Metallic antimony recovery via cementation from antimony containing solutions and investigation of its conditions

Abdullah Uysal¹ , Burcu Nilgün Çetiner² , Serdar Aktaş^{2*}

¹Department of Metallurgical and Materials Engineering, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Marmara, Istanbul, 34722, Turkey

²Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Marmara, Istanbul, 34722, Turkey

Highlights:

- Metallic antimony recovery via cementation
- Recovery efficiency of up to 100% in 5 minutes and metallic antimony of 99% purity.
- By two stage cementation, 40 % of the amount of zinc spent saved, yet 100 % yield attained

Keywords:

- Cementation
- Zinc
- Metallic antimony

Article Info:

Research Article

Received: 17.02.2020

Accepted: 20.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.690313

Acknowledgement:

This study was supported financially by Marmara University Scientific Research Unit with the project FEN-C-YLP-170419-0122.

Correspondence:

Author: Serdar Aktaş

e-mail:

serdaraktash@marmara.edu.tr

phone: +90 216 777 3766

Graphical/Tabular Abstract

Purpose: The aim of this study is to recover the antimony ions in acidic solutions by cementation with zinc powder and examine the precipitation performance. In this study, the recovery efficiency of antimony by cementation process was evaluated in the context of various factors such as reaction time, temperature, initial antimony concentration, amount of zinc powder and solution pH.

Theory and Methods:

Oxide based antimony containing ore has been treated by acidic solutions using Taguchi method. Also, SbCl_3 solution was synthetically prepared using tartaric acid (Merck) and hydrochloric acid (Merck). In one experimental series, hydrochloric acid solutions were prepared in the absence of tartaric acid. In each experiment, zinc powder (P80: 150 μm , Aldrich), stoichiometric multiples of the amount of antimony, was used to precipitate the antimony out of the solution. Experimental study was carried out in a temperature-controlled water bath in order to attain uniform temperature distribution, and heat convection. After filtration of the solution, in order to determine antimony concentration, the bromatometric titration method and to measure the concentration of the dissolved zinc ions, the complexometric titration using EDTA were applied.

Results:

As the H^+ ion concentration and acidity in the solution increased - low pH - yield decreased, the amount of zinc consumed increased and the antimony dissolution rate increased. It is seen that the metallic antimony of $99.2\% \pm 0.8\%$ purity was produced in accordance with the titrations performed.

Figure A. 1) Comparison of one step and two stage- cementation in the basis of Sb recovery (1000 ppm Sb^{3+} , 3M HCl and 10g / L tartaric acid, 60 rpm, 5 minutes), 2) The result of XRF diagram of obtained at the conditions of 2M HCl, 60 rpm, 25°C, 5 min.

Conclusion:

The cementation experiments which were effective and environment friendly were carried out by adding different amounts of active metal zinc powder to antimony solutions. The obtained results were significant with potential industrial the owing to high recovery efficiencies attained to 100 % and to antimony of high purity.

Antimon ihtiva eden çözeltilerden sementasyon ile metalik antimon eldesi ve şartlarının incelenmesi

Abdullah Uysal¹ , Burcu Nilgün Çetiner² , Serdar Aktaş^{2*}

¹Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

²Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Sementasyon ile metalik antimon geri kazanımı
- 5 dakikada %100'e varan geri kazanım ve %99 saflıkta metalik antimon
- İki aşamalı sementasyon uygulanarak kullanılan çinko miktarında % 40 tasarruf ve % 100 verim

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 17.02.2020

Kabul: 20.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.690313

Anahtar Kelimeler:

Sementasyon,
Çinko,
metalik antimon

ÖZ

Antimonun geleneksel kullanım alanlarının yanında, son senelerde güneş enerjisi teknolojilerindeki gelişmeler antimon ve bileşiklerine duyulan ihtiyacı artırmıştır. Bu durum, birincil kaynakların dünyada hızla tükenmesi ile artan kotalar, ikincil kaynaklardan antimon geri kazanımının önemini artırmıştır. Bu çalışmada önerilen geri kazanım yönteminde, daha aktif metalin oksitlenerek iyonik haldeki antimonu indirgemesi ve redüksiyon işlemi sonucu metalik antimonun toz şeklinde üretilmesi amaçlanmaktadır. Oksit içeren antimon cevheri asidik çözeltiler ile muamele edilmiştir. Ancak geri kazanım oranı çok düşük olduğundan, ikincil bir kaynak olan asidik sentetik antimon çözeltilerinden antimonun metalik olarak çöktürülmesine etki eden parametreler detaylı olarak incelenmiştir. Deneysel çalışma şartlarına etki edebilecek sementasyon işlemi sırasında reaksiyon süresi, sıcaklık, başlangıç antimon konsantrasyonu, çinko tozu miktarı ve çözelti pH parametreleri incelenerek elde edilen antimon metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, 25 mL 1000 ppm Sb³⁺ sentetik çözeltisi 100 mg metalik çinko ilavesi ile 60 dev./dk. karıştırma hızı ile 5 dakika gibi çok kısa sürede %100'e varan geri kazanım verimine ulaşılmış ve %99 saflıkta metalik antimon elde edilmiştir. Tek aşamalı sementasyonda 100 mg çinko ile %100 geri kazanım sağlandığı durumda, iki aşamalı sementasyonda %40 daha az çinko ilavesi ile aynı verime ulaşılmıştır.

Metallic antimony recovery via cementation from antimony containing solutions and investigation of its conditions

H I G H L I G H T S

- Metallic antimony recovery via cementation
- Recovery efficiency of up to 100% in 5 minutes and metallic antimony of 99% purity
- By two-stage-cementation process, 40% of the amount of zinc spent saved, yet 100 % yield attained

Article Info

Research Article

Received: 17.02.2020

Accepted: 20.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.690313

Keywords:

Cementation,
zinc,
metallic antimony

ABSTRACT

Besides the most common uses of antimony metal and / or compounds, with the development of solar energy technologies, the need for antimony and its compounds increases and the rapid depletion of primary sources in the world increases the importance of antimony recovery from secondary sources. The recovery method proposed in this study aims to reduce the ionic antimony by oxidation of the more active metal and to produce metallic antimony in powder form as a result of reduction process. Oxide based antimony containing ore has been treated by acidic solutions. But as the recovery rate was too low, the parameters affecting the metallic precipitation of antimony from acidic synthetic antimony solutions which are a secondary source were examined in detail. The physical and chemical properties of antimony metal were determined after examining reaction time, temperature, initial antimony concentration, zinc powder amount and solution pH parameters during cementation process which could affect experimental working conditions. As a result of the experimental studies, using 25 mL of 1000 ppm Sb³⁺ synthetic solution with the addition of 100 mg of metallic zinc and mixing speed of 60 rpm, recovery efficiency of up to 100% was achieved in a noticeably short time such as 5 minutes and metallic antimony of 99% purity was obtained. When 100% recovery was achieved with zinc of 100 mg in single-stage cementation, the same yield was achieved with the addition of 40% less zinc in two-stage cementation.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : a.uysal@ymail.com, burcunilguncetiner@gmail.com,

*serdaraktash@marmara.edu.tr / Tel: +90 216 777 3766

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sanayi devriminden sonra antimon metal ve bileşiklerine duyulan ihtiyaçtan dolayı gelişmekte olan endüstri ve artan kimyasal kullanımı nedeniyle yüksek kaliteli cevherler büyük oranda tükenmiştir, yer altı kaynaklarından üretimi ya da ikincil kaynaklardan geri kazanımı hususunda ciddi araştırmalar yapılmasını gerektirmektedir [1, 2]. Bu nedenle, endüstriyel atıklardan ve düşük tenör cevherlerinden metalik değerlerin geri kazanılmasında hidrometalurjik yöntemlerin önemi artmaktadır [3, 4]. Endüstriyel atık çözeltileri, kimyasal ve hidrometalurjik işlemlerden sonra değerli metal iyonları ve / veya toksik bileşenler içerir. Bu bileşenler endüstriyel atık sudaki kritik seviyeyi aştığında, çevre kirliliğine neden olacaktır. Bu nedenle, değerli metallerin ve kritik hammaddelerin geri kazanımı hem çevresel hem de ekonomik açılarından önemlidir [5, 6]. Geri kazanım yöntemleri içerisinde sementasyon bu yönleri ile öne çıkmaktadır [7, 8]. Bugün, antimon ve bileşiklerinin en önemli kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir: Elektronik ve tekstil sektörü ürünlerinde alev geciktirici, plastik endüstrisinde katalizör ve araçların fren balatalarında titreşim ve sürtünme azaltıcı olarak kullanılmaktadır [9]. Antimona duyulan aşırı talep farklı dönemlerde birçok araştırmacı tarafından çeşitli antimon üretim yöntemleri geliştirilmesini sağlamış olsa da antimon üretimi genel olarak pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler ile yapılmaktadır [10]. Antimonunun birincil kaynaklardan ekstraksiyonu, pirometalurjik süreç (1150°C-1350°C) ile sülfürlü antimon minerali olarak bilinen stibnit (Sb_2S_3) kullanılarak sağlanmaktadır. Bu yöntemle; konsantre, yüksek fırında kavrularak, antimon oksit formuna dönüştürülmektedir. Daha sonra elde edilen antimon trioksit (Sb_2O_3) indirgeyici bir atmosferde (örneğin karbon) yüksek sıcaklık fırınlarında indirgenerek metalik antimon elde edilebilmektedir [11]. Bu yöntem ile üretilen antimon, ciddi çevre kirliliğine ve yüksek enerji tüketimine ($> 3.6 \times 10^{10}$ J/t) [12] neden olmaktadır. Antimon sülfürün ciddi miktarları ve birlikte bulunduğu bazı düşük kaynama noktasına haiz metaller (kurşun, arsenik ve kadmiyum gibi) ile beraber düşük konsantrasyonlu SO_2 buharlaşma nedeniyle kavurma esnasında ortama salınmaktadır. Ayrıca, pirometalurjik süreç genellikle yüksek tenörlü stibnit konsantreleri için uygunken düşük tenörlü, kompleks antimon içeren minerallerinin işlenmesi için uygun değildir. Sonuç olarak, düşük tenörlü kompleks stibnit konsantrelerinin hidrometalurjik prosesler için daha uygun olduğu literatürdeki çalışmalardan anlaşılmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemler; ekonomik, çevresel ve teknik avantajlarından dolayı daha ilgi çekicidir. Bu yöntemlerde, SO_2 gibi zararlı gazların oluşmaması nedeniyle çevre dostu ve yüksek sıcaklık gerektirmemesinden ötürü teknolojik ekonomiktir. Ayrıca hidrometalurjik yöntemler kullanılarak çoklu metal iyonu içeren liç çözeltilerinden saf metal üretimi sağlanabilmektedir. Bir diğer önemli avantajı ise, pirometalurjik yöntemlerde ihtiyaç duyulan yüksek sıcaklığın aksine düşük sıcaklıklarda ve daha az koroziv bir

ortamda düşük tenörlü antimon minerallerinin işlenmesine olanak sağlamaktadır. Pirometalurjik yöntemler için bahsedilen birçok olumsuzluğa alternatif oluşturmak amacıyla, bu konuda çok sayıda hidrometalurjik yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemler arasında farklı çözümlendirme ajanları (örneğin: sodyum karbonat-sodyum klorür çift ergimiş tuzu [11], hidroklorik asit ve tartarik asitlerin karışımı [12], nitrik ve tartarik asitlerin karışımı [12], sıcak konsantre sülfürik asit, sodyum sülfür ve sodyum hidroksit [13]; bakır klorür ekstratı [14], farklı alkali sülfürlerin karışımı) kullanılmaktadır.

Önemli bir geri kazanım yöntemi olan sementasyon, hidrometalurjik yöntemler kullanılarak açığa çıkan çoklu metal iyon ihtiva eden çözeltilerden hedef metali elde etmek için en sık kullanılan yöntemlerden biridir [15, 16]. Bu yöntem bir çözeltide yer alan bir metal iyonu çözelti içine elektrokimyasal olarak daha negatif bir metalin eklenmesi ile (örneğin: metalik çinko, metalik demir) ilgili iyonun metalik duruma indirgenmesi olayıdır [17, 18]. Glukonik, oksalik ve tartarik asitler, literatürde bilinen en etkili koordinasyon ligandlarıdır. Antimon ve çinkonun glukonik asit içindeki çözünürlüğü Eliaz vd. [19] tarafından incelenmiştir. Çözelti pH'nın koordinasyon kimyasında dikkate alınması gereken önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir. Çinko ile sementasyondan önce Sb (III) standart çözeltisini hazırlamak için daha iyi uygulanabilirlik (oksalik ve glukonik asitlere kıyasla daha yüksek çözünürlük ve daha iyi redoks stabilitesi) nedeniyle standart olarak Sb (III) -tartrat uygulaması önerilebilir [20]. Antimon (III) iyonları hidrolize edilebilir ve klor içeren çözeltilerde çöktürülebilir. Cl ve OH⁻ konsantrasyonu, SbCl_3 sisteminin kararlılığını belirler. Bu denge değiştiğinde, antimon iyonu çökebilir veya oluşan çökelti tekrar çözülebilir. Koşullara bağlı olarak, bu hidroliz işlemine göre $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{C}_{12}$, Sb_2O_3 , SbOCl gibi oksiklorür bileşikler oluşabilir [21, 22]. SbCl_3 , antimon oksiklorür oluşturmak için suda veya nemli ortamda hidrolize uğrar [23]. İkinci adımda SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{C}_{12}$ 'ye dönüşür. Nihai oksit bileşikler, tartarik asit ve hidroklorik asit gibi asidik ortamlarda çözünür [20]. pH -0,2 değerinin altında olduğunda Sb, SbOCl şeklinde çöker. $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{C}_{12}$ için çökme aralığı, pH -0,2 ile 6,6 arasındadır. Bu değer üzerinde Sb_2O_3 oluşur. Sb^{3+} -Cl-H₂O sisteminin hidroliz dengesi üzerindeki çalışmalar teorik verilerle sınırlıdır ve henüz deneysel çalışmalarla doğrulanmamıştır. Bu teorik analizlerdeki bazı eksiklikler nedeniyle, bu sistemin kontrol mekanizmaları tam olarak anlaşılamamıştır [24]. Bu çalışmada, liç deneylerinde Taguchi deneysel tasarım metodundan yararlanılmıştır. Taguchi yöntemi, çıktı parametreleri için ortalama hedef değerlere ulaşmak için tasarımı optimize etmeden önce varyasyonu en aza indirmek için tasarım parametrelerini optimize eder. Taguchi yöntemi, minimum deney ile tüm tasarım faktörlerini incelemek için özel ortogonal diziler kullanır. Taguchi'nin katkılarının yeni tasarım yönlerinden biri, özellikle bazı özelliklerin bir hedef ortalama değerine ulaşmanın nispeten kolay olduğu ve yüksek kalitenin düşük değişkenliğe bağlı olduğu bağlamlarda, ürün değişkenliğinin incelenmesi ve

kontrolüne yapılan vurgudur [25]. Taguchi'nin tasarımı deneysel yöntem deneysel düzeni olanı formüle etmek, ölçüm hatası ve tekrarlanabilirlik üzerine her bir kontrol parametresinin etkisini araştırmak ve en uygun parametre seviyelerini belirlemek için kullanılır. Benzer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da [26] Taguchi'nin L9'u (33) üç faktörlü (veya parametreler) ve üç seviyeli durumlarda kullanımı uygun olan ortogonal dizi deney planında kullanılmıştır. Deney sayısına karşılık gelen 9 satırdan oluşmuştur ve ilk sütun her biri deneye ismini vermiştir, diğer sütunlarda her bir parametre düzeyini göstermektedir.

Bu çalışmanın sementasyon kısmında, çözelti içerisinde bulunan +3 değerlikli antimon iyonlarının metalik çinko ile redüksiyon şartlarının belirlenmesi ve deneysel parametrelerin etkilerinin detaylı olarak incelenmiştir. Zn ve Sb'nin standart indirgenme potansiyelleri sırasıyla aşağıda Tablo 1'de verilmiştir:

Tablo 1. Standart Hidrojen Elektrotuna karşı İndirgenme Yarı Tepkime Potansiyelleri, E°(V)
(Reduction Potentials of Half Reaction vs. Standard Hydrogen Electrode (SHE), E°(V))

Yarı tepkime	E° (V)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$ (İndirgenme)	- 0,762
$Sb^{3+} + 3e^- \rightarrow Sb^0$ (İndirgenme)	+ 0,208

Standart şartlarda potansiyel fark 0,97 V olarak hesaplanır [27].

Genel reaksiyon 1'de verilmiştir.

Çinkodan daha az bir yükseltgenme potansiyeline sahip metallerin, çinko tozu ilavesiyle termodinamik olarak indirgenmesi beklenmektedir. Antimon ve çinko standart indirgenme potansiyelleri arasındaki farktan dolayı çinko tozu anodik olarak çözülür ve Sb^{3+} iyonları metalik hale indirgenerek çöker ve reaksiyon R1 tepkimesine göre yarı pil reaksiyonu gerçekleşir.

Çinkonun oksidasyonu ile antimonun indirgenmesi, hücre voltajı olarak 0,97 V'a neden olur. Potansiyel fark, Eş. 1'e göre standart serbest enerjiyle (ΔG°) ilişkilidir.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (1)$$

F ve n sırasıyla Faraday sabiti ve oksidasyon-indirgeme reaksiyonunda aktarılan elektron sayısıdır. E°, R1'de verilen kimyasal reaksiyonun standart potansiyelidir. Eş. 1'de Tablo 1'deki E (V) değerlerini değiştirdiğimizde, antimon sementasyon reaksiyonunun standart serbest enerjisi $\Delta G^\circ = -561,63$ k. Joule/mol olarak hesaplanabilir. Yüksek negatif ΔG değeri nedeniyle (Eş. 2), antimonun çinko ile çözeltiden çöktürülmesi termodinamik olarak tahmin edilebilir. Heterojen bir reaksiyondur ve kendiliğinden oluştuğu için basit bir galvanik hücre olarak görülebilir. Sementasyon sırasında sementatörün yüzeyinde antimon çöktürmeleri oluşur. Yani, çinkodan Sb^{3+} iyonlarına elektron transferi, bir dizi kısa elektrokimyasal hücre yoluyla bu çöktürme yoluyla iletilir.

Çinko yüzeylerdeki anodik bölgelerde oksidasyon mümkündür.

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (2)$$

Standart serbest enerjiden, denge sabiti K_{eq} , Eş. 3 kullanılarak $2,4 \times 10^{98}$ olarak hesaplanır. Bu değerle, R1'de verilen antimonun sementasyon reaksiyonunun devam ettiği ve ters reaksiyonun neredeyse söz konusu olmadığı anlaşılabilir [28]. Bununla birlikte, çinkodaki artış nedeniyle, reaksiyon ilerledikçe hücre potansiyeli hızla azalır. Dengeden sonra, iki yarı hücrenin (Zn^0 / Zn^{2+} ve Sb^{3+} / Sb^0) potansiyelleri eşittir. Dolayısıyla 25°C'de:

$$E_{Sb}^\circ + \frac{0,0591}{2} \log a_{Sb^{3+}} = E_{Zn}^\circ + \frac{0,0591}{2} \log a_{Zn^{2+}} \quad (3)$$

Böylelikle Eş. 4 ile; aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{a_{Sb^{3+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 1,5 \times 10^{-33} = \frac{[Sb^{3+}]}{[Zn^{2+}]} \quad (4)$$

Bu düşük konsantrasyon oranı, çözeltide neredeyse hiç antimon iyonunun bulunmayacağına işaret etmektedir [29]. Çözeltinin pH'ı sementasyon işleminin en önemli parametrelerinden biridir. Reaksiyon 2'ye göre çözeltinin pH'ı çinko tozu ilavesiyle artar.

Katmandaki Zn^{2+} iyonları yük dengesizliğine yol açar. Bu yük olası anyonlarla (hidroksil iyonları) dengelenir [30]. Bu pH'ı lokal olarak yükseltir ve ZnO veya $Zn(OH)_2$ gibi bazik tuzların çökmesine neden olur. Çinko tozu parçacığının yüzeyinde oluşan bu tuzlar, sementasyon için gerekli olan aktif çinko yüzeyini bloke edebilir ve verimde önemli bir azalmaya neden olabilir. Öte yandan normal şartlarda sıcaklığın artırılması reaksiyon kinetiğini artırır [31]. Bu çalışmada, oksitli cevherden asidik ortamda -HCl ile- antimonun çözeltiye alınması denenmiştir. İstenilen verim sağlanmadığı için tartarik asitli $SbCl_3$ ihtiva eden sentetik çözelti hazırlanarak sementasyon deneyleri yapılmıştır. 1) metalik çinko tozu kullanılarak ile çözeltide bulunan antimonu metalik olarak geri kazanmak ve geri kazanım verimini incelemek, 2) sementasyon işlemi sırasında pH değişimini gözlemleyerek olası yan ürünlerin çökme şartlarını belirlemek ve 3) sementasyon işlemi sonucunda çözeltiye geçen çinkonun davranışını irdelemek suretiyle bilimsel literatüre katkı sağlamak amaçlanmıştır. Antimonun sementasyon işlemi sırasında reaksiyon süresi, sıcaklık, başlangıç antimon konsantrasyonu, çinko tozu miktarı ve çözelti pH parametreleri incelenerek elde edilen antimon metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli karakterizasyon cihazları ile belirlenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

Bu çalışma, iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, farklı miktarlarda antimon içeren çözelti üretilmiş, ikinci

aşamada ise çözeltilerin antimon içerikleri temel alınarak uygun görülen çözeltiye sementasyon işlemi uygulanmıştır.

2.1. Liçleme, Çözeltilerin Hazırlanması ve Çözeltilerin Antimon İhtivalarının Belirlenmesi

(Leaching, Preparation of Solutions and Determination of Antimony Content of the Solutions)

Antimon çözeltileri 2 farklı yaklaşım ve farklı antimon bileşenleri kullanılarak hazırlanmıştır. Sırası ile;

- Kütahya-Gediz Bölgesi'nden temin edilen oksitli antimon cevheri mikrodalgada Taguchi yöntemi ile hazırlanan deneysel prosedüre göre HCl (Merck) yardımı ile liçlenerek asidik çözeltiler hazırlanmıştır. Başlangıç antimon cevherinin XRF analizi Tablo 2 'de verilmektedir. AAS kullanılarak antimon içeriği ölçülmüştür. Taguchi yöntemine göre uygulanan deneyler Tablo 3'de gösterilmektedir.
- İkinci olarak, antimon (III) klorür (≥ 99 , Sigma Aldrich) tuzu, çeşitli konsantrasyonlarda tartarik asit (Merck) varlığında ve hidroklorik asit (Merck) ile asitlendirilerek sentetik antimon çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin antimon ihtivasi bromatometrik titrasyon ile belirlenmiştir.

Tablo 2. Kütahya-Gediz bölgesinden tedarik edilen oksitli başlangıç antimon cevherinin XRF analizi
(XRF analysis of initial antimony concentrate provided from Kütahya-Gediz region)

Element	Konsantrasyon (% kütle)
Sb	26,25
Si	29,21
O	35,09
Fe	1,34
Ca	1,34
As	0,14
S	1,50
Ba	2,70
B	0,94
Diğer	1,49

Tablo 3. İlk grup liçleme çalışmaları için Taguchi deneysel tasarımı
(Taguchi experimental protocol for the first group of leaching studies)

Deney Kodu	Zaman (dakika)	Asitin Molaritesi (mol/L)	Sıcaklık (°C)
T30-1	30	1	100
T30-2	30	2	110
T30-4	30	4	120
T60-1	60	1	110
T60-2	60	2	120
T60-4	60	4	100
T90-1	90	1	120
T90-2	90	2	100
T90-4	90	4	110

2.2. Antimonun Sementasyonu (Cementation of antimony)

Yapılan liçleme çalışmalarının verimi beklenenden düşük çıkması sebebiyle deneysel çalışmalarda antimon (III) klorür

(≥ 99 , Sigma Aldrich) bileşiğinin çeşitli konsantrasyonlarda 10 g/L tartarik asit (Merck) varlığında ve 3M-4M hidroklorik asit (Merck) ile asitlendirilerek hazırlanarak kullanılmıştır. Deneyler sırasında tartarik asit ve hidroklorik asitlerin etkisini belirlemek amacıyla bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Sementasyon deneylerinde; değişen süre (0-120dk), değişen sıcaklık (25-65°C) ve 150 µm partikül boyutlu değişen metalik çinko miktarına (20-180 mg) ait etkiler incelenmiştir. Ayrıca tüm deneyler esnasında çözeltilerin pH değişimi belirli aralıklarla takip edilmiştir. Deneyler sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda (TSB-28C-Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Stok çözeltisi ve deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerdeki antimon (III) iyonlarının derişimi TitroLine® 6000 Easy Automatic titratör yardımıyla bromatometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir [32]. Her bir deneyde, çözeltideki antimonu çöktürmek için stokiometrik olarak antimon miktarının katları olan çinko tozu kullanılmıştır. Tüm deneyler 50 mL hacimli falkon tüplerinin içinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde ayrı şahit numuneler kullanılarak, deneysel prosedür üçer kez tekrarlanmıştır.

Her bir sementasyon deneyinden sonra katı/sıvı ayrımı filtre kâğıdı (Sartorius Mavi kalite) kullanılarak gerçekleştirildi. Sementasyon sonrası çözeltiye geçen çinko iyon konsantrasyonu, TitroLine® 6000 Easy Automatic titratör kullanılarak erio chrome black-T varlığında 0,01 M EDTA ile kompleksometrik titrasyon metodu ile ölçüldü.

Bu sementasyon işleminin geri kazanımı verimi (%), aşağıdaki eşitlik Eş. 5 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \times 100 \quad (5)$$

Burada; C_0 , antimon başlangıç konsantrasyonu ve C_t , t süresi sonundaki antimon konsantrasyonudur. Sementasyon işlemi sonrası elde edilen antimon metalik tozu XRF (Thermoscientific, Niton XL2, USA) ve SEM-EDX (ZEISS EVO LS10, Japan) ile karakterize edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Liçleme Davranışı ve Çözeltilerin Antimon İçerikleri (Leaching Behavior and Antimony Content of Solutions)

- Oksitli antimon cevherine uygulanan mikrodalga liçleme işlemi sonrasında elde edilen antimon çözünme verimi Tablo 4'de verilmektedir. Çalışmada elde edilen verimler sementasyon işlemi uygulanarak geri kazanım için çok yetersiz kalmakta, genel olarak sıcaklıktan bağımsız olarak liçlemede kullanılan başlangıç HCl konsantrasyonu ve süreden daha fazla etkilendiği gözlemlenmektedir. Bu durum mikrodalga sisteminde çözeltiye alınma esnasında istenilen sıcaklık dağılımının homojenizasyonunun tam olarak sağlanamadığını göstermekte ve ayrıca sürenin artması ile 30 dakikaya kadar antimonun çözünme veriminin arttığı, akabinde hidroksit formda çökmeler

gözlemlendiği ve daha sonra zamana bağlı olarak çökeltilerin geri çözüldüğü tespit edilmiştir. Bu durum, klorlu antimon bileşiğinin dengeli olmadığını bir göstergesi olup tartarik asit ilavesinin gerekliliğini göstermiştir.

- İkincil aşamadaki çalışmada, antimon (III) iyonlarının asidik ortamda sementasyon davranışını incelemek ve sementasyon koşulunu laboratuvar ölçeğinde optimize etmek için hazırlanan sentetik antimon (III) klorür çözeltisi ile bir dizi deney gerçekleştirilip olup zaman, sıcaklık, çinko tozu miktarı, çözelti pH'ı gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Tablo 4. Kutahya-Gediz bölgesinden tedarik edilen oksitli cevhere uygulanan mikrodalga işleme işlemi sonrasında antimonun çözeltiye geçme verimi
(Antimony dissolution yield of oxide mineral provided from Kutahya-Gediz region after microwave leaching process)

Deney Kodu	% Antimon Çözeltiye Geçme Verimi
T30-1	3,17
T30-2	5,09
T30-4	16,38
T60-1	5,44
T60-2	5,75
T60-4	8,35
T90-1	3,68
T90-2	3,47
T90-4	10,11

Şekil 1'de farklı sıcaklıklarda çinko miktarına bağlı olarak antimon geri kazanım yüzdeleri yer almaktadır [33]. Tüm sıcaklıklar için, 180 mg çinko tozu kullanıldığında geri kazanım verimi nerdeyse %100 olmaktadır. Çinko miktarları stokiometrik katsayısı olacak şekilde ilave edilmiş ve 20 mg çinko stokiometrik olarak 1:1 oranında antimona kabul etmektedir. Sementasyonda kullanılacak sementatör miktarını artırarak, yani antimon iyonu başına düşen çinko miktarını artırarak etkileşim halindeki yüzey alanını artırılmış ve beraberinde sementasyon sonucu çöken metalik antimon miktarı artmıştır. [34, 35]. Benzer sementasyon çalışmalarında da sementatör olarak kullanılan çinko miktarının artması ile gümüş çöktürme veriminin arttığı gözlemlenmiştir [36]. Sementasyon reaksiyonlarında verimliliğin genel olarak sıcaklıkla pozitif yönde artması literatürdeki verilerle örtüşmektedir [23, 34]. Oysaki, antimon (III) iyonlarının çinko ile sementasyonu işleminden sıcaklığın negatif bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın verim üzerine olan negatif etkisinin olası nedenleri aşağıda özetlenmiştir:

- Çinko yüzeyinde hidrojen gazı üretim hızının artması ve buna bağlı olarak çinkonun antimon ile yer değiştirme tepkimesinin güçleşmesi,
- Yüksek sıcaklıklarda tartarik asit varlığında çökmüş antimonun yeniden tercihi olarak yeniden çözünmesi, [37, 38].
- Artan sıcaklıkla beraber asidin Zn metaline karşı afinitesinin, antimon iyonlarına nazaran daha yüksek olması çinkonun sementasyona fırsat bulamadan tercihi olarak asit çözeltisi içerisinde çözünmesidir.

Şekil 2'de antimonun sementasyon mekanizması kısaca özetlenmektedir [39]. Çözüldüğü yüzeye elektroaktif olan

iyonlar taşınmaktadır. Çözünen metalden elektrokimyasal olarak aktif olana elektron transferi gerçekleşmektedir. Kristal kafese çözünen metalin (Zn) yerleşmesi sonrası, yüzeyden çözeltiye çözünen metal iyonlarının taşınımı gerçekleşmektedir. Sementasyon sürecinde, çinko yüzeyinde prosesi karmaşık hale getiren bir dizi olay gerçekleşir; birbirleri ile rekabet halinde bir dizi reaksiyon –antimon çökmesi ve geri çözünmesi-, çökelen tabakanın yoğunluğundaki değişimler, yüzey alanındaki azalmalar, anodik ve katodik yüzeylerdeki bileşimsel ve reaktiflik değişimleri sayılabilir [39]. Şekil 3'te zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklardaki antimon geri kazanım yüzdeleri verilmektedir [33]. İlgili şekle göre iki farklı etap vardır: 0 ile 5 dakika arasında gerçekleşen ilk etap, antimonun sementasyonunu ve çinko tozunun çözeltiye geçmesini temsil ederken, ikinci etapta, yani 5 dakikadan sonraki etapta, antimon sementasyonu sonucu çinko ile eşleşmiş antimonun geri çözünmesidir.

Şekil 1. Farklı sıcaklıklarda çinko miktarına bağlı olarak antimon geri kazanımı (%) (25 mL 1000 ppm Sb^{3+} , 3M HCl ve 10 g/L tartarik asit, 60 dev/dk, 5 dakika) [33].
(Antimony recovery (%) (25 mL of 1000 ppm Sb^{3+} , 3M HCl and 10 g / L tartaric acid solution, 60 rpm, 5 minutes) due to increased zinc content at different temperatures.)

Şekil 4'te ilave edilen çinkonun çözeltiye geçme oranı verilmiştir. Buna göre 40 mg'ye kadar ilave edilen çinko tamamen gerek sementasyon yoluyla gerekse de asit ile reaksiyon sonucunda tamamıyla çözeltiye geçmiştir. Ancak stokiometrik miktardan çok daha fazla çinko ilavesi sonucunda çinkoyu tüketebilecek ortam tükendiği için çinko çözeltiye geçmeden çökmektedir. Diğer taraftan stokiometrik 9'da (180mg Zn tozu) gerekenden çok fazla miktarda çinko bulunduğu için önce antimonu çöktürmüştür, ardından çinko ile eşleşmiş antimon tekrar çözeltiye geçmiştir, ama ortamda hala çok fazla çinko bulunduğu için sementasyon kaldığı yerden devam edip neredeyse %100 mertebesinde sementasyon verimi elde edilmiştir. Tabi ki ortamın asidik olması da çinkonun tercihi olarak asit tarafından tüketilmesine sebebiyet vermiştir. Bu hemen hemen tüm serbest asidin metalik çinko ile nötrleştirildiği anlamına gelmektedir. Nötralizasyondan sonra, hidroksit ve bazik çinko tuzlarının oluştuğu SEM ile ispat edilmiştir.

Şekil 2. Antimon sementasyonunun olası mekanizması [39]. (The mechanism of antimony cementation)

Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak antimon geri kazanım (%) (1000 ppm Sb³⁺, 3M HCl ve 10 g / L tartarik asit, 60 dev/dk, stokiyometrik-3) [33]. (Antimony recovery (%) depending on reaction time at different temperatures. (25 mL 1000 ppm Sb³⁺, 3M HCl and 10 g / L tartaric acid, 60 rpm, stoichiometric ratio x3))

Şekil 5 ve Şekil 6'da farklı HCl konsantrasyonlarında değişen çinko miktarı ile zamana bağlı olarak antimon geri kazanımı değişimi verilmiştir. İlgili şekillerden de görüleceği üzere stokiyometrik 5 ve 3 M HCl ile 4 M HCl çözeltilerinde sırasıyla stokiyometrik 3 ve 1'e göre yüzde antimon geri kazanımı yüksektir. Sb³⁺ konsantrasyonundan bağımsız olarak, 3M HCl konsantrasyonunun SbCl₃'ü çözmek için minimum asitlik limiti olduğu yapılan deneylerle ispatlanmıştır. Bu sınırın altında SbCl₃ hidrolize olmakta ve sementasyon sırasında çinkoya gerek kalmadan SbOCl halinde çökmektedir, ki bu da istenilen bir durum değildir. Bir başka bulgu ise çinko kullanılarak yapılan sementasyon veriminin, Guo-Qu Zheng ve ark. tarafından bakır kullanılarak yapılan sementasyona göre daha yüksek olduğu yönündedir [40]. Bunun nedeni de çinkonun elektrokimyasal olarak bakıra göre çok daha aktif olmasıdır.

Şekil 4. İlave edilen çinko miktarı ile çözeltiye geçen çinkonun değişimi (1000 ppm Sb³⁺, 3 M HCl ve 10 g / L 16 tartarik asit, 60 dev/dk, 25°C). (The degrees of dissolved zinc(mg) only used for cementation with different amounts of zinc added to the solution (25mL, 1000ppm Sb³⁺, 10g/L Tartaric acid, 60 rpm, 120 minute, 25°C))

Şekil 5. Değişen çinko miktarı ile zamana bağlı olarak antimon geri kazanımındaki değişimin (%) (0,2M Sb³⁺, 3M HCl, 60 dev/dk, 25°C). (Comparison of the alteration in antimony recovery (%) with different amount of zinc at constant temperature. (0.2M Sb³⁺, 3M HCl, 60 rpm, 25°C))

Şekil 7 zamana göre çözelti pH'sinin değişimini göstermektedir. İlgili şekilden de görüleceği üzere, stokiyometrik-1 eğrisi için değerlendirirsek, ilk 5 dakikada çözelti pH'si 1,70den 1,73e yükselmiştir. Bu süre içinde aynı zamanda yoğun bir hidrojen gazı çıkışı gözlenmiştir. pH'nin yükselme sebebi ise hidrojen gazı çıkışına bağlı olarak ortamdaki H⁺ iyonlarının azalmasıdır. Bu durum çinkonun öncelikli olarak serbest asit ile reaksiyona girmiş olduğunu ispatlamaktadır. 5. Dakikada 1,73 iken 1 saatin sonunda 1,35 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, Şekil 8'de tartışılan iki rejim aşamasını desteklemektedir. pH'daki bu düşüş sement olup çökmüş metalik antimonun çözünmesini hızlandırmış ve yeniden çözünmek suretiyle tartarik asidin daha çok disosiyeye olmasına neden olmaktadır. Daha fazla disosiyeye ortama daha fazla H⁺ iyonu vermesine dolayısıyla da pH değerinin düşmesine sebebiyet vermektedir. Şekil 3'te görülen verimdeki azalışın çözelti pH'sinin düşmesi ile bağlantılı olduğu görülmektedir.

Şekil 6. Değişen çinko miktarı ile zamana bağlı olarak antimon geri kazanımındaki değişimin (%) (0,2M Sb^{3+} , 4M HCl, 60 dev/dk, 25°C)

(Comparison of the alteration in antimony recovery (%) with different amount of zinc at constant temperature. (0.2M Sb^{3+} , 4M HCl, 60 rpm, 25°C))

Şekil 7. pH'nın zaman içindeki değişimi (1000 ppm Sb^{3+} , 3 M HCl and 10 g / L tartarik asit, 60 dev/dk, 25°C).

(Alteration of pH in time ((1000 ppm Sb^{3+} , 3 M HCl and tartaric acid of 10 g / L, 60 rpm, 25°C)).

Şekil 8'de çalkalamanın antimonun sementasyonu verimi üzerine etkisi yer almaktadır. İlgili şekilden görüleceği üzere, çözeltinin çalkalanması, sementasyon verimini belli ölçüde arttırmaktadır. 5 dakikada çalkalama kullanılarak % 38'lik bir verim elde edilirken, çalkalama olmadığı durumda verim % 30'un altında kalmıştır. Diğer taraftan çalkalama, semente olan antimonun yeniden çözünmesini hızlandırmaktadır. Çalkalamanın olmadığı durumda en yüksek verime ulaşmak zaman almıştır ve yeniden çözünme 60. dakikadan sonra başlamıştır. Çinko tozunun iki aşamalı olarak eklenmesi üzerine bir çalışma yapılarak çinko miktarını azaltarak antimon sementasyon veriminin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. 40 mg çinko ilavesinin olduğu ilk sementasyondan sonra çözelti süzülerek, süzülen çözeltiye stokiyometrik olarak aynı miktar çinko eklenerek sementasyon tekrarlanmıştır. Şekil 9'da çinko miktarına bağlı olarak tek ve iki aşamalı sementasyonun karşılaştırılması yer almaktadır. İlgili şekilden görüleceği üzere tek aşamalı sementasyonda 100 mg ile %100 geri kazanım sağlandığı durumda, iki aşamalı sementasyonda %40 daha az çinko ilavesi ile aynı verime erişilmiştir. Bu

durum şu şekilde açıklanabilir: çöken metalik antimon tozu, metalik Zn tozu üstüne biriktiğinden dolayı çinkonun reaksiyonunu kilitleyerek sementasyon veriminde bir düşüşe yol açmaktadır. Taze ilave edilen Zn tozu ile bu durum bertaraf edilmiş ve sementasyon veriminde ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Şekil 10'da çinko ile sementasyon (2M HCl, 60 dev/dk, 25°C, 5 dakika) sonucu elde edilen metalik antimon tozunun artan büyütme SEM görüntüleri yer almaktadır. İlgili şekle göre sırası ile 2000x ve 4000x büyütme, tozlar, sementasyon sonucu elde edildiği için poroz, büyük oranda granüler ve küresele yakın, ortalama tane boyutu 20 mikron civarındadır. Sementasyon sonrası hiçbir işlem yapılmamış haliyle üretilen numunede yapılan EDS analizi Şekil 11'de verilmektedir. Aynı tozun HCl ile muamele ve saf su ardından alkol ve aseton ile yıkanması ve vakumlu etüvde 24 saat bekletilmesi sonrasında yapılan XRF analizinde (Şekil 3.12) ise yapılan titrasyonlar ile uyumlu olarak $99,2\% \pm 0,8$ saflıkta antimon üretildiği görülmektedir.

Şekil 8. Çalkalamanın antimonun sementasyonu verimi üzerine etkisi. (25 mL, 1000 ppm Sb^{3+} , 10 g / L Tartarik asit, 60 rpm, 25°C, Stokiyometrik x1))

(The effect of shaking and stirring on the cementation of antimony at constant temperature. (25mL, 1000ppm Sb^{3+} , 10g/L Tartaric acid, 60 rpm, 25°C, Stoichiometric x1))

Şekil 9. Çinko miktarına bağlı olarak tek ve iki aşamalı sementasyonun karşılaştırılması (1000ppm Sb^{3+} , 3 M HCl ve 10g / L tartarik asit, 60 dev/dk, 5 dakika).

(Comparison of one step and two step cementation in the basis of Sb recovery (1000 ppm Sb^{3+} , 3M HCl and 10g / L tartaric acid, 60 rpm, 5 minutes)

Şekil 10. Çinko ile sementasyonu (2M HCl, 60 dev/dk, 25°C, 5 dakika) sonucu elde edilen metalik antimon tozunun artan büyütmelede SEM görüntüleri (a ve b; 2000x ve 4000xbüyütme, sırasıyla).
(SEM images at increasing magnifications (a and b; 2000x and 4000x, magnifications; respectively) of antimony powder produced by cementation using zinc (2M HCl, 60 rpm, 25°C, 5 minutes).

Element	Sb	Zn	O	Cl
% oranı	75,83	14,34	8,43	1,40

Şekil 11. Şekil 3.10'daki yapının EDS analizi
(EDS analysis of the structure in Fig. 3.10)

Şekil 12. 2M HCl, 60 dev/dk, 25°C, 5 dakika sonrası elde edilen numuneye ait XRF diyagramı
(The result of XRF diagram of obtained at 2M HCl, 60 rpm, 25°C, 5 min)

4. SİMGELER (SYMBOLS)

dev/dk : Dakikada devir
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
XRF : X ışınları Floresans izgeölçümü

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Gelecek yıllarda stratejik önemi olan metallerin rezervlerindeki azalış nedeni ile geri kazanımları büyük önem arz edecektir. Metallerin hidrometalurjik geri kazanımı, pirometalurjik yöntemlere göre daha çevre dostudur. Bu durum antimon için de geçerlidir. Dolayısıyla gelişen şartlar nedeniyle her ne kadar antimon için başarılı bir şekilde tatbik edilmiş olsa da pirometalurjik yöntemler yavaş yavaş yerini hidrometalurjik yöntemlere bırakacaktır.

Oksitli antimon cevherine uygulanan mikrodalga liç işlemi sonrasında elde edilen antimonun çözünme verimi sementasyon işlemi için çok yetersiz kalmıştır. Bu durum, klorlu antimon bileşiğinin kararlı olmadığına bir göstergesi olup tartarik asit ilavesinin gerekliliğini göstermiştir. Bu nedenle, bir sonraki deney serilerinde sentetik asidik çözeltiler hazırlanarak çinko tozu yardımıyla antimonun sementasyon verimi araştırılmıştır. Etkin, hızlı ve çevre dostu olan sementasyon yönteminin antimon çözeltilerine farklı miktarlarda metalik çinko tozu ilavesi ile yapılan deneylerde; zaman, sıcaklık, başlangıç antimon konsantrasyonu, çinko tozu miktarı, çözelti pH'si gibi çeşitli parametreler baz alınarak incelenmiştir. Yapılan deneyler ışığında;

- 1000 ppm Sb^{3+} içeren, 3M HCl ve 10 g / L tartarik asit çözeltisine çalkalamalı su banyosunda, 100 mg ve üzeri çinko ilavesi ile %100'e varan antimon geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır,
- Tartarik asidin antimon ile güçlü kompleks yaptığı bilinmektedir. Tartarik asit içeren antimon çözeltisinde

sementasyon işlemi sonucunda antimon, HCl varlığında geri çözülmüş ve dolayısıyla geri kazanım verimi düşmüştür. Bu bakımdan sadece HCl ile çözülmüş hale göre tartarik asitli ortam daha kararlı bir yapı olduğu için çöktürme veriminde düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

- Çözeltideki H^+ iyon konsantrasyonu ve beraberinde asitlik arttıkça -pH düşüklüğü- verim düşmüş, harcanan çinko miktarı artmış ve antimonun geri çözünme oranı artmıştır.
- Tek aşamalı sementasyona kıyasla iki aşamalı sementasyonda harcanan çinko miktarının daha düşük olduğu, dolayısıyla daha yüksek verim elde edildiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi de çöken metalik antimon tozunun, metalik Zn tozu üstüne birikmesinden dolayı sementasyon veriminde bir düşüşe yol açmasıdır, fakat taze ilave edilen Zn tozu ile bu durum bertaraf edilmiştir.
- Üretilen antimon tozunun seyreltik HCl ile muamelesi, ardından saf su ve aseton ile yıkanması ve oksidasyonu engellemesi amacıyla düşük sıcaklıkta vakumlu etüvde 24 saat bekletilmesi sonrasında yapılan XRF analizi sonucu $99,2 \pm 0,8$ saflıkta antimon üretildiği görülmüştür.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Marmara Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Birimi tarafından FEN-C-YLP-170419-0122 No'lu proje ile maddi olarak desteklenmiştir. Bu çalışmada katkısı bulunan Kimyasal Metalurji Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Jha, M., Kumar, V., & Singh, R., Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33 (1), 1-22, 2001.
2. Chang, F., Lo, S., & Ko, C., Recovery of copper and chelating agents from sludge extracting solutions. *Separation and Purification Technology*, 53 (1), 49-56, 2007.
3. Yiğit B. , Salihoğlu G. , Mardani-Aghabaglou A. , Salihoğlu N. K., Özen S., Recycling of sewage sludge incineration ashes as construction material, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1647-1664, 2020.
4. Birgören B., Sakallı Ü. S., Brass alloy blending problem from quality and cost perspectives: A multi-objective optimization approach, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (1), 433-445, 2021.
5. Nosier, S., Sallam, S., Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder. *Separation and Purification Technology*, 18 (2), 93-101, 2000.
6. El Batouti, M., Cementation reactions in the presence of nitrogen compounds, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263 (2), 548-553, 2003.
7. Dib, A., & Makhlofi, L., Cementation treatment of copper in wastewater: mass transfer in a fixed bed of iron spheres. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43 (10), 1265-1273, 2004.
8. Fouad, O., & Abdel Basir, S., Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards. *Powder Technology*, 159 (3), 127-134, 2005.
9. Ettler V., Mihaljevic M., Sebek O., Nechutny Z., Antimony availability in highly polluted soils and sediments -A comparison of single extractions, *Chemosphere* 68, 455-463, 2007.
10. Carré P., *Précis de Technologie et de Chimie Industrielle*, Tome Deuxième, Cinquième Edition, Librairie J.-B. Baillière et Fils, Paris., 1953.
11. Ye L., C. Y Tang, Chen S., Yang J., Zhang W., One-step extraction of antimony from low-grade stibnite in Sodium Carbonate-Sodium Chloride binary molten salt, *Journal of Cleaner Production*, 93, 134-139, 2015.
12. Hu X., Guo X., He M., Li S., pH-dependent release characteristics of antimony and arsenic from typical antimony-bearing ores, *Journal of Environmental Sciences*, 44, 171- 179, 2016.
13. Wikedzi A., Sandström A., Awe S. A., Recovery of antimony compounds from alkaline sulphide leachates, *International Journal of Mineral Processing*, 152, 26-35, 2016.
14. Lin H.K., Extraction of antimony by a copper chloride extractant, *Hydrometallurgy* 73, 283-291, 2004.
15. Guo X., Wu Z., He M., Removal of antimony(V) and antimony(III) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS), *Water Res.*, 43, 4327-4335, 2009.
16. Shokes T.E., Möller G., Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 282-287, 1998.
17. Buschmann J., Canonica S., Sigg L., Photoinduced oxidation of antimony(III) in the presence of humic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5335-5341, 2005.
18. Zhu J., Wu F., Pan X., Guo J., Wen D., Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes, *J. Environ. Sci.*, 23, 1066-1071, 2011.
19. Eliaz, N., & Gileadi, E., Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 191-301, 2008.
20. Kolbe, F., Mattusch, J., Wennrich, R., Weiss, H., Sorkau, E., Lorenz, W., Daus B., Analytical investigations of antimony-edta complexes and their use in speciation analysis. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21 (11), 2012.
21. Liu, L., Hu, Z., Cui, Y., Li, B., & Zhou, X., A facile route to the fabrication of morphology-controlled Sb₂O₃ nanostructures. *Solid State Sciences*, 12 (5), 882-886, 2010.
22. Han-ying, J., *Physical chemistry of hydrometallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
23. Razeghi, M., *Antimony: Characteristics, Compounds, and Applications*. Nova Science Pub., Hauppauge, NY, 2010.

24. Xin-ling, D., Research on the hydrolysis equilibrium of antimony trichloride in the Sb^{3+} -Cl⁻-H₂O system. *China Nonferrous Metallurgy*, 41 (5), 75-79, 2012.
25. Shadi M. Karazi, Mahmoud Moradi, Khaled Y. Benyounis, Statistical and Numerical Approaches for Modeling and Optimizing Laser Micromachining Process-Review, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, ISBN 9780128035818, 2019.
26. Kang, Sungbum & Gong, Jie & Ume, I., Determination of Optimum Values of Control Parameters to Reduce Laser Speckle Noise for Projection Moiré System. ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE 2011, 2011.
27. Bratsch S.G., Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15K, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18 (1), 1-21, 1989.
28. Van der Pas, V., & Dreisinger, D., A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*, 43 (1-3), 187-205, 1996.
29. Shamsuddin, M., *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2016.
30. Lew, R., The removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes using the copper-antimony process, in *Materials Engineering*. The University of British Columbia: Vancouver, Canada, 1994.
31. Krause, B., Sandenbergh, R., Optimization of cobalt removal from an aqueous sulfate zinc leach solution for zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, 155, 132-140, 2015.
32. Ponikvar M., Pihlar B., Žemva B., Potentiometric determination of antimony in metal(II) hexafluoroantimonates(V), *Talanta*, 58, 803-810, 2002.
33. Uysal A., Çetiner B.N., Morcalı M.H., Aktaş S., Antimony Recovery from Various Antimony Solutions and Determination of Optimal Conditions, 652-661, 2nd International Turkish World Engineering and Science Congress, November 7-10, Antalya, Türkiye, 2019.
34. Aktas S., (2011). Rhodium recovery from rhodium-containing waste rinsing water via cementation using zinc powder, *Hydrometallurgy*, 106, 71-75, 2011.
35. Farahmand F., Moradkhani D., Safarzadeh M.S., Rashchi F. Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminum powder, *Hydrometallurgy*, 98, 81-85, 2009.
36. Aktas S., Silver recovery from spent silver oxide button cells, *Hydrometallurgy* 104, 106-111, 2010.
37. Boyanov B.S., Konareva V.V., Kolev N.K., Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation, *Hydrometallurgy*, 73 (1-2), 163-168, 2004.
38. Bøckman O., Østvold T., Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes, *Hydrometallurgy*, 54 (2-3), 65-78, 2000.
39. Lew R., The removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes using the copper-antimony process, Master's thesis, The University of British Columbia, The Faculty of Graduate Studies, Vancouver, Canada, 1994.
40. Wu L., Li Y., Cao H., Zheng G., Copper-promoted cementation of antimony in hydrochloric acid system: A green protocol, *Journal of Hazardous Materials*, 299, 520-528, 2015.