksit; plastikler, boyalar, tekstil ve kauçukta alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Ticari kalite ürünlerin Sb_2O_3 içeriği %99,2 - 99,5 aralığındadır ve değişik oranlarda As, Fe, ve Pb gibi empüriteler içermektedir. Ayrıca antimon peroksit (Sb_2O_5) ve sodyum antimonat da $[NaSb(OH)_6]$ alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [12].

Cam Sektörü: Camları renksizleştirme ve rafine etmede antimon bileşikleri, özellikle sodyum antimonat $[NaSb(OH)_6]$ halinde kullanılmaktadır. Bu hem optik, hem de CRT camları için kullanılan bir bileşimdir [12].

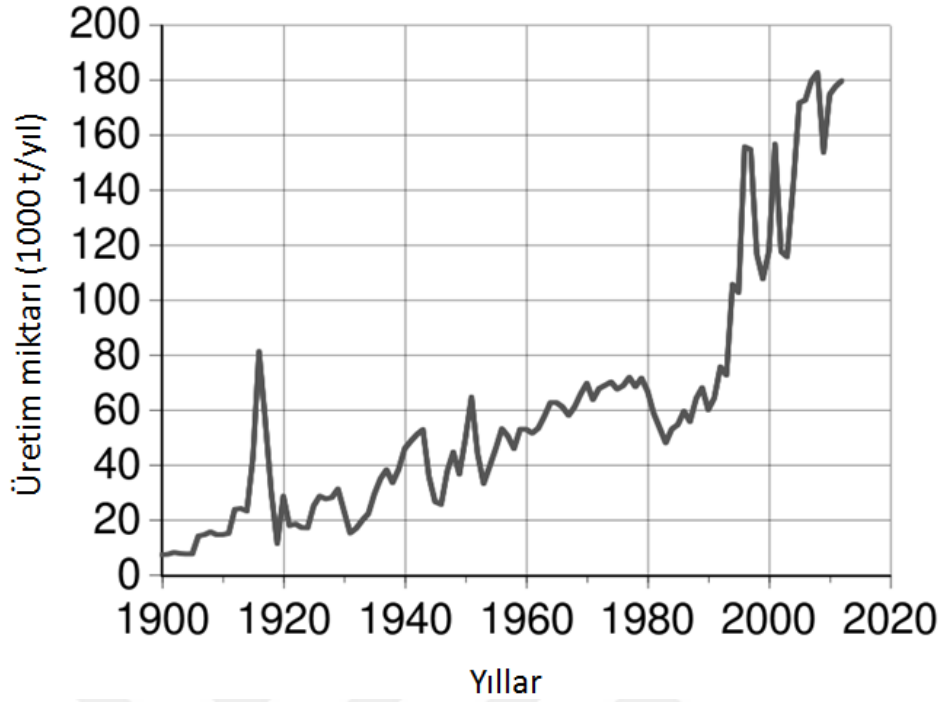
Kurşun-Asit Aküler: Sb-Pb alaşımlarının geleneksel kurşun-asit akülerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu sebeple kullanılmış aküler en önemli ikincil antimon kaynağıdır. Geri kazanım; dikey fırında redüksiyon ve reverber fırınında rafinasyonla gerçekleştirilmektedir. Pb-asit akülerin geniş bir kullanım alanına sahip olmaları, ikincil Sb üretiminin, birincil Sb üretiminde daha fazla olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca alaşımları korozyona dirençli pompa ve borularda, tank (reaktör) kaplamada ve lehim gibi alanlarda kullanılmaktadır [12].

Diğer Kullanım Alanları: Antimon bileşikleri boya sanayinde pigment olarak da kullanılmaktadır (Sb_2O_3 : Beyaz, Sb_2S_3 : Siyah, Sb_2S_5 : Sarı, Turuncu). Kamuflaj boyaları infrared radyasyonu yansıttığı için Sb_2S_3 içermektedir. Sb_2S_3 aynı zamanda, araç frenlerinde, Sb_2S_5 kırmızı kauçuk üretiminde vulkanizasyon için de kullanılmaktadır. Ayrıca Sb içeren bileşikler; patlayıcılarda, işaret fişeklerinde ve zırhlarda da kullanılmaktadır [12].

2.6 Antimon Hakkında Ekonomik Veriler

Antimon fiyatları 2014'ün ilk üçeyreğinde geçmiş yıllar oranla daha durağan bir seyir izlemiştir. İlk çeyrekte 453,59 g (1 pound) başına 4,35 \$ olan fiyat üçüncü çeyrekte 4.31\$ civarına gerilemiştir. 2014 yılının ilk dokuz ayı içerisindeki ortalama fiyat bir yıl öncesinin aynı döneminden %7 oranında daha düşüktür. Şekil 2.2'de antimon üretimine ait öngörülerini de içermekte olan üretim verileri grafiği paylaşılmaktadır [13].

2014 yılı içerisinde de Çin antimon üretimindeki liderliğini korumuştur. Ancak antimon mineralini stratejik mineraller başlığı altına alarak madenden üretimi kontrol altına alma yoluna gitmiştir. Arazi ve tabii kaynaklar bakanlığı 2009 yılından sonra ilk kez antimonun madenden üretimini 2014 yılı için durdurulması kararı almıştır. Önceki üç yıl boyunca yaşanan fiyat düşüşü sebebi ile bu durdurma kararında etkisi olup olmadığı da ayrıca dünya piyasasında merak konusu haline gelmiştir. Çin'deki birçok üretici firma bunun fiyatlara yönelik bir strateji olduğunu savunurken bakanlık yeni havza keşiflerine ve madencilğe yönelik bütün adımları 2014 yılı boyunca reddetmiştir. Madencilik kısıtlaması ve izabe kapasitesinin artırılmasının bir sonucu olarak Çin'de konsantre ithalatı 2009 yılından bu güne belirgin bir artış göstermiştir. Çin'in 2013 yılında 59.400 olan ihracat kotası 2014 yılında da aynı kalmıştır [13].



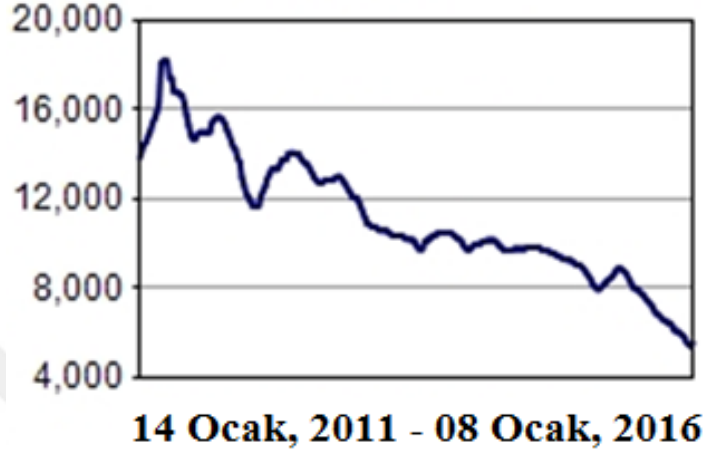
Şekil 2.2 : Antimon metaline ait üretim verileri.

Bunun dışında Ermenistan, Avustralya, Burma, Kanada, Çin, Gürcistan, İtalya, Laos, Rusya, Güney Afrika ve Türkiye’de yeni antimon madencilik projeleri devam ettirilmekte ve yenileri geliştirilmektedir. Yapılan çalışmaların üretim anlamında net sonuçlar vermesinin 2016 sonunu bulması beklenmektedir. Çizelge 2.7’de dünya antimon üretimi ve rezervlerine ait 2013-2014 yılı verileri paylaşılmıştır [12,14]

Çizelge 2. 7: Dünya antimon üretimi ve rezervleri (ton).

Ülkeler	Madenden üretim		Rezerv
	2013	2014	
ABD	-	-	-
Bolivya	5000	5000	310000
Burma	9000	9000	-
Çin	120000	125000	950000
Rusya	7000	7000	350000
Güney Afrika	3100	3100	27000
Tacikistan	4700	4700	50000
Diğer Ülkeler	5200	5200	150000
Toplam	154000	160000	1800000

Antimon trioksit kullanıcılarının farklı ve daha ekonomik malzeme arayışları sonucunda global antimon tüketiminde bir azalma meydana gelmiştir. Birincil antimon üretimini tetikleyen en büyük tüketim sanayisi olan alev geciktirici endüstrisi 2011 yılındaki fiyat artışında da büyük rol oynamıştır (Şekil 2.3) [13].



Şekil 2.3 : Antimon fiyatının yıllara göre değişimi [15].

2.7 Antimon Üretim Yöntemleri

Antimon üretim prosesleri cevherin bileşimine (sülfür, oksit veya kompleks cevher) ve cevherin antimon içeriğine göre değişiklik göstermektedir. İçerikçe zengin olmayan cevherler ve değerli madenlerle birleşik olanların öncelikle flotasyona tabi tutulmaları gerekmektedir [16].

Antimon içeriği % 1,5 – 25 aralığında olan sülfür içerikli cevherler ve köpüklü flotasyondan elde edilen konsantreler kavurma işlemine tabii tutularak oksit üretilmektedir [16].

% 25-45 antimon içeriğine sahip cevherler ergitme fırınlarında eritilerek ham metal üretilmektedir [16].

% 45-60 antimon içeren cevherler eritilerek ayrıştırılmaktadır (liquation). Antimon sülfür eritilmesi için indirgeyici atmosferde ısıtılmaktadır. Yüksek oranda sülfürlü cevherlerde eritme işlemi yerine çöktürme işlemi de uygulanabilmektedir [16].

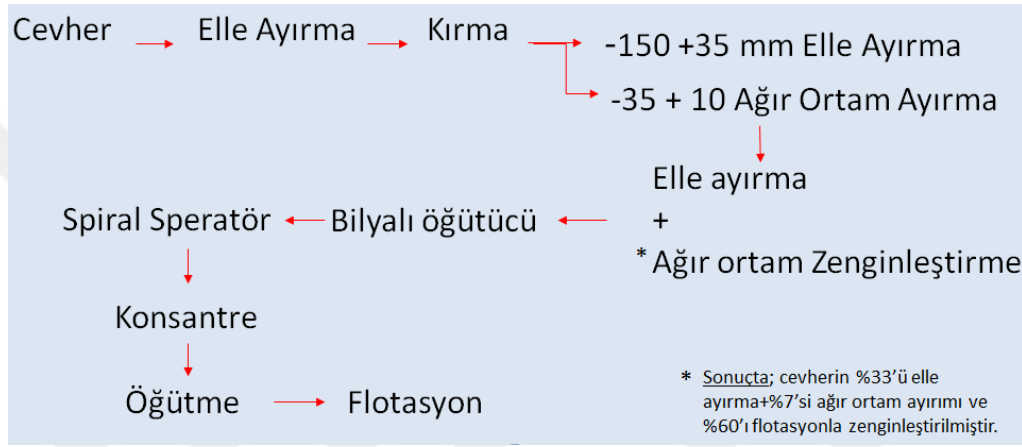
% 30 antimon içeriğine sahip oksitli cevherler ergitme fırınlarında (blast furnace) ham metale indirgenmektedir. % 50 antimon içeriğindeki zengin cevherler ise

yansmalı fırınlarda (reverberatory furnace) ticari tenörlü metale indirgenmektedir [16].

Sülfürlü ve oksit içeren kompleks cevherler genellikle ergitme fırınlarda eritilmektedir [16].

2.7.1 Cevher hazırlama

Geleneksel olarak antimon cevherinin zenginleştirilmesi, madenciliği sonrasında yapılmaktadır. Modern cevher hazırlama teknikleri stibnit cevheri özelinde geliştirilmiştir.



Şekil 2.4 : Antimon cevher hazırlama akım şeması [17].

Stibnit sertliği düşük bir mineraldir. Kırma ve öğütme gibi mekanik etkiler sonucunda boyutlarının aşırı küçültülmesi sonucu fiziksel yöntemlerle zenginleştirme işlemini gerçekleştirmek imkânsız hale gelebilmektedir. Bu nedenle uygulanacak kırma ve öğütme işlemlerinin stibniti şlam aşamasına götürebilecek etkinlikte olmaması için, aşırı öğütmeden kaçınmak gerekmektedir. Bir başka deyişle antimon cevherlerinin zenginleştirilmesinde optimal koşullarda öğütme, zenginleştirme işleminin temel gerekliliklerindedir [17].

Cevher içeriğinde yaklaşık % 0,5 oranında altın içerikli arsen ihtiva eden ve tenörü % 5 ila % 20 arasında olan stibnit cevherleri potasyum hidroksit veya sodyum silikatla alkali hale gelmiş pulplarda flotasyon uygulanmaktadır. Flotasyon ajanı olarak genellikle sodyum ksantant kullanılmakta olup yüksek kalitede ayırımı sağlamak adına, arsen türevleri için sentetik bir köpürtücü olan Flotol kullanılırken, antimonun ayırımı için disersiyal difotofosforik asit kullanılmaktadır [1].

2.7.2 Üretim metalurjisi

Antimonun elde edildiği başlıca mineral stibnittir (Sb_2S_3). Stibnit kolay ergiyen bir mineraldir ($546\text{ }^\circ\text{C}$) ve bu sebeple yanında bulunan yabancı maddelerden basit bir ergitme ile ayrılabilir. Ergitme işlemi $550\text{ }^\circ\text{C}$ civarına gerçekleştirilmekte ve stibnit zenginleştirilmektedir. Bu zenginleştirilmiş stibnit antimon eldesinde kullanılmaktadır. Stibnitten metalik antimonun üretilmesi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [1].

2.7.2.1 Gazlaştırma ve indirgeme yöntemi

Stibnit $350 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ civarında hava akımında total oksitleyici bir biçimde (2.1) numaralı reaksiyona uygun biçimde kavrulmaktadır [1].



Oluşan antimon (III) oksit süblimleştiğinden, fırın çıkışına bağlı yoğunlaştırma odalarında tutularak toplanmaktadır. Toplanan antimon (III) oksit kömürle karıştırılarak reverber fırınlarda metalik hale indirgenmektedir [1].



İşlem 10 - 12 saat arası sürer ve bu sırada oksitin % 25 kadarı süblimleşmektedir. Süblimleşen oksit toplanarak yeniden indirgenme devresine beslenilmektedir [1].

2.7.2.2 Elektrolit yöntemi

Antimonit (Sb_2O_3) sıcak sodyum sülfür çözeltisinde çözülür. Elde edilen sodyum tiyoantimonat çözeltisi alaşımsız çelikten yapılmış anot ve katotlar kullanılarak elektroliz edilmektedir. Bu yöntem, stibnitte bulunan gümüş ve bakır gibi elementlerin kazanımı için de uygulanmaktadır [6].

2.7.2.3 Çökeltme niederschlag yöntemi

Bu yöntemle stibnit doğrudan, kömür ve metalik demirle; reverber fırını, yüksek fırın ya da özel fırınlarda indirgenmektedir. Isıtma sırasında antimon sülfür ayrışır ve kükürt demirle birleşerek mat oluşturmakta ve metalik haldeki antimon potanın en alt kısmında birikmektedir. İşlem için genellikle hurda demir kullanılmaktadır [18].

Niederschlag Prosesi tezin konusunu oluşturduğundan prosesle ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 3'te verilmiştir.

2.7.3 Metalik antimonun saflaştırılması

İndirgeme yoluyla elde edilen antimon, genellikle demir, kükürt, arsenik ve çoğu kez bakır içermektedir. Genel olarak elektrolitik saflaştırma uygulanmaz. Bunun yerine, ham antimon, küçük reverber tipi fırınlarda ergitme yoluyla saflaştırılmaktadır [1, 2].

Yıldızlama, ergimiş antimon özel bir bileşimi olan bir dışık (volcanic ash) altında yavaşça soğutulursa yüzeydeki metal kristalleşerek, ticari adı “yıldız” olan, eğrelti otuna benzer bir görünüm alır (Şekil 2.5). Endüstrideki talep, arıtılmış metalin bu görünüme sahip olması yönündedir ve bu nedenle yıldızlama günümüzde standart bir işlem olarak uygulanmaktadır. “Yıldız” bir saflık ölçütü olarak kabul edilmişse de düşük nitelikli bir metalle de elde edilmektedir. Yıldızlamada kullanılan dışık stibnit, antimon oksit ve sodyum veya potasyum karbonat karışımıdır [6].



Şekil 2. 5: Yıldızlama işlemi sonucu metalik antimon yüzeyi.

% 92-95 Sb, % 5-7 Fe yanında yaklaşık %8 S içeren metalik bir faz ile % 2-4 Sb içeren bir mat fazı elde edilmektedir. Metal kayıpları yüksek ve % 4-6 civarındadır. İşlem potalarında, küçük reverber tipi fırınlarda veya özel fırınlarda gerçekleştirilebilmektedir [18].



3. NIEDERSCHLAG PROSESİ

Bu yöntemle stibnit doğrudan, kömür ve metalik demirle; reverber fırını, yüksek fırın ya da özel fırınlarda indirgenmektedir. Isıtma sırasında antimon sülfür ayrışır ve kükürt demirle birleşerek mat oluşturmakta ve metalik haldeki antimon potanın en alt kısmında birikmektedir. İşlem için genellikle hurda demir kullanılmaktadır [1, 18].

Bu işlemin temelinde [1, 18];



Genel reaksiyonuna uygun metalotermik redüksiyon yatmaktadır. En önemli örnek Sb üretim metalürjisinden verilebilir [1, 18].

Çok yüksek tenörlü (% 50'nin üzerinde Sb) veya saf stibnit (Sb_2S_3) demirle reaksiyona sokulduğunda [1, 18];



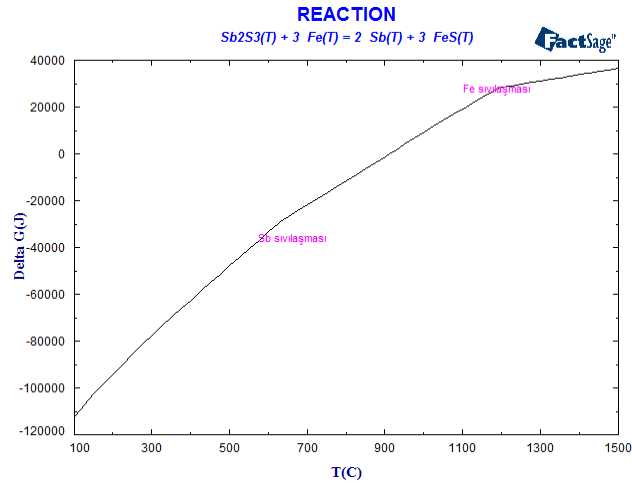
Eşitliği gereği metalik antimon elde edilebilmektedir. Bu reaksiyon 1100 °C üzerinde sıcaklıklarda yeterli hızla gerçekleşmektedir. Buharlaşma yoluyla metal kayıplarını önlemek amacıyla soda veya glauber tuzu ilave edilerek çalışır. Sistemde FeS-Na₂S esaslı sıvı bir mat fazı ve bunun altında metalik Sb oluşur [1,18].



4. TERMODİNAMİK İNCELEMELER

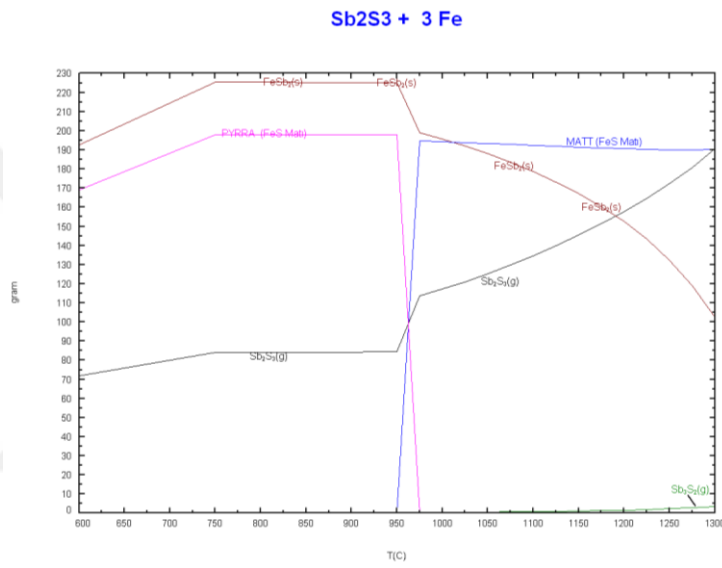
Deneysel çalışmalar öncesinde gerekli deney düzeneğinin hazırlanması ve optimum koşulları belirlemek adına FactSage 6.3 bilgisayar programı ile termokimyasal simülasyon çalışmaları yapılmıştır. FactSage birçok prosesin simülasyonun gerçekleştirebilen Windows™ tabanlı bir termokimyasal bilgisayar yazılımıdır. FactSage programının veritabanlarında birçok bileşiğin, alaşımın, ergimiş sistemlerin ve sulu çözeltilerin termodinamik dataları mevcuttur. Sahip olduğu veritabanı sayesinde basınç-sıcaklık, kimyasal reaksiyon, Eh-pH diyagramlarının yanı sıra alaşım ve oksitlerin faz diyagramlarının oluşturulmasında kullanılabilen ve elde edilen sonuçları tablo veya grafiklere aktarabilmektedir. FactSage, metalurji malzeme mühendisliği, kimya mühendisliği, inorganik kimya, çevre ve jeoloji mühendisliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

İlk olarak hammadde ve redükthanın hangi koşullarda kimyasal reaksiyon verebileceğini saptamak adına REACTION modülü kullanılarak Şekil 4.1 elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere Sb 600°C civarında sıvı faza geçerken Antimonu redüklemesi beklenen demir bu sıcaklıktan çok sonra 1200°C civarında sıvı faza geçmiştir.

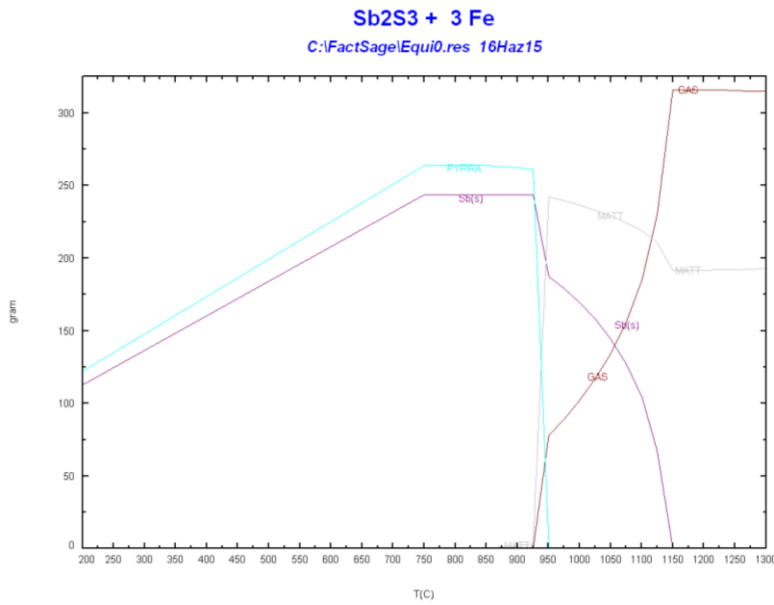


Şekil 4.1 : Antimon ve demire ait gibbs serbest enerji-sıcaklık grafiği ($\Delta G-T$).

Literatürde mevcut sıcaklık değerlerinde çalışılması durumunda şarj malzemeleri arasında ne gibi ürünler oluşacağını tahmin edebilmek adına yapılan çalışmalarda antimonun kükürt ile beraber buharlaşma eğilimi gösterdiği ve redüktan olarak eklenen demir ile kompleks bir yapı meydana getirerek bünyeye karıştığı gözlenmiştir ve bu durum Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te grafik olarak verilmiştir. 930°C sıcaklığı aşıldığında kompleks fazdaki FeS mat fazına dönüşmektedir ancak bu dönüşümle beraber antimon gaz fazına geçmekte ve sistemde kayıp yaşanmaktadır. Aynı şekilde oluşan mat fazı da 1150°C seviyesinden sonra gaz fazına geçmeye başlamaktadır.

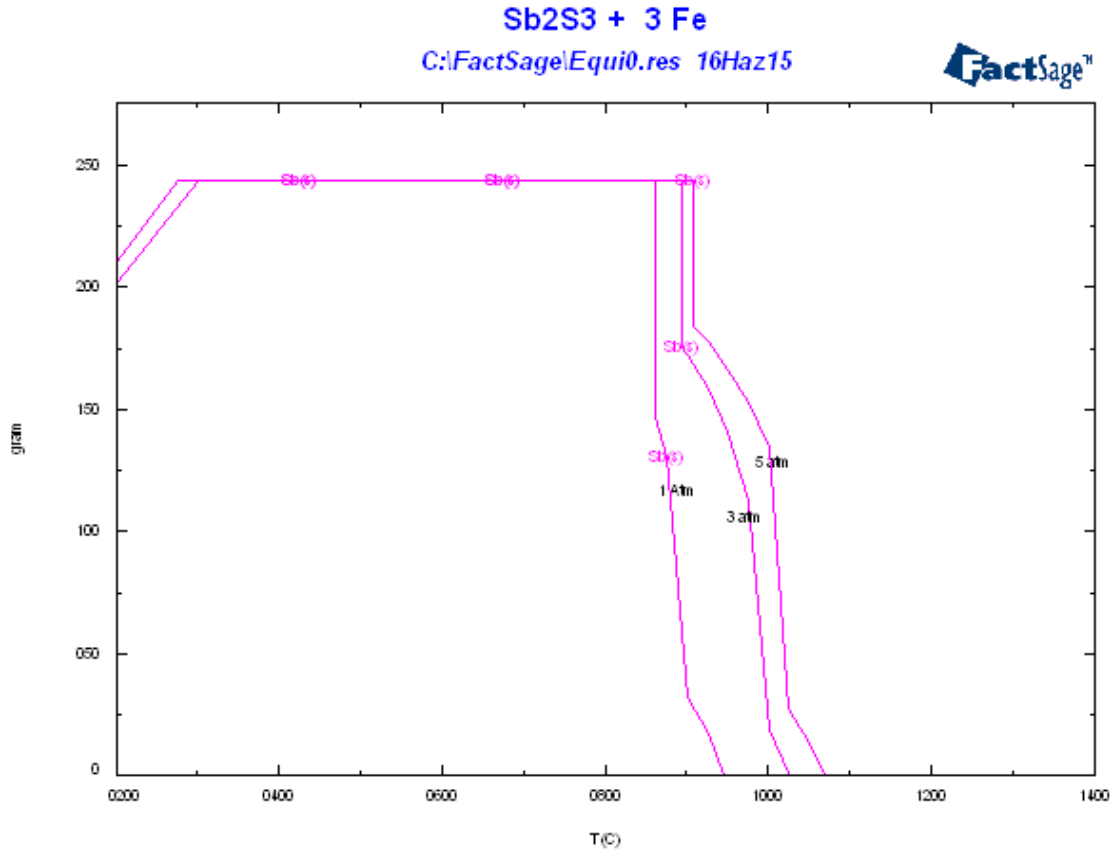


Şekil 4.2 : Niederschlag prosesine ait sıcaklık-oluşum grafiği.



Şekil 4.3 : Niederschlag prosesine ait sıcaklık-oluşum grafiği.

Gaz fazına geçerek sistemde kayba uğrayan antimonun basınçla ilişkisini gözlemek adına yapılan FactSage çalışmasında basınç artışının antimonun yüksek sıcaklık sonucunda gaz fazına geçip sistemden kaybolması konusundaki dayanımına olumlu yönde katkı sağladığı görülmüştür (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : Niederschlag prosesine ait basınç-sıcaklık-oluşum grafiği.



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar değişen Fe stokiyometrisinin, kullanılan potalara ait refrakter asitlik derecelerinin ve asidik curuflaştırıcı miktarındaki değişimin Sb kazanım verimini ortaya koymak amacı ile tasarlanmıştır.

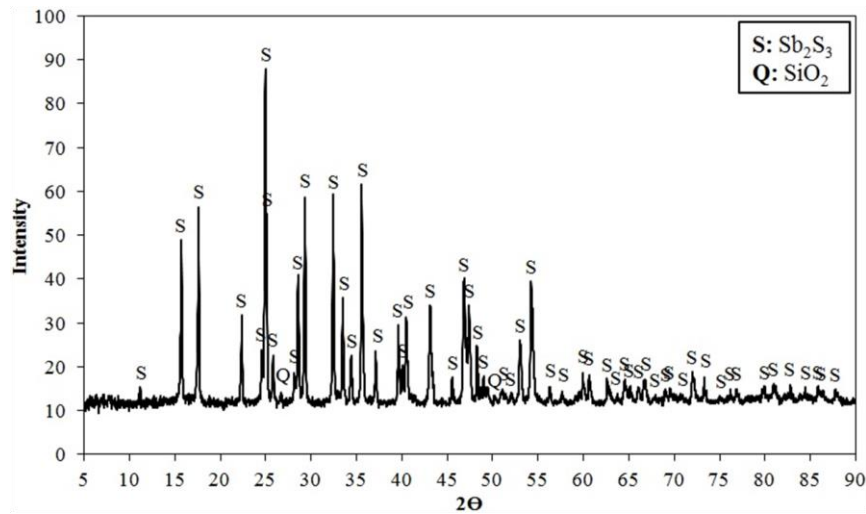
5.1 Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Teçhizatlar

5.1.1 Hammaddeler

Niederschlag Prosesi ile antimon üretimi amacıyla yapılan deneylerde hammadde olarak ETİ Bakır'ın Halıköy tesislerinde köpük flotasyonu ile konsantre edilen ve kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'te verilen Emirli yöresi stibnit konsantresi kullanılmıştır. Kullanılan hammaddeye ait XRD incelemesi ise Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Stibnit konsantresinin kimyasal analiz değerleri.

Sb	As	Pb	Fe	SiO ₂	S	Al	Sn
68,67	0,08	0,14	1,08	0,14	27,11	0,08	0,12



Şekil 5.1 : Stibnit konsantresinin XRD paterni.

Deneysel çalışmaların optimal şartlarda gerçekleşmesi ve daha kontrolü çalışmalar yapılabilmesi adına çalışmalara başlamadan önce konsantrenin elek analizi ve nem analizi yapılmış ve ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. Elek analizi sonuçları Çizelge 5.2’de elek analizi sonuçlarından yola çıkarak elde edilen konsantrenin ortalama tane boyutu ise Çizelge 5.3’te verilmiştir. Konsantre ortalama tane boyutu 60,76 µm olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5. 2: Stibnit konsantresine ait elek analizi sonucu.

Elek Aralığı	Miktar, %	∑ Elek Altı, %
+500	0,42	100
-500 +355	0,17	99,58
-355 +212	0,31	99,41
-212 +90	16,49	99,1
-90 +53	21,65	82,61
-53	60,69	60,69
Toplam	100	

Çizelge 5. 3: Stibnit konsantresinin ortalama tane boyutunun hesaplanması.

Elek Aralığı	Ortalama Tane Boyutu (X), µm	Miktar (M), %	X·M
+500	625	0,42	262,5
-500 +355	427,5	0,17	72,675
-355 +212	283,5	0,31	87,855
-212 +90	151	16,49	2489,99
-90 +53	71,5	21,65	1547,975
-53	26,5	60,96	1615,44
Toplam		100	6076,465

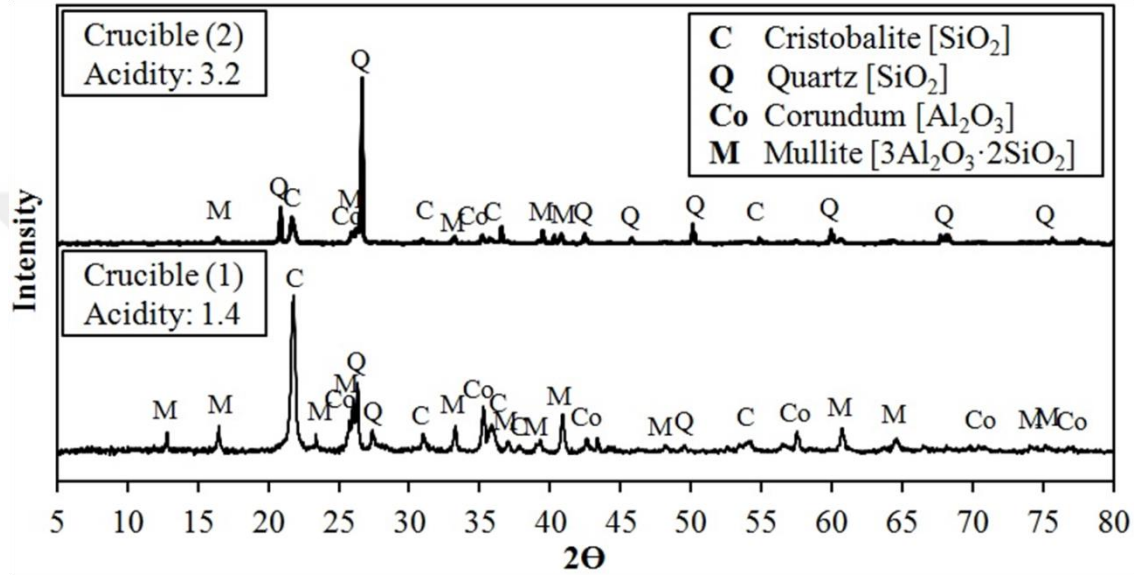
$$OTB = \frac{\sum X \cdot M}{\sum M}$$

$$OTB = 6076,465/100$$

$$OTB = 60,76 \mu m$$

Yapılan nem analizi sonucunda konsantrede % 4,94 oranında nem olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda kullanılacak konsantrenin fırına şarj edilmeden önce kurutulmasına karar verilmiştir.

Deney süresince kullanılacak olan iki farklı tip ve asitlik değerindeki potaların kimyasal içeriklerini saptamak adına her iki potaya da XRD ve takip eden Rietveld analizleri yapılmıştır (Şekil 5.2). Potaların asitlik dereceleri içeriğinde bulunan silisli bileşikler diğer metal oksit bileşiklerine oranlanarak 1,4 ve 3,2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan potaların XRD paternleri.

5.1.2 Cihazlar ve Teçhizatlar

Kullanılan potalardan 1,4 asitli derecesine sahip olan potalar, 40 mm cidar kalınlığına, 48 mm iç çapa ve 142 mm yüksekliğe sahiptir. 3,2 asitlik derecesine sahip olan potalar ise 23 mm cidar kalınlığına, 42 mm iç çapa ve 52 mm yüksekliğe sahiptir.

Üretilen metal, mat ve curuf ile şarjın kimyasal analizleri Perkin Elmer marka Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AAS sisteminin temel çalışma prensibi ışın kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz halindeki atomlar sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesidir. Absorblanan elektromanyetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır.

ASS'de analiz aşamalarının ilki okunacak elementin elementel hale getirilmesidir. Ardından numune buharlaştırılarak kaynaktan gelen ışın demetine maruz

birakılmakta ve ışınma şiddetindeki absorpsiyondan kaynaklı azalmalar hesaplanarak çözelti içerisindeki elementlerin konsantrasyonları hesaplanmaktadır.

XRD analizleri Rigaku, CuK α cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazın anot malzemesi bakır olup 30 kV – 15 mA güçte çalışmaktadır. X-ışınlarının kullanıldığı analizlerde tarama açısı 20°-90° olarak seçilmiş olup 5° adım aralıklarında değerler alınarak 5°/dakika hızlarda analizler tamamlanmıştır.

Analiz için numuneler 12 x 6 mm ölçülerde ve 2 mm derinliği olan kasetlere yerleştirilmiş olup kasetler 15 devir/dakika hızla devir yapabilen bölmeye koyularak çekimler yapılmıştır. Elde edilen analiz verileri X'pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD ile ICSD veritabanları kullanılarak işlenmiştir.

5.2 Deneylerin Yapılışı

Niederschlag Prosesi ile metalik antimon üretilmesi amacı ile yapılan deneylerde antimon kaynağı olarak Ödemiş Emirli yöresinden çıkarılan yerli antimon konsantresi kullanılmıştır. Kullanılan konsantre nem içeriğini uzaklaştırmak için deneysel çalışmalar öncesinde kurutulmuştur.

Deneylerde curuf yapıcı olarak teknik kalitede SiO₂, boraks ve sodyum karbonat karışımı kullanılmıştır. Daha önceden belirlenen ağırlıkça % konsantre/curuf oranı çerçevesinde toz konsantre ve curuflaştırıcılar dört ondalıklı hassas terazide tartılıp karıştırılmıştır.

Deneylerde elektrik dirençli düşey fırın kullanılmış ve fırın deney öncesinde 1100 °C'ye ısıtılarak istenen sıcaklığa ulaşıp ulaşılmadığı infrared sıcaklık ölçer ile kontrol edilmiştir.

Kullanılan potalar şarj yüklemesi yapılmadan önce ileriki hesaplamalarda kullanılmak adına tartılıp, ağırlıkları not edilmiştir.

Redüktan olarak kullanılan demir esaslı çiviler literatüre uygun olacak şekilde molar oranlar çerçevesinde tartılıp deneyin yapılacağı potaya yerleştirilmiştir.

Çivilerin ardından konsantre ve curuflaştırıcılardan oluşan şarj potaya nakledilmiştir. Şarj karışımının fırına nakledilmesinden 60 dakika sonra pota fırından çıkarılıp, şarj soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan pota ağırlık değişiminin kontrolünü sağlamak amacı ile tartılıp ikincil pota ağırlıkları not edilmiştir. Ağırlıkların ölçümünün

ardından kırma işlemi bir çekiç yardımı ile gerçekleştirilip camsı cüruf fazının ve metal fazının hem potadan hem de birbirlerinden ayrılmaları sağlanmıştır.

Ayrımı sağlanan fazlar tartılıp karakterizasyon işlemleri için her bir faz halkalı öğütücü kullanılarak öğütülmüştür.

Elde edilen sonuçlar ışığında metalizasyon hesapları yapıp kullanılan pota cinsinin ve flaks malzemelerinin metalizasyona etkisi incelenmiştir.

Niederschlag prosesi ile Ödemiş-Emirli stibnit konsantrelerinden antimon üretimi amacı ile yapılan deneylerin birinci setinde redükleyici demir ilavasındaki değişimin 1,4 refrakter asitlik derecesindeki potalarda antimon kazanım verimine olan etkileri incelenmiştir.

Redükleyici oranının ağırlıkça % 75 ila % 200 değerleri arasında değiştirilmesine karar verilmiştir.

Birinci deney seti dahilinde; 1,4 refrakter asitlik derecesine sahip potalar, yerli stibnit konsantresi, konsantreye oranlar ağırlıkça %10,5 SiO₂, %20,1 soda, %10,5 boraks oranlarında curuf yapıcılar ve redükthan olarak demir esaslı çiviler kullanılmıştır.

Ödemiş Emirli yöresinden kazanılan stibnit konsantresinden antimon üretimi amacı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ikinci basamağında deneyler dahilinde kullanılan 3,2 refrakter asitlik derecesine sahip potaların antimon kazanımına olan etkisi araştırılmıştır.

Deneylerin kontrollü ilerlemesi açısından ikinci deney seti birinci ile paralel yürütülmüş yalnızca kullanılan pota cinsi değiştirilerek 3,2 asitlik derecesine sahip potalar ile prosese devam edilmiştir.

İkinci deney setinde de birinci deneylere paralel olarak redükthan oranı stokiyometrik miktarın %75'i ile %200'ü değerleri arasında değiştirilmiştir. Konsantreye oranla ağırlıkça %10,5 SiO₂, %20,1 soda, %10,5 boraks oranlarında curuf yapıcılar ve redükthan olarak demir esaslı çiviler kullanılmıştır.

Üçüncü deney setinde ise elde edilen en iyi Sb verimine sahip ikinci set %100 Fe stokiyometrisi altında gerçekleştirilen deney baz alınarak curuflaştırıcı miktarında değişikliğe gidilmiştir. Curuf yapısında asitlik derecesini değiştiren borax ve SiO₂ miktarları konsantreye oranla %10, %15, %20, %25 ve %30 olacak şekilde soda

miktarı diğer deney setlerindeki ile aynı olacak şekilde bir set d#zenlenmiştir. Red#ktan olarak diğer setlerde de olduğu gibi Fe esaslı #iviler kullanılmıştır.

Deneylerin t#m# elektrikli diren# fırınında 1100 °C’de bir saatlik s#re ile ger#ekleştirilmiştir. Bir saatlik deney s#resinin ardından pota soğumaya bırakılmış ve soğuduktan sonra mekanik kuvvet uygulanarak oluşan fazların potadan ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan curuf ve metal fazları halkalı ođ#t#c#de ođ#t#lm#ř ve ardından karakterizasyon amacı ile XRD ve yaş kimyasal analizleri ger#ekleştirilmiştir.



6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

6.1 Refrakter Asitlik Derecesi (1,4) Olan Redükten Stokiyometrisinin Antimon Kazanımına Olan Etkisinin Araştırılmasına Yönelik Deneysel Çalışmaların Sonuçları ve İrdelenmesi

Deneysel çalışmaların birinci kısmında ön deneyler gerçekleştirilerek uygun deneysel şartlar hakkında bir öngörü oluşturularak bir deney seti tasarlanmıştır. Tasarlanan deney setinde aşağıda belirtilen (6.1) numaralı eşitliğe sadık kalınmıştır.



Deneysel çalışmaların bu kısmında, redükten Fe stokiyometrisinin Sb kazanım verimlerine olan etkisi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar stokiyometrik oranın ağırlıkça %75'inden ağırlıkça %200'üne kadar değişen oranlarda redükleyici (Fe) ilavesi ile (6.1) numaralı eşitliğe uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık, curuflaştırıcı oranı ve deney süresi sabit tutulmuş olup sabit deneysel parametreler Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1 : Deneysel çalışmaların Fe stokiyometrisinin araştırıldığı birinci deney setine ait sabit deneysel parametreler.

Curuflaştırıcı / Sb_2S_3 Konsantresi, %	Boraks: 10,5 - Soda: 20,1 - SiO_2 : 10,5
Sıcaklık, °C	1100
Süre	60 dk.
Atmosfer	Açık

Deneysel çalışmaların sonucunda potalar mekanik kuvvet uygulanarak açılmış ve metalik bir faz ve siyah-koyu gri renkte camsı bir curuf fazı elde edilmiştir. Reaksiyona giren reaktanların ve elde edilen ürünlerin miktarları Çizelge 6.2'de verilmektedir.

Söz konusu çizelgeden artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen metal ve cüruf fazlarının miktarının arttığı ve gazlaşma yolu ile kaybın da azaldığı görülmektedir.

Çizelge 6.2 : Birinci set dahilindeki deneysel çalışmalarda reaktanların ve ürünlerin ağırlıkları.

Fe Sto., %	Reaktanlar, g	Ürünler, g	Gazlaşan, %	Metal, g	Curuf, g
75	84,24	66,00	21,65	30,5	35,5
100	89,83	64,32	28,40	36,32	28,00
125	95,41	77,00	19,30	38,83	38,17
150	100,99	88,99	11,88	50,07	38,92
175	106,57	91,00	14,61	49,4	41,6
200	112,16	98,00	12,62	56,11	41,89

Deney setinde elde edilen metalik fazın kimyasal içeriğinin artan Fe stokiyometrisi ile değişimi Çizelge 6.3 ve Şekil 6.1’de verilmektedir. Metalik faz Sb, Fe ve S’den oluşmaktadır.

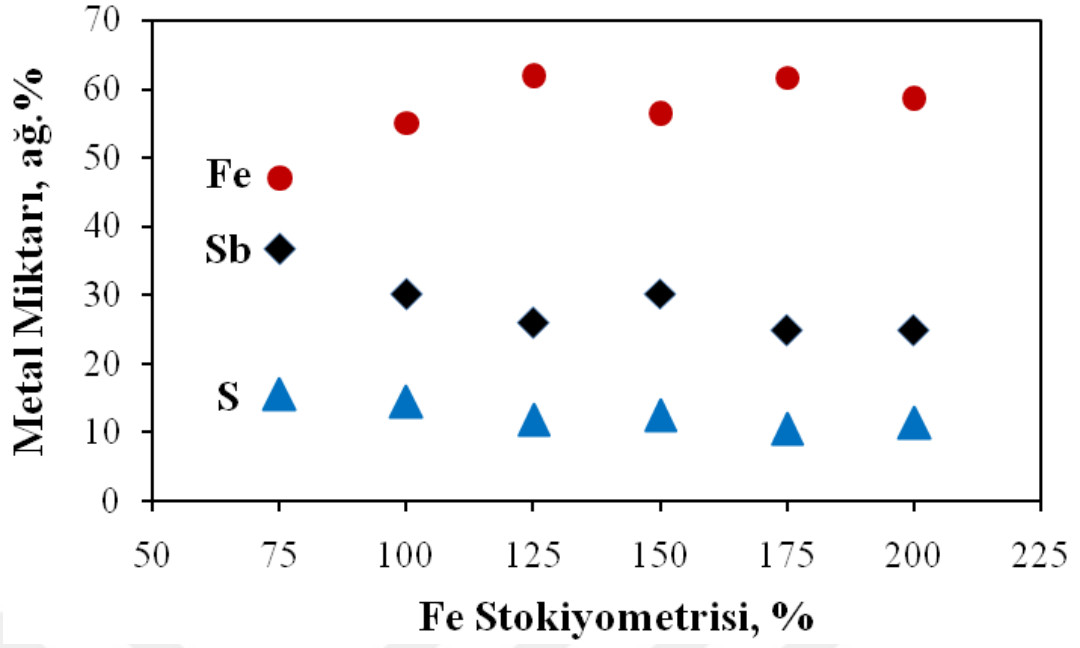
Artan Fe stokiyometrisi ile metalik fazdaki Sb ve S konsantrasyonlarının azaldığı buna karşılık Fe konsantrasyonunun ise arttığı tespit edilmiştir. %75 Fe stokiyometrisi dahilinde Sb oranı %36,73 ile en yüksek mertebededir. En düşük Sb oranı olan %24,87 ise %175 Fe stokiyometrisinde elde edilmiştir. Artan Fe stokiyometrisi ile beraber metalik faz içerisindeki S oranında da bir miktar düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 6.3 : Birinci deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).

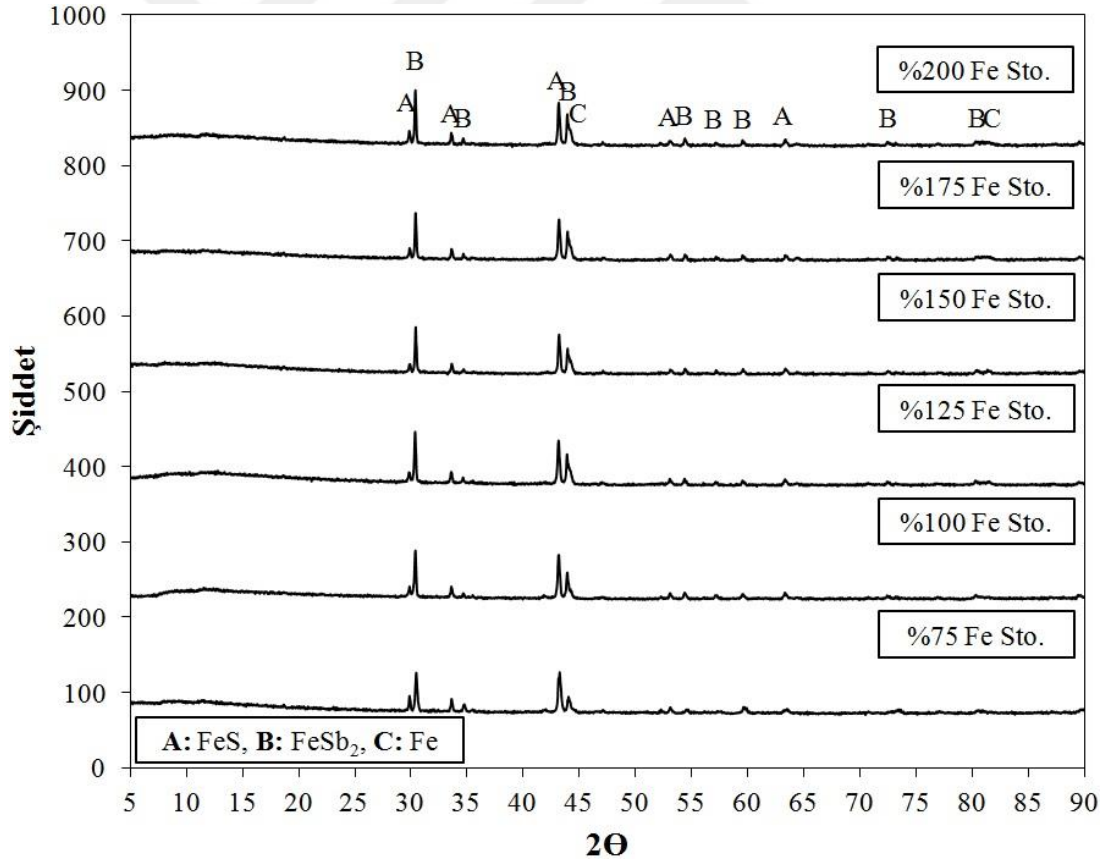
Fe Sto., %	Sb	Fe	S
75	36,73	47,09	15,51
100	30,11	55,07	14,41
125	25,96	62,01	11,85
150	30,24	56,53	12,42
175	24,87	61,59	10,47
200	24,94	58,65	11,31

Deneysel çalışmalarda elde edilen metalik kısımların XRD paternleri Şekil 6.2’de paylaşılmaktadır.

XRD paternlerinden metalik fazların FeS, FeSb₂ ve Fe’den oluştuğu ve Fe stokiyometrisi azaldıkça metalik ve Sb’den bağımsız halde bulunan Fe fazının zaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 6.1 : Birinci deney seti dahilinde meydana gelen metalik fazda bulunan Fe, Sb ve S'nin artan Fe stokiyometrisi ile değişimi.

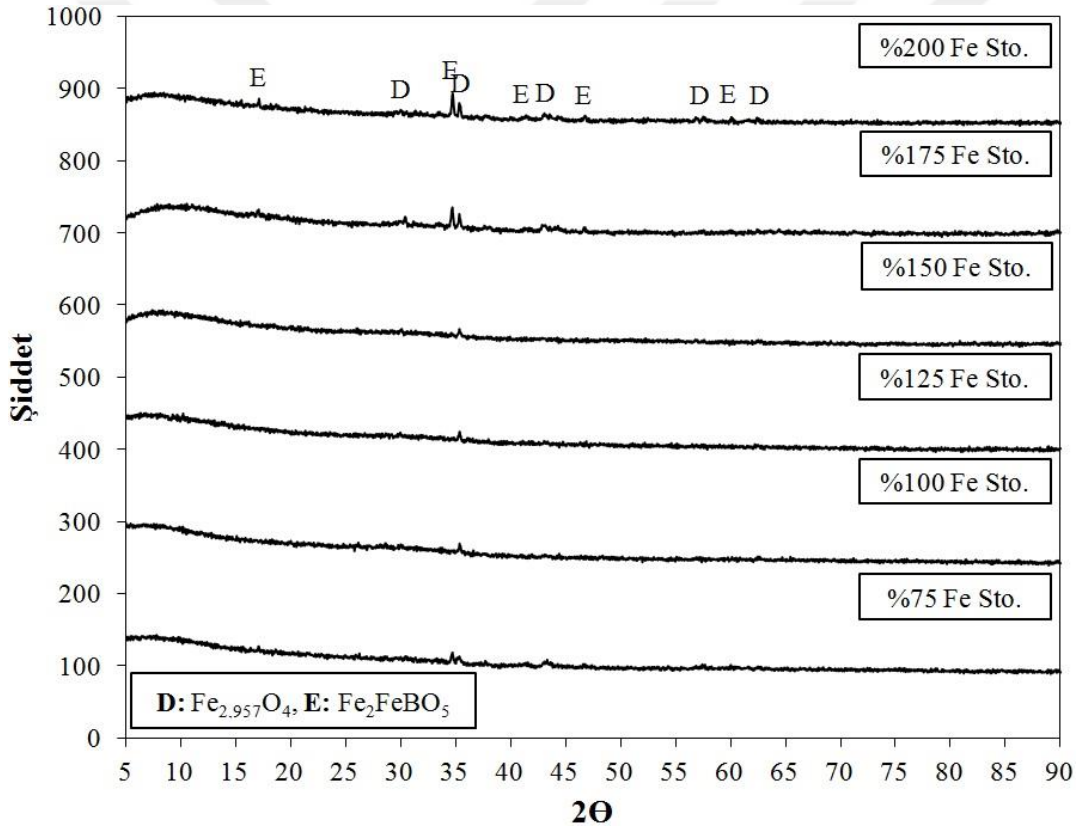


Şekil 6.2 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen metalik fazların XRD paternleri

Elde edilen cüruf fazının kimyasal içeriğinin değişimi çizelge 6.4'te ve XRD paternleri ise Şekil 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Birinci deney seti dahilinde elde edilen curuf fazının kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).

Fe Sto., %	Sb	Fe	S	Si
75	1,30	16,87	1,95	15,94
100	1,23	15,96	1,98	14,99
125	0,83	22,77	1,97	14,94
150	0,79	21,48	1,86	14,16
175	1,12	27,43	2,12	14,83
200	0,48	26,51	2,00	15,40

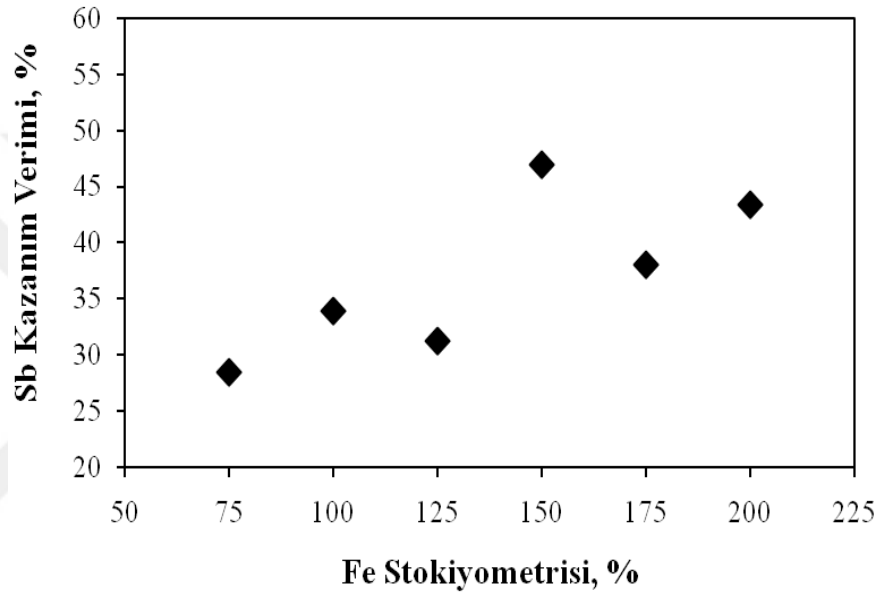


Şekil 6.3 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen curuf fazlarının XRD paternleri.

İlk deney setinin neticesinde, elde edilen metalik fazlarda metalik halde Sb'nin mevcudiyeti tespit edilmiştir. Metalik fazların kimyasal analiz ve ağırlıklarından yola çıkılarak (6.1) numaralı eşitlik üzerinden Sb kazanım verimleri de hesap edilmiş ve Çizelge 6.5 ve Şekil 6.4'te paylaşılmıştır.

Çizelge 6.5 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi

Fe Sto., %	Sb Verimi, %
75	28,46
100	33,89
125	31,24
150	46,92
175	38,07
200	43,36



Şekil 6.4 : Birinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.

Birinci deney setinin sonucunda elde edilen sonuçlarda en yüksek Sb kazanım verimi % 46,92 olarak tespit edilmiştir. Bu verim değerinin elde edildiği deneysel şartlar; % 150 redüktan (Fe) stokiyometrisi, 1100°C reaksiyon sıcaklığı, 60 dk. reaksiyon süresi ve toplamda konsantre ağırlığının % 40.1 curuflaştırıcı ilavesidir (curuflaştırıcı/Sb₂S₃ konsantresi). Kullanılan curuflaştırıcıların oranı % 10,5 boraks, % 20,1 soda, % 10.5 SiO₂ şeklindedir.

6.2 Refrakter Asitlik Derecesi (3.2) Olan Redüktan Stokiyometrisinin Antimon Kazanımına Etkisinin Araştırılmasına Yönelik Deneysel Çalışmaların Sonuçları ve İrdelenmesi

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında asitlik oranı 3,2 olan potalar kullanılarak potanın asitlik değerinin antimon kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. Deneysel

çalışmalarda ilk deney setine paralel kalınarak kontrollü deneyler sağlanmış ve redüktan oranı ilk deney setiyle birebir alınarak (6.1) numaralı eşitliğe uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Sabit deneysel parametreler Çizelge 6.6'da verilmektedir.

Çizelge 6.6 : Deneysel çalışmaların pota asit derecesindeki değişimin antimon kazanımına etkisinin araştırıldığı ikinci deney setine ait sabit deneysel parametreler.

Curuflaştırıcı / Sb₂S₃ Konsantresi, %	Boraks: 10,5 - Soda: 20,1 - SiO₂: 10,5
Sıcaklık, °C	1100
Süre	60 dk.
Atmosfer	Açık

Deneysel çalışmaların sonucunda birinci deney setine paralel olarak metalik bir faz ve siyah-koyu gri renkte camsı bir cüruf fazı elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda reaksiyona giren reaktanların ve elde edilen ürünlerin miktarları Çizelge 6.7'de verilmektedir. Söz konusu çizelgeden artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen metal ve cüruf fazlarının miktarlarının arttığı ve gazlaşma yolu ile kaybın da azaldığı görülmektedir.

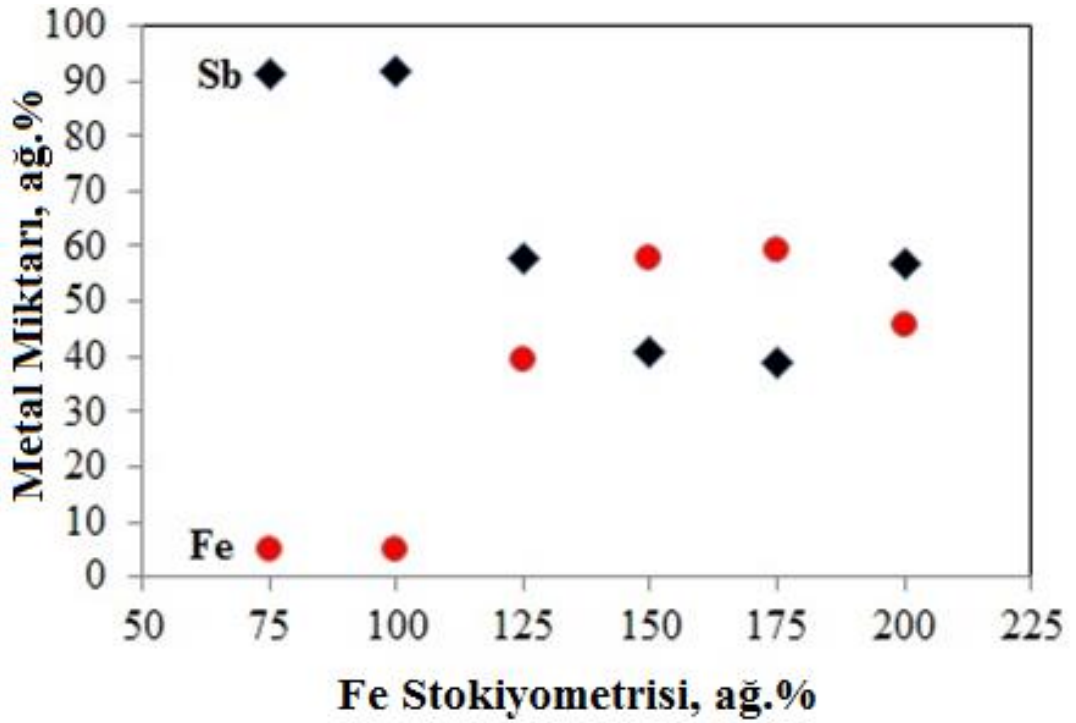
Çizelge 6.7 : İkinci set dahilindeki deneysel çalışmalarda reaktanların ve ürünlerin ağırlıkları.

Fe Sto., %	Reaktanlar, g	Ürünler, g	Gazlaşan, %	Metal, g	Curuf, g
75	84,24	-	-	-	-
100	89,83	79,78	11,19	27,84	51,94
125	95,41	85,74	10,14	39,11	46,62
150	100,99	88,58	12,29	46,00	42,57
175	106,58	98,33	7,74	56,97	41,35
200	112,16	104,19	7,11	47,70	56,48

İkinci deney setinde (3,2) asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metal fazının, artan Fe stokiyometrisi ile değişimi Çizelge 6.8'de ve Şekil 6.5'te verilmektedir. Metalik faz Sb, Fe ve S'den meydana gelmektedir. Artan Fe stokiyometrisi ile metalik fazdaki Sb oranının azaldığı buna rağmen S ve Fe konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.8 : İkinci deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).

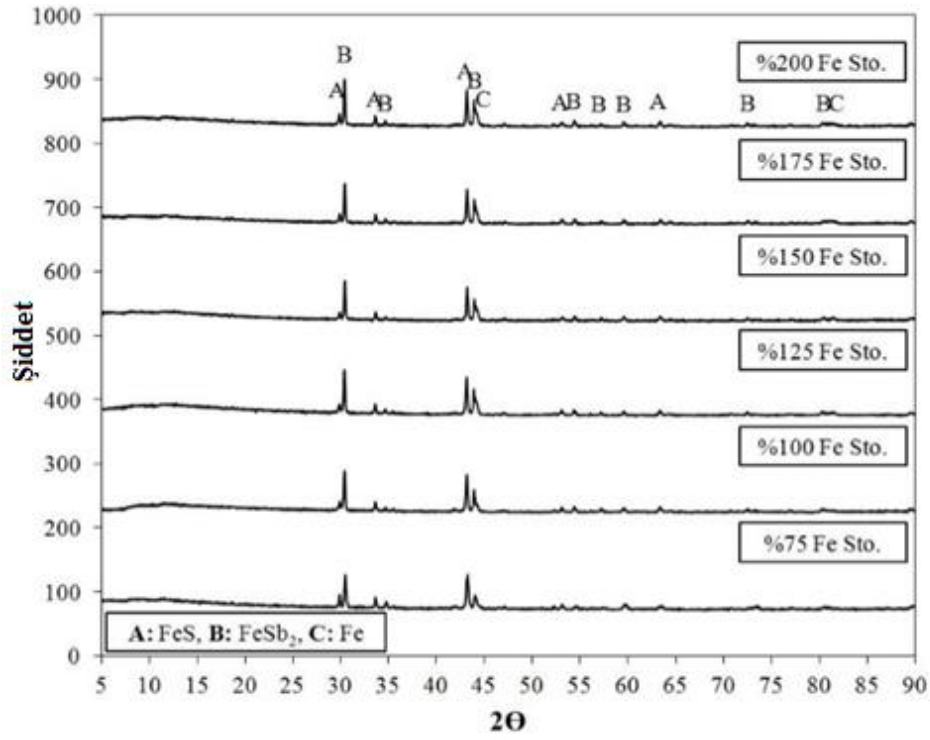
Fe Sto., %	Sb	Fe	S	Si
75	91.38	4.93	1.65	0,83
100	91.86	5.14	0.81	0,81
125	58.04	39.57	4.11	0,59
150	41.00	57.94	6.35	0,50
175	38.82	59.45	6.59	0,48
200	56.66	45.54	4,76	0,39



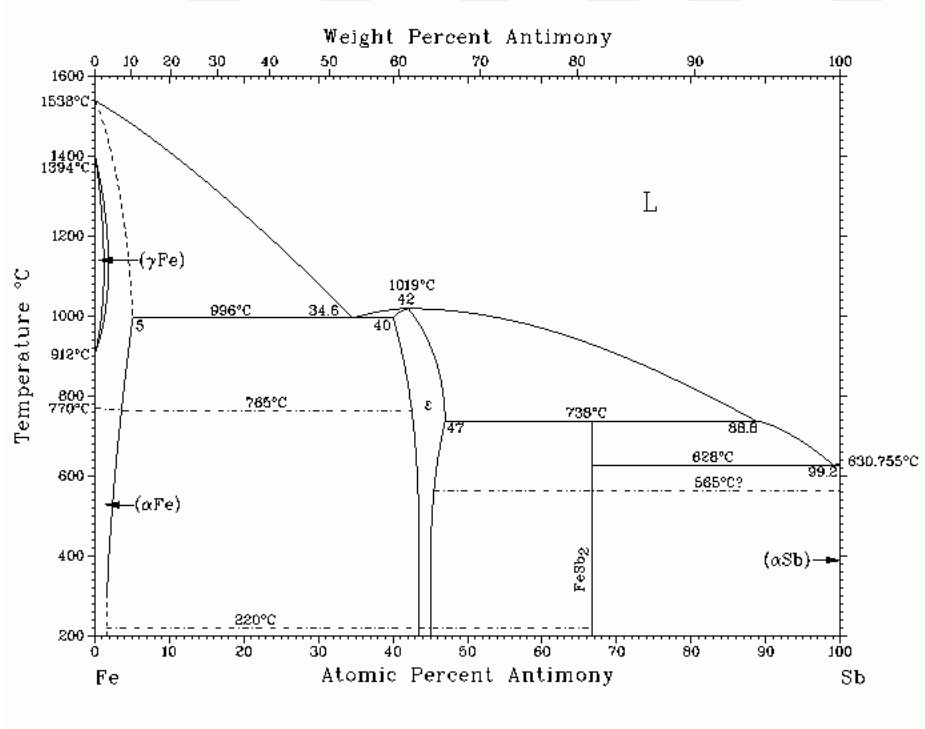
Şekil 6.5 : İkinci deney seti dahilinde meydana gelen metalik fazda bulunan Fe, Sb ve S'nin artan Fe stokiyometrisi ile değişimi.

İkinci deney seti sonucunda elde edilen metalik fazlara ait XRD paternleri Şekil 6.7'de verilmiştir. XRD paternlerinden de anlaşılacağı üzere metalik fazların ilk deney seti ile uyumlu olacak şekilde FeS, FeSb₂ ve Fe'den oluştuğu ve Fe stokiyometrisi azaldıkça metalik ve Sb'den bağımsız halde bulunan Fe fazının azaldığı anlaşılmaktadır.

Metalik faz içerisinde tespit edilen FeSb₂ fazı, Sb'nin metalik halde indirgenemediğinin kanıtıdır. Bu durum Sb-Fe ikili faz diyagramından da açıkça okunabilmektedir (Şekil 6.6).



Şekil 6. 6: İkinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen metalik fazların XRD paternleri.

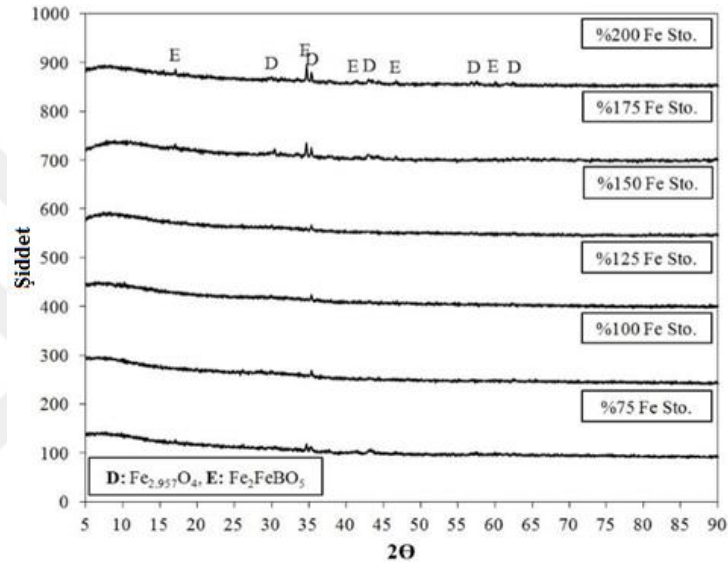


Şekil 6. 7: Fe-Sb ikili faz diyagramı

İkinci deney seti sonucunda elde edilen cüruf fazlarının kimyasal içeriğinin değişimi Çizelge 6.9’da, cüruf fazlarına ait XRD paternleri ise Şekil 6.8’de verilmektedir.

Çizelge 6.9 : İkinci deney seti dahilinde elde edilen Curuf fazının kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).

Fe Sto., %	Sb	Fe	S	Si
75	12,76	79,35	12,14	4,30
100	15,20	81,05	13,00	1,26
125	11,84	80,09	13,86	4,01
150	6,28	90,30	10,43	-
175	1,13	78,12	6,30	8,52
200	3,14	89,84	10,20	1,12

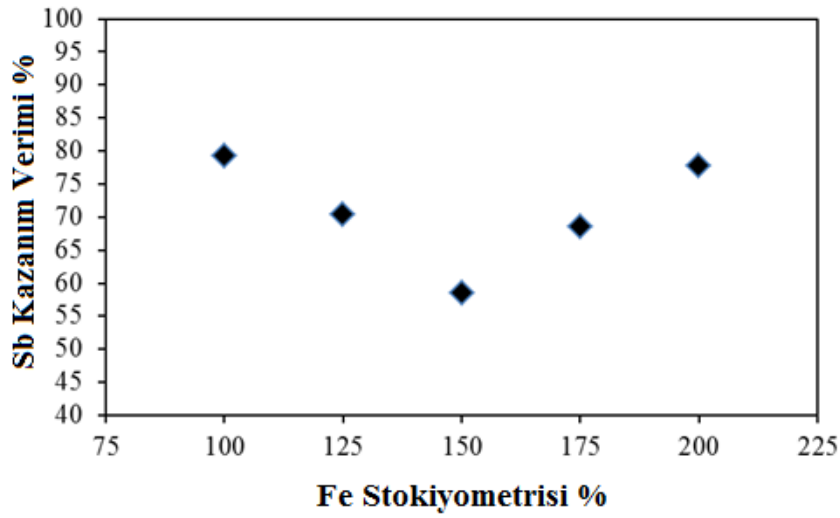


Şekil 6.8 : İkinci deney seti dahilindeki artan Fe stokiyometrisi ile elde edilen cüruf fazlarının XRD paternleri.

İkinci deney setinin sonunda elde edilen metalik fazlarda metalik halde antimon bulunduğu saptanmıştır. Metalik fazların kimyasal analizleri ve ağırlıklarından yola çıkılarak (1) numaralı eşitlik kullanılarak Sb kazanım verimleri hesaplanmış ve Çizelge 6.10’da ve Şekil 6.9’da paylaşılmıştır.

Çizelge 6.10 : İkinci deney seti dahilindeki 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metalik faz için artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.

Fe Sto., %	Sb Verimi, %
75	-
100	79,25
125	70,35
150	58,46
175	68,54
200	77,86



Şekil 6.9 : İkinci deney seti dahilindeki 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metalik faz için artan Fe stokiyometrisi ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.

6.3 Refrakter Asitlik Derecesi (3.2) Olan Curuflaştırıcı Miktarındaki Değişimin Antimon Kazanımına Etkisinin Araştırılmasına Yönelik Deneysel Çalışmaların Sonuçları ve İrdelenmesi

Deneysel çalışmaların üçüncü kısmında asitlik derecesi 3,2 olan potalar kullanılmaya devam edilmiş ve bir önceki deney setinde elde edilen en yüksek Sb verimini veren deney baz alınarak curuflaştırıcı miktarının antimon kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. Üçüncü deney setinde diğer deney koşullarına bağlı kalınmak sureti ile redüktan oranı %75 Fe değerinde sabit tutulurken, curuflaştırıcı miktarı %10, %15, %20, %25 ve %30 oranlarında değiştirilerek elde edilen sonuçlar karakterize edilmiştir. Sabit deneysel parametreler Çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6. 11: Deneysel çalışmaların curuflaştırıcı miktarındaki değişimin antimon kazanımına etkisinin araştırıldığı ikinci deney setine ait sabit deneysel parametreler.

Redüktan Stokiyometrisi, %Fe	75
Sıcaklık, °C	1100
Süre	60 dk.
Atmosfer	Açık

Deneysel çalışmaların sonunda diğer deney setlerine paralel olarak metalik bir faz ve siyah-koyu gri renkte camsı bir cüruf fazı elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda reaksiyona giren reaktanların ve elde edilen ürünlerin miktarları Çizelge 6.12’de verilmektedir.

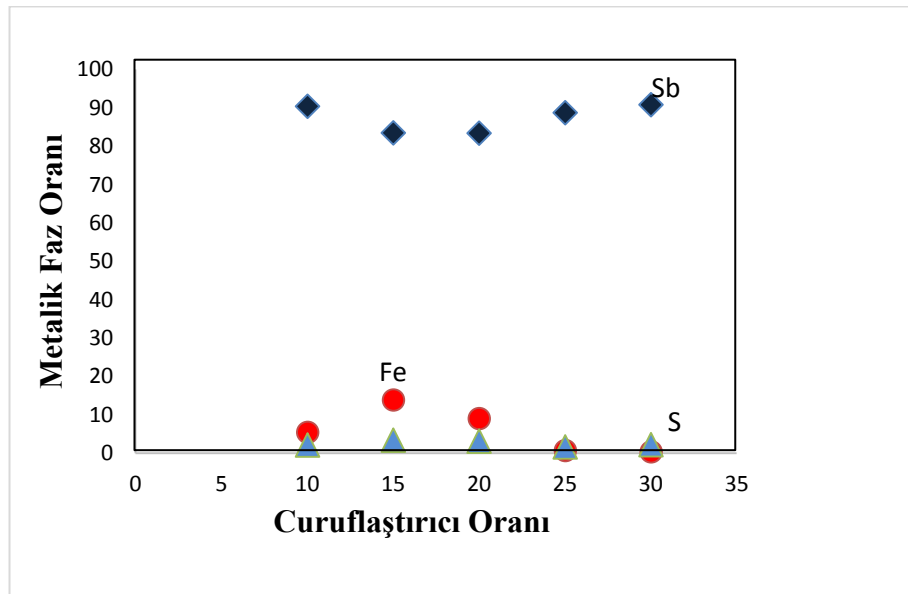
Çizelge 6. 12: Üçüncü set dahilindeki deneysel çalışmalarda reaktanların ve ürünlerin ağırlıkları.

Curufl./ Sb2S3 Kons., %	Reaktanlar, g	Ürün, g	Gazlaşan, %	Metal,g	Mat, g
10	84,03	79,42	5,49	26,79	52,63
15	86,436	42,55	50,78	27,755	14,79
20	88,79	80,34	9,52	28,05	52,289
25	91,142	89,94	1,32	28,482	61,46
30	93,49	84,72	9,39	25,239	59,48

Üçüncü deney setinde (3,2) asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak değişken curuflaştırıcı etkisinde elde edilen metal fazının içeriğindeki değişim Çizelge 6.13 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6. 13: Üçüncü deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).

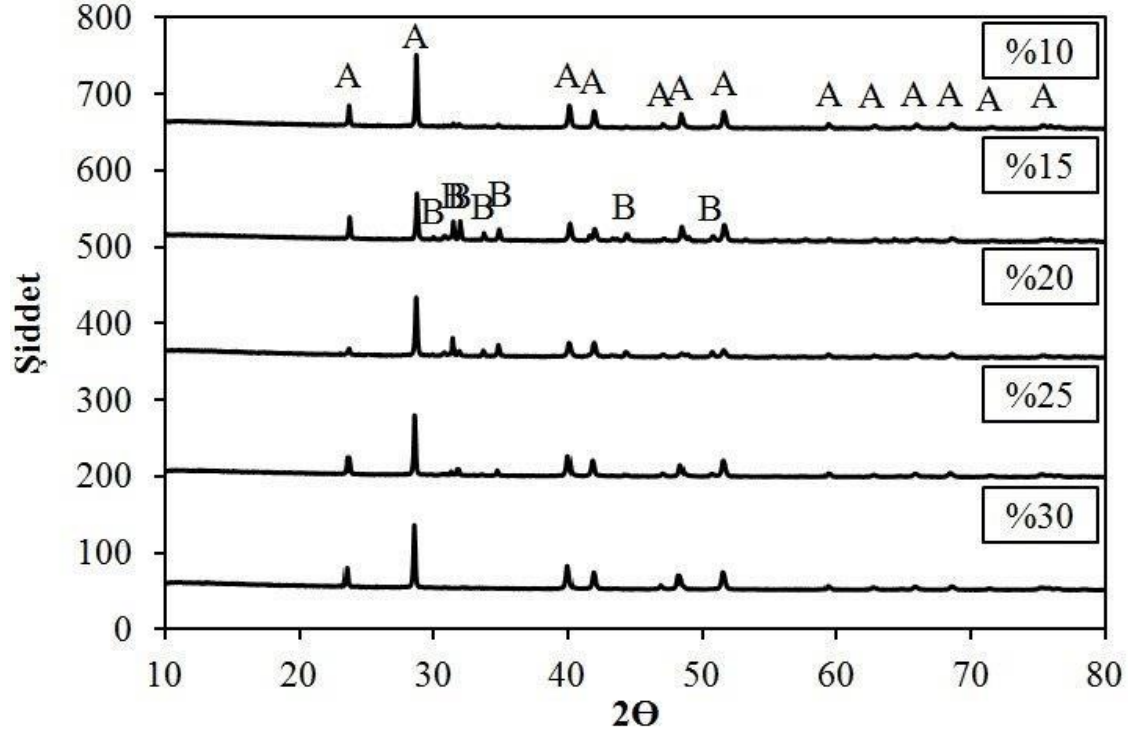
Curufl./ Sb2S3 Kons., %	Sb	Fe	S	Si
10	90,42	5,49	2,14	-
15	83,47	13,88	3,41	-
20	83,45	9,07	3,2	-
25	88,76	0,743	1,69	0,056
30	90,88	0,442	2,27	0,712



Şekil 6. 10: Üçüncü deney seti dahilinde meydana gelen metalik fazda bulunan Fe, Sb ve S'nin değişen curuflaştırıcı oranı ile değişimi.

Üçüncü deney seti sonucunda elde edilen metalik fazlara ait XRD paternleri Şekil 6.11’de verilmiştir. XRD paternlerinden de anlaşılacağı üzere metalik fazların diğer deney seti ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca dominant olarak metalik Sb fazına rastlanmıştır.

Diğer deney setlerinden farklı olarak Sb metalik faz içerisinde Fe ile intermetalik bir bağ oluşturmaksızın serbest halde elde edilebilmiştir.

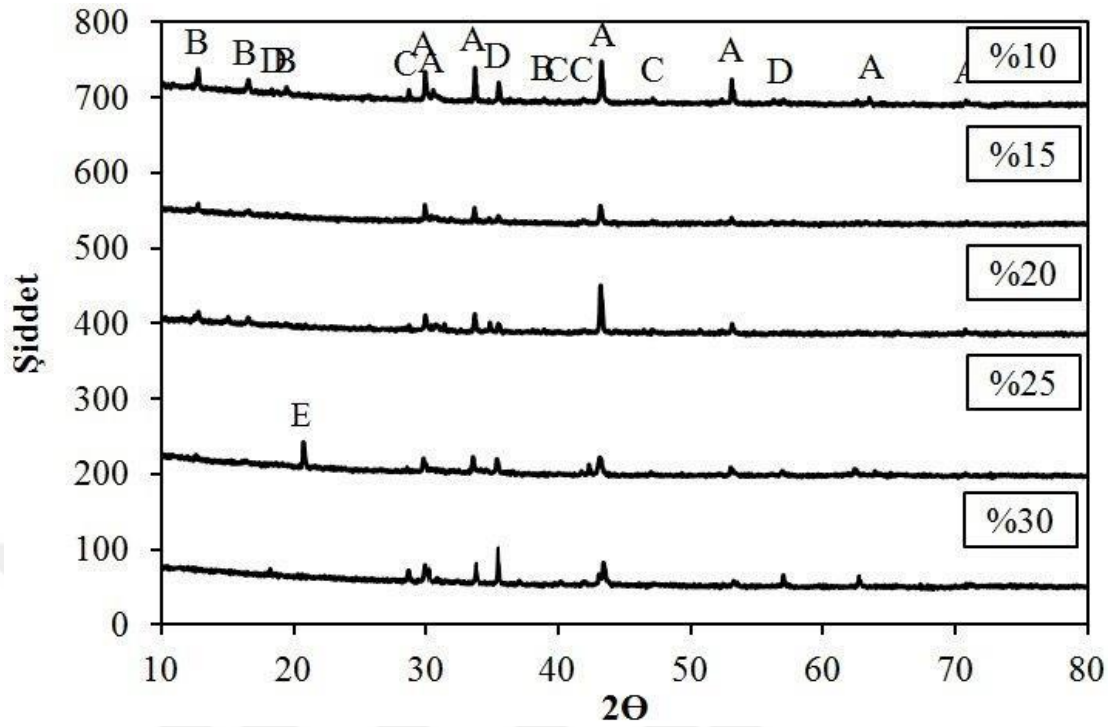


Şekil 6. 11: Üçüncü deney seti dahilindeki değişen curuflaştırıcı miktarı ile elde edilen metalik fazların XRD paternleri (A: Sb, B: FeSb₂).

Üçüncü deney seti sonucunda elde edilen cüruf fazlarının kimyasal içeriğinin değişimi Çizelge 6.14’de, cüruf fazlarına ait XRD paternleri ise Şekil 6.13’de verilmektedir.

Çizelge 6. 14: Üçüncü deney seti dahilinde metalik fazın kimyasal içeriğinin değişimi (ağ.%).

Curufl./ Sb2S3 Kons., %	Sb	Fe	S	Si
10	3,138	57,69	20,15	1,80
15	6,48	42,23	14,90	6,23
20	7,73	46,76	19,23	3,37
25	3,18	1,46	14,32	8,77
30	9,50	14,13	13,24	7,56



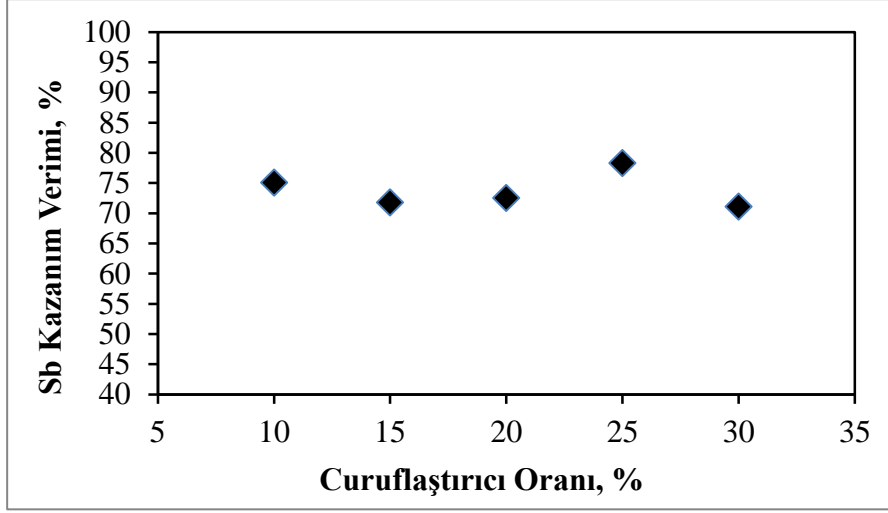
Şekil 6. 12: Üçüncü deney seti dahilindeki değişen curuflaştırıcı miktarı ile elde edilen curuf fazlarının XRD paternleri(A: FeS, B:NaFeS₂, C: Sb, D: Fe₃O₄, E: SiO₂).

Üçüncü deney setinin sonunda elde edilen metalik fazlarda metalik halde antimon bulunduğu saptanmıştır.

Metalik fazların kimyasal analizleri ve ağırlıklarından yola çıkılarak Sb kazanım verimleri hesaplanmış hesaplanan bu verimler ve Çizelge 6.15 ve Şekil 6.12’de paylaşılmıştır.

Çizelge 6. 15: Üçüncü deney seti dahilindeki 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metalik faz için artan değişken cüruf miktarı ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.

Curufl./ Sb ₂ S ₃ Kons., %	Sb Verimi, %
10	75,07
15	71,79
20	72,54
25	78,32
30	71,08



Şekil 6. 13: Üçüncü deney seti dahilindeki 3,2 asitlik derecesine sahip potalar kullanılarak elde edilen metalik faz için değişen curuflaştırıcı miktarı ile Sb kazanım verimlerinin değişimi.

7. GENEL SONUÇLAR

- 1) Çalışma konusu kapsamında Ödemiş-Emirli yöresi stibnit konsantresi kullanılarak Niederschlag Prosesi ile metalik antimon üretimi amaçlanmış ve metalizasyona etki eden parametreler irdelenmiştir.
- 2) İlk deney setinde redüktan olarak Fe stokiyometrisi % 75-200 değerleri arasında değiştirilmiş ve 1,4 refrakter asitlik derecesine sahip potalarda cüruf yapıcı olarak % 10,5 SiO₂, % 20,1 soda, % 10,5 boraks içeren karışım ile 1100 °C'de elektrik direnç fırını kullanılarak bir saat süre ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. İkinci deney seti aynı koşullar altında ancak 3.2 refrakter asitlik derecesine sahip potalarda gerçekleştirilmiştir.
- 3) 1,4 refrakter asitlik oranındaki potalarla gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda artan redüktan stokiyometrisi ile antimon metal kazanım veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek Sb kazanım verimi %150 redüktan stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneysel çalışmada %46.92 olarak elde edilmiştir.
- 4) 3,2 refrakter asitlik oranındaki potlarla gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda artan redüktan stokiyometrisi ile antimon metal veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. En yüksek Sb kazanım verimi sonucu %100 redüktan stokiyometrisinde gerçekleştirilen deney sonrasında %79,25 olarak elde edilmiştir.
- 5) Refrakter asitlik oranının artması ile teşekkül eden curufun da asitlik oranı artmış ve bunun sonucunda daha viskoz bir curuf meydana gelmiştir. Örtü vazifesi gören curuf tabakasındaki viskozite artışı gaz fazına geçerek sistemi terk eden antimon oranının da azalmasını sağlamıştır. Bunun sonucunda da metalik antimonun elde edilmesindeki verim değerlerinin yükseldiği ön görülmektedir.
- 6) Daha sonraki aşamalarda antimon verimini arttırmak amacı ile kullanılan curuf yapıcıların miktarlarının değiştirilmesi ile antimon metal veriminde

optimizasyon sağlanmış ve elde edilen sonuçlarda antimon serbest halde metalik fazda elde edilebilmiştir. En yüksek Sb kazanım verimi sonucu %25 asidik curuflaştırıcı kullanımını sonrası %78.32 olarak elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, vol.2 WILEY-VCH, Heidelberg, Almanya
- [2] **Grund, S.C., Hanusch, K., Breuning, H.J., Wolf, H.U.** (2006). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, NY, ABD
- [3] **Ewsley, J.** (2002). *Nature's Building Blocks, An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Newyork, ISBN-0-19-850341-5, 30-34.
- [4] **Herbst K.A. ve ekibi**, 1993 Antimuan and Antimony Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Campbell F.T., Pfefferkorn R., Rounsaville J.F. (Eds), *VCH Publishers, Inc.*, **3**, 55-77.
- [5] **Acarkan N.** (1974). *Kütahya-Gümüşköy Oksitli Antimuan Cevherinin Değerlendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Url-1** <<http://www.nkfu.com/antimon-nedir-antimon-elementinin-ozellikleri/>> erişim tarihi 20.03.2016.
- [7] **Llewellyn T.O.** (1991) Antimony, Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 14-15.
- [8] **Allahverdi, R.Ş., Yıldırım, Y.T.** (2006). Türkiye'de Kurulan İlk Özel Maden Şirketleri: Özdemir Antimuan Madenleri Limited Şirketi Örneği ve Aile İşletmelerinde Sürdürülebilirlik, *Tarih Okulu Dergisi*, **15**, 183-203
- [9] **Url-2** <<http://www.etibakir.com.tr/tr-tr/Sayfalar/default.aspx>>, erişim tarihi 01.01.2016
- [10] **Url-3** <<http://tri-starresources.com/canda-turkey/turkey>>/, erişim tarihi 20.03.2016
- [11] **Url-4** <<https://madencilikrehberi.files.wordpress.com/2012/02/antimuan.doc>>, erişim tarihi 25.02.2016
- [12] **Anderson, C.G.** (2012) *The Metallurgy of Antimony*, *Chemie Der Erde*, **4**, Colorado, ABD, 3-8
- [13] **Url-5** <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/mcs-2015a-ntim.pdf>>, erişim tarihi 25.03.2016
- [14] **Url-6** <<https://pubs.usgs.gov/of/2003/of03-019/of03-019.pdf>>
- [15] **Url-7** <<http://www.nw-resources.com.au/images/northwest-194-miehuechei.jpg>>, erişim tarihi 20.03.2016

- [16] **BATEL, W.** (1971). *Einführung in die Korngrößenmeßtechnik* Springer Verlag, Berlin - Heidelberg – Newyork
- [17] **Akar, A.** (1980). *Ödemiş - Halıköy - Emirli arsenikli antimonit cevherinin zenginleştirilmesi ve arsenikten arındırılması*, Ege Üniversitesi, Makina Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, (Doktora Tezi), Bornova, izmir.
- [18] **Bor, F.Y.**, (1989). *Ekstraktif Metalurji Prensipleri 2*, İTÜ yayınları, İstanbul, 266,359,522.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Sedef Pınar BAŞAĞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1991 Muğla
E-posta : pbasag@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011-2012 yılları arasında Technische Universität Darmstadt Materialwissenschaft Laboratuvarları'nda malzeme karakterizasyonu ve manyetik malzemeler üzerine çalıştı.
- 2015 yılında International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis konferansında en iyi poster ödülünü kazandı.

