



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Εξαγωγή αντιμονίου από συμπυκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας

Διπλωματική Εργασία

Μεγαλούδη Ραφαέλλα Αικατερίνη

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Αθήνα

Φεβρουάριος, 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Εξαγωγή αντιμονίου από συμπυκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας

Διπλωματική Εργασία

Μεγαλούδη Ραφαέλλα - Αικατερίνη

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

A. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

N. Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

H. Χαλικά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα

Φεβρουάριος, 2021

Copyright©, Ραφαέλλα - Αικατερίνη Μεγαλούδη, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	8
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	10
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	13
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	14
ABSTRACT	17
1. ANTIMONIO.....	20
1.1 Γενικά.....	20
1.2 Ιστορικά στοιχεία.....	21
1.3 Σύγχρονες χρήσεις αντιμονίου	22
1.4 Ορυκτολογία και γεωλογικά στοιχεία	24
1.5 Κοιτασματολογία	25
1.6 Οικονομική σημασία αντιμονίου.....	28
1.7 Εξαγωγική μεταλλουργία αντιμονίου	30
1.7.1 Προπαρασκευή και εμπλουτισμός μεταλλευμάτων.....	30
1.7.2 Πυρομεταλλουργική επεξεργασία ορυκτών του αντιμονίου	30
1.7.3 Υδρομεταλλουργική επεξεργασία ορυκτών του αντιμονίου	32
1.8 Αντιμόνιο και περιβάλλον	33
1.8.1 Αντιμόνιο στον αέρα.....	34
1.8.2 Αντιμόνιο στο έδαφος	34
1.8.3 Αντιμόνιο στο νερό	34
1.8.4 Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων που περιέχουν αντιμόνιο.....	34
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	36
2.1 Συμπεριφορά διαλύματος θειούχου νατρίου	36
2.2 Διάγραμμα “Eh-pH” για το σύστημα Sb-S-H ₂ O	39
3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	41
3.1 Γενικά.....	41
3.2 Περιγραφή – Προετοιμασία δείγματος.....	42

3.3	Κοκκομετρική ανάλυση	43
3.4	Χημική ανάλυση.....	43
3.5	Ορυκτολογική ανάλυση	44
3.6	Πειραματικές δοκιμές εκχύλισης.....	44
3.6.1	Γενικά	44
3.6.2	Συνθήκες εκχύλισης	44
3.6.3	Συσκευή εκχύλισης	45
3.6.4	Πειραματική διαδικασία.....	46
3.6.5	Πειραματικός σχεδιασμός	47
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	49
4.1	Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας	49
4.1.1	Υγρασία	49
4.1.2	Κοκκομετρική κατανομή	49
4.1.3	Χημική ανάλυση	50
4.1.4	Ορυκτολογική ανάλυση	51
4.1.4.1	XRD	51
4.1.4.2	SEM / EDS εγκιβωτισμένων σε ρητίνη συμπυκνωμάτων	52
4.1.4.3	SEM / EDS στο κοκκώδες υλικό συμπυκνώματος γαληνίτη	56
4.2	Αποτελέσματα εκχύλισης	60
4.2.1	Μεταβολή της συγκέντρωσης του θειούχου νατρίου	60
4.2.2	Μεταβολή της συγκέντρωσης του καυστικού νατρίου.....	62
4.2.3	Μεταβολή της πυκνότητας του πολφού	64
4.2.4	Μεταβολή της θερμοκρασίας.....	66
4.2.5	Επίδραση της θερμοκρασίας σε χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης Na ₂ S	69
4.2.6	Ορυκτολογικές αναλύσεις στα στερεά υπολείμματα εκχύλισης.....	70
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	72
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	75

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Πρωτεύοντα Ορυκτά του Αντιμονίου	24
Πίνακας 1.2. Δευτερεύοντα Ορυκτά του Αντιμονίου (Προσαρμογή από Multani et al. 2016)	25
Πίνακας 1.3. Παγκόσμια Εξόρυξη και Αποθέματα Αντιμονίου (Προσαρμογή από Anderson C. 2018).....	27
Πίνακας 1.4. Εκτιμώμενη Ικανότητα Εξόρυξης Αντιμονίου από τις Κύριες Εταιρείες Παραγωγής Παγκοσμίως (Προσαρμογή από Anderson C. 2018)	27
Πίνακας 2.1. Διαλυτότητες συσχετιζόμενων μεταλλικών θειούχων ενώσεων στο διάλυμα θειούχου νατρίου (Agozole Awe S., 2013)	39
Πίνακας 3.1. Σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών	48
Πίνακας 4.1. Αποτελέσματα ξηρής κοσκίνισης.....	50
Πίνακας 4.1. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης.....	51
Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής συγκέντρωσης Na ₂ S ...	61
Πίνακας 4.4. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής συγκέντρωσης NaOH.....	63
Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής πυκνότητας πολφού ..	65
Πίνακας 4.6. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής θερμοκρασίας	68
Πίνακας 4.7. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών στις ηπιότερες συνθήκες / χαμηλή συγκέντρωση Na ₂ S – χαμηλή θερμοκρασία.....	70

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Μαζώδες αυτοφυές αντιμόνιο. Příbram, Bohemia, Τσεχία.....	20
Εικόνα 1.2. Στιμπνίτης (ή αντιμονίτης), το πρωταρχικό ορυκτό του αντιμονίου.	21
Εικόνα 1.3. Χημικές αντιδράσεις τριοξειδίου του αντιμονίου στο μηχανισμό παραγωγής επιβραδυντικών φλόγας.	23
Εικόνα 1.4 Εσωτερική διάταξη πλακών σε μπαταρία μολύβδου-οξέος.....	24
Εικόνα 1.5 Η παγκόσμια παραγωγή αντιμονίου για το 2010 βασισμένη σε αναφορά σχετικά με το αντιμόνιο της USGS, το 2012.	26
Εικόνα 1.6. Στοιχεία σχετικά με το αντιμόνιο από τον κατάλογο των Πρώτων Υλών Κρίσιμης Σημασίας για την ΕΕ, έκδοση 2017. Τζεφέρης Π. 2017.....	28
Εικόνα 1.7. Η διακύμανση της τιμής του αντιμονίου στη διάρκεια μίας δεκαετίας (σε US \$/tn, Agowole Awe S. 2013)	29
Εικόνα 1.8. Διαγράμματα προσφοράς-ζήτησης του αντιμονίου (Agowole Awe S. 2013).....	29
Εικόνα 3.1. Συσκευή εκχύλισης και βοηθητικός εξοπλισμός	45
Εικόνα 3.2. Προετοιμασία του μέσου εκχύλισης (διάλυμα Na ₂ S και NaOH) σε ποτήρι ζέσεως, με μαγνητική ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση	46

Εικόνα 3.3. Διήθηση δειγμάτων πολφού 47

Εικόνα 3.4. Διαχωρισμός στερεών – υγρών πολφού μετά το πέρας της εκχύλισης 47

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής ανάκτησης αντιμονίου	37
Σχήμα 2.2. Διαγραμματική απεικόνιση των μοριακών συγκεντρώσεων S^{2-} , HS^- και H_2S στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH (Ayowole Awe S. 2013).....	37
Σχήμα 2.3. Διάγραμμα Eh-pH για το σύστημα Sb-S-H ₂ O στους 25°C, $(Sb)_T = 1$ mol/kg και $(Sb)_T = 3$ mol/kg (Ayowole Awe S., 2013).	39
Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής εργασιών	42
Σχήμα 4.1. Κοκκομετρική κατανομή συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας	50
Σχήμα 4.2. XRD συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας	52
Σχήμα 4.3. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις φάσης γαληνίτη (PbS) εγκιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος	53
Σχήμα 4.4. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις φάσης μπουλανζερίτη εγκιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας	54
Σχήμα 4.5. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη και σφαλερίτη εγκιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος.....	55
Σχήμα 4.6. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις εγκιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος	56
Σχήμα 4.7. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις μπουλανζερίτη κοκκώδους υλικού συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος	57

Σχήμα 4.8. Εικόνες SEM μικροαναλύσεις γαληνίτη και αρσеноπυρίτη κοκκώδους υλικού συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος	58
Σχήμα 4.9. Χαρτογράφηση στοιχείων (Pb: μπλε, Sb κίτρινο, S καφέ, As μωβ, μίγμα: κόκκινο Pb, πράσινο Sb, μπλε Cu) συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος.....	59
Σχήμα 4.11. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης του θειούχου νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης	60
Σχήμα 4.12. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης του θειούχου νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης	60
Σχήμα 4.13. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης του καυστικού νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης	62
Σχήμα 4.14. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης καυστικού νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης	63
Σχήμα 4.15. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα πυκνότητας πολφού.....	64
Σχήμα 4.16. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα πυκνότητας πολφού.....	64
Σχήμα 4.17. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία	67
Σχήμα 4.18. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία	67
Σχήμα 4.19. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο στις ηπιότερες συνθήκες εκχύλισης (χαμηλή θερμοκρασία/χαμηλή συγκέντρωση Na ₂ S)	69
Σχήμα 4.20. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο στις ηπιότερες συνθήκες εκχύλισης (χαμηλή θερμοκρασία/χαμηλή συγκέντρωση Na ₂ S).....	69
Σχήμα 4.20. Διαγράμματα XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης σε σύγκριση με το αρχικό συμπύκνωμα γαληνίτη (1 PbS, 2 Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁ , 3 FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄ , 4 ZnS, 5 SiO ₂)	71

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Υδρομεταλλουργίας» του Τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά τη χρονική περίοδο 2020-2021.

Επιθυμώ να εκφράσω σε αυτό το σημείο τις πιο θερμές ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Άνθιμο Ξενίδη Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ, αρχικά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος κι έπειτα για το διαρκές ενδιαφέρον και την αμέριστη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη και την Καθ. Ηλιάνα Χαλικά για το χρόνο που αφιέρωσαν στον έλεγχο της διπλωματικής αυτής εργασίας και για τις παρατηρήσεις τους.

Πρέπει να ευχαριστήσω ακόμη, ιδιαιτέρως, τους Δρ. Απόστολο Κούρτη και Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη μέλη Ε.ΔΙ.Π. του Τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ, για τη συνεχή προθυμία και διάθεση τους να με καθοδηγήσουν, βεβαίως για την καταλυτική βοήθεια τους στο σχεδιασμό, τη διεξαγωγή και την επιτυχή ολοκλήρωση των πειραμάτων καθώς και για την άψογη συνεργασία που διατηρήσαμε από την αρχή ως το τέλος της παραμονής μου στους Εργαστηριακούς χώρους.

Τέλος, ευχαριστώ τον Επ. Καθηγητή κ. Πέτρο Τσακιρίδη καθώς επίσης τον ΥΔ κ. Μπέτση Κωνσταντίνο για τη βοήθεια στην παρατήρηση των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και την κα Αδαμαντία – Δήμητρα Χαροκόπου για την εκτέλεση των χημικών αναλύσεων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντιμόνιο είναι ένα μέταλλο με εύρος τεχνολογικών εφαρμογών, το οποίο σπάνια συναντάται στη φύση μόνο του, για αυτό η έρευνα για την εξαγωγή του είναι σημαντική και διαδεδομένη.

Ενώσεις του αντιμονίου βρίσκουν εφαρμογή σχεδόν σε όλες τις σύγχρονες βιομηχανίες, με σημαντικότερη ένωση αυτή του τριοξειδίου του αντιμονίου (Sb_2O_3) που χρησιμοποιείται ως επιβραδυντικό φλόγας. Οι μελλοντικές χρήσεις του αντιμονίου χρήζουν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και αφορούν τον τεχνολογικό κυρίως τομέα, υπό τη μορφή σύνθετων ημιαγωγών και με κυριότερη αυτήν, της ανάπτυξης μίας νέας γενιάς μέσων αποθήκευσης δεδομένων.

Το αντιμόνιο συγκαταλέγεται στις Πρώτες Ύλες Κρίσιμης Σημασίας (CRMs) από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Πρόκειται για Πρώτες Ύλες ισχυρής οικονομικής και στρατηγικής σπουδαιότητας των οποίων κρίνεται αναγκαία η διασφάλιση ανεφοδιασμού τους. Κατέχει εξέχουσα σημασία σε Ευρωπαϊκό Επίπεδο λόγω του εύρους εφαρμογής του, του υψηλού κινδύνου εφοδιασμού, (αφού εισάγεται εξ' ολοκλήρου) και επειδή δεν έχει αξιόλογο υποκατάστατο με βάση τις εξειδικευμένες ιδιότητες του.

Στην Ελλάδα κοιτάσματα αντιμονίου υπάρχουν στο Καλλυντήριο της Ροδόπης, βόρεια της κωμόπολης Λαχανά, στο ορεινό συγκρότημα Κρουσίων Κυκλίας, στην Κέραμο Χίου και σε μεταλλεία της Β.Α. Χαλκιδικής, στα μεταλλεία Κασσάνδρας, στις περιοχές Στρατωνίου και Ολυμπιάδας.

Στις περιπτώσεις όπου υπάρχει εκμετάλλευση μικτών θειούχων ορυκτών, όπως σε αυτήν της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής, το αντιμόνιο στο κύκλωμα εμπλουτισμού συλλέγεται μαζί με τον γαληνίτη. Όμως, η παρουσία του όπως και του αρσενικού στα συμπυκνώματα γαληνίτη, θεωρείται από τους πελάτες ακαθαρσία και για το λόγο αυτό επιβάλλουν σημαντικά πρόστιμα, όταν η συγκέντρωσή τους στο συμπύκνωμα υπερβαίνει κάποιες οριακές τιμές. Στη διπλωματική αυτή εργασία, εξετάζεται ο τρόπος ανάκτησης του αντιμονίου από τα συμπυκνώματα του

γαληνίτη Ολυμπιάδας, που στοχεύει αφενός στον καθαρισμό των συμπυκνωμάτων, επομένως στην αποφυγή των προστίμων και αφετέρου στην αξιοποίηση του περιεχομένου αντιμονίου με την πώληση του στις αγορές υλικών. Ταυτόχρονα, εξετάζεται και η παράλληλη εκχύλιση του αρσενικού, δεδομένου ότι αυτή καθορίζει επίσης σημαντικά το κόστος στην αγορά του μικτού συμπυκνώματος θειούχου μόλυβδου.

Για την πειραματική έρευνα λήφθηκε δείγμα συμπυκνώματος γαληνίτη από το μεταλλείο της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής που περιέχει υψηλό ποσοστό αντιμονίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την υδρομεταλλουργική εξαγωγή του περιεχομένου, εκτελώντας δοκιμές εκχύλισης με αλκαλικά θειούχα διαλύματα. Οι συνθήκες επιλέχθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία και κυρίως βασίστηκαν σε αυτές που εφαρμόστηκαν στην υδρομεταλλουργική εξαγωγή αντιμονίου από αργυρούχα συμπυκνώματα χαλκού στο παρελθόν από τη μεταλλουργική εταιρεία Sunshine Mine. Αν και τα χαρακτηριστικά του συμπυκνώματος της περίπτωσης του Sunshine Mine σε σχέση με αυτά του συμπυκνώματος Ολυμπιάδας ήταν διαφορετικά, κυρίως ως προς το είδος του μεταλλεύματος (συμπύκνωμα χαλκού έναντι συμπυκνώματος μόλυβδου) αλλά και ως προς την αρχική συγκέντρωση αντιμονίου, εντούτοις τα χημικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν ομοιότητες οπότε όμοιες συνθήκες μπορεί να επιλεγούν και για τις δύο περιπτώσεις.

Για το χαρακτηρισμό του συμπυκνώματος γαληνίτη της Ολυμπιάδας, μετρήθηκε η υγρασία του δείγματος, έγινε κοκκομετρική κατανομή με υγρή κοσκίνιση και μέτρηση με laser, με επερχόμενη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με υγρή διαλυτοποίηση του στερεού και με ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) και διασταύρωση των αποτελεσμάτων με τις αναλύσεις της Ελληνικός Χρυσός. Ακόμη, για την ορυκτολογική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDS) εγκιβωτισμένων σε ρητίνη συμπυκνωμάτων αλλά και του υλικού στην κοκκώδη του μορφή.

Οι παράμετροι οι οποίες εξετάστηκαν με σκοπό τον καθορισμό των «βέλτιστων» συνθηκών που θα οδηγούσαν στο υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης του αντιμονίου κατά τη διάρκεια των δοκιμών, ήταν η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων της εκχύλισης, δηλαδή του θειούχου νατρίου (Na_2S) και του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), η πυκνότητα του πολφού και η θερμοκρασία.

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η εξαγωγή του Sb αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης και την αύξηση της συγκέντρωσης του Na_2S .
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH οδηγεί στη μείωση της εξαγωγής του Sb.
- Ο μεγαλύτερος ρυθμός εξαγωγής Sb επιτυγχάνεται για την μικρότερη πυκνότητα πολφού.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τον ρυθμό εξαγωγής Sb.

Επίσης τα παράλληλα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης με τις ίδιες συνθήκες έδειξαν όσον αφορά το αρσενικό, ότι :

- Η εξαγωγή του αρσενικού επίσης ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας.

- Η αύξηση της συγκέντρωσης του Na_2S στο διάλυμα εκχύλισης έχει μικτή επίδραση. Ευνοεί την εξαγωγή μέχρι συγκεντρώσεως ίσης με την ενδιάμεση τιμή και στη συνέχεια υποχωρεί με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH σε αντίθεση με την περίπτωση του αντιμονίου ευνοεί την εξαγωγή του αρσενικού σε ποσοστά όμως που ούτως ή άλλως παραμένουν αρκετά χαμηλά
- Ο χρόνος παραμονής έχει επίσης θετική επίδραση σε όλες τις περιπτώσεις.
- Η αύξηση της πυκνότητας του πολφού ευνοεί.

ABSTRACT

Antimony is a metal with a wide range of technological applications, which is rarely found in nature alone, which explains why the research about its extraction is important.

Antimony compounds are used in almost all modern industries, with the most important compound being antimony trioxide (Sb_2O_3) used as a flame retardant. The future uses of antimony are of particular interest and relate mainly to the technological field, in the form of complex semiconductors and, more importantly, to the development of a new generation of data storage media.

Antimony is considered by the European Commission as one of the «Critical Raw Materials» (CRMs). These are Raw Materials of strong economic and strategic importance for which it is necessary to ensure their supply. It is of paramount importance at European level because of its scope of application, the high risk of supply, (since it is only imported) and because it does not have a remarkable substitute based on its specialized properties.

In Greece, there are deposits of antimony in the Kallyntirio of Rodopi, north of the town of Lahana, in the mountain complex of Krousia Kilkis, in Keramos of Chios, and in mines of NE. Halkidiki, in the mines of Kassandra and the areas of Stratoni and Olympiada.

In cases where there is an exploitation of mixed sulfur minerals, such as that of Olympiada, Halkidiki, the antimony in the enrichment circuit is collected together with the galena. However,

the presence of antimony, as well as arsenic in the concentrates of galena, are considered by customers as impurities and for this reason, they impose significant fines, when their concentration in the concentrate exceeds some limit values. In this dissertation, the way of recovery of antimony from the concentrates of Olympiada galena is examined, which aims, on the one hand at the purification of the concentrates, therefore at the avoidance of fines, and on the other hand at the utilization of the antimony content by selling it to the material markets. At the same time, the parallel extraction of arsenic is examined too, as it significantly determines the cost of purchasing the mixed lead sulfide concentrate.

For the experimental research, a sample of galena concentrate was taken from the mine of Olympiada, Halkidiki, which contains a high percentage of antimony. This sample was used for the hydrometallurgical extraction of the contents, performing extraction tests with alkaline sulfide solutions. The conditions were selected based on the bibliography and mainly based on those applied to the hydrometallurgical extraction of antimony from silver-containing copper concentrates in the past by the metallurgical company Sunshine Mine. Although the characteristics of the Sunshine Mine concentrate were different from those of the Olympiada concentrate, mainly in terms of the type of ore (copper concentrate versus lead concentrate) but also in terms of the initial antimony concentration, however it is appeared to have some of the chemical characteristics in common so similar conditions can be chosen for both cases.

For the characterization of the galena concentrate of Olympiada, the humidity of the sample was measured, particle size distribution was performed by liquid sieving and laser measurement, with upcoming comparison of the results of the two methods, chemical analysis was performed by liquid solubilization of the solid and by X-ray fluorescence analysis (X-Ray Fluorescence, XRF) and cross-referencing of the results with the analyses of Hellenic Gold. Also, for the mineralogical analysis, the methods of X-Ray Diffraction (XRD) analysis and the scanning electron microscopy (SEM / EDS) of resin-encapsulated concentrates and the material in its granular form, were used.

The parameters that were tested in order to determine the «optimal» conditions that would lead to the highest recovery rate of antimony during the tests, were the concentration of the extraction reagents, namely sodium sulfide (Na_2S) and sodium hydroxide (NaOH), pulp density and temperature.

Based on the results of the extraction tests, the following conclusions are drawn:

- Sb extraction increases with increasing reaction time and increasing Na_2S concentration.
- Increasing the NaOH concentration leads to a decrease in Sb extraction.

- The highest Sb extraction rate is achieved for the lowest pulp density.
- The increase in temperature favors the extraction rate Sb.

Also, the parallel results of the extraction tests under the same conditions concerning the arsenic showed that:

- The extraction of arsenic is also favored by the increase in temperature.
- Increasing the Na_2S concentration in the extraction solution has a mixed effect. Favors extraction to a concentration equal to the intermediate value and then decreases with a further increase in concentration.
- Increasing the concentration of NaOH in the case of antimony favors the export of arsenic in percentages that in any case remain quite low.
- The time of leaching also has a positive effect in all cases.
- Increasing the pulp density favors the extraction of arsenic.

1. ANTIMONIO

1.1 Γενικά

Το αντιμόνιο είναι χημικό στοιχείο της VA ομάδας του Περιοδικού Πίνακα και βρίσκεται ακριβώς κάτω από το αρσενικό. Είναι ένα εύθρυπτο μέταλλο λευκού-γκρίζου χρώματος, το οποίο εμφανίζει φτωχή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Ο ατομικός του αριθμός είναι 51, το ατομικό του βάρος 122 γραμμομόρια και η πυκνότητα του $6,697 \text{ g/cm}^3$, στους 26°C (Lide, 2007). Τήκεται στους 630°C και η θερμοκρασία βρασμού του είναι 1380°C . Δεν επηρεάζεται από τον αέρα σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ καίγεται παράγοντας λευκό-πράσινο καπνό. Παρόμοια με το αρσενικό, συναντάται με τέσσερις αριθμούς οξειδωσης : -3, 0, +3 και +5 (Murtani et al, 2016). Στη Δύση απομονώθηκε πρώτα από τον Vannoccio Biringuccio και περιγράφηκε το 1540 (Miller, 1973).



Εικόνα 1.1. Μαζώδες αυτοφυές αντιμόνιο. Příbram, Bohemia, Τσεχία.

Πηγή: http://www.geo.auth.gr/106/1_elements/antimony.htm

1.2 Ιστορικά στοιχεία

Η αγγλική λέξη antimony, η οποία χρησιμοποιείται τους τελευταίους δύο τρεις αιώνες για να χαρακτηριστεί το στοιχείο αντιμόνιο, έχει ελληνική προέλευση και ετυμολογείται από το «αντί» + «μόνος», ως δηλαδή το μέταλλο που δεν το βρίσκεις μόνο του. Το αυτοφύες αντιμόνιο είναι ένα μέταλλο που απαντάται σπάνια στη φύση, εξαιτίας της έντονης έλξης του με το θείο και μέταλλα όπως χαλκό, μόλυβδο και άργυρο. Η πιο συνηθισμένη μορφή του είναι ως θειούχο ορυκτό, το σημαντικότερο εκ των οποίων είναι ο **στιμπνίτης** (Sb_2S_3) (Lide, 2007). Το όνομα του ήταν δάνειο από μία Αιγυπτιακή διάλεκτο, όπως αποκρυπτογραφήθηκε από ιερογλυφικές επιγραφές κατά μήκος της Κόκκινης Θάλασσας, το οποίο και αναφερόταν στο φυσικό σουλφίδιο του αντιμονίου ως «stem», αυτό μεταφράστηκε στα Ελληνικά ως «στίμμι» ή «στίβι» και αργότερα στα λατινικά ως «stibium», απ' όπου προήλθε ο επίσημος χημικός συμβολισμός του **Sb**, που δόθηκε από τον Jöns Jakob Berzelius (Dufrenoy, 1950, Χατζάτογλου, 2012, Miller, 1973).



Εικόνα 1.2. Στιμπνίτης (ή αντιμονίτης), το πρωταρχικό ορυκτό του αντιμονίου.

Πηγή: <https://www.earthmagazine.org/article/mineral-resource-month-antimony>

Το αντιμόνιο και οι ποικίλες ενώσεις του είναι γνωστές από αρχαιοτάτων χρόνων, προκύπτουν μάλιστα αναφορές από 6000 χρόνια πριν. Υπάρχουν ενδείξεις ότι στην αρχαία Αίγυπτο, συνθετικές ενώσεις του αντιμονίου χρησιμοποιούνταν ως χρωστικές για το γυαλί αλλά επίσης σαν σκιά ματιών και φρυδιών ανάμεσα σε άλλα (Shortland, 2012, Selim, 2002). Στην αρχαία ιστορία, το σουλφίδιο του αντιμονίου χρησιμοποιούνταν για αισθητικούς σκοπούς, ενώ ευρήματα έδειξαν ότι η χρήση του δεν περιοριζόταν εκεί καθώς βάζα και διακοσμητικά σκεύη φαίνεται να είχαν καλούπια από αντιμόνιο. Μεταξύ των χρονολογιών 2500 και 2000 π.Χ., χρησιμοποιούσαν το αντιμόνιο σαν επένδυση του χαλκού (Anderson, 2018). Στην Ελλάδα έχουμε επίσης αναφορές του αντιμονίτη (Sb_2S_3), από τον Διοσκουρίδη τον Πεδάνιο (1^{ος} μΧ), ο οποίος θεωρείται ως ο διασημότερος φαρμακολόγος της αρχαιότητας (Τζεφέρης, 2017).

Πλήθος εφαρμογών συνεχίζουν με το πέρασ των χρόνων καθώς αποτέλεσε συστατικό στοιχείο σε στολίδια, κοσμήματα και κράματα. Εφαρμογές βρίσκει και στην ιατρική, πρωταρχικά ως εμετογόνο με τη μορφή της ένωσης $K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2 \cdot 3H_2O$, αργότερα ως καθαρτικό για την εξυγίανση και την αποτοξίνωση του ανθρώπινου σώματος (Lide, 2007). Άλλες ενώσεις του αντιμονίου χρησιμοποιούνταν επίσης για ιατρικούς σκοπούς, όπως οι οργανικές του ενώσεις για

αντιπρωτοζωικά φάρμακα προς αντιμετώπιση των παρασιτικών ασθενειών. Λόγω της τοξικότητας και της δυσχέρειας στη χορήγηση του, η τελευταία έχει περιοριστεί στο ελάχιστο (Abdi et al, 2003). Το μεταλλικό αντιμόνιο είναι πολύ εύθραυστο για να χρησιμοποιηθεί από μόνο του, για αυτό και στις περισσότερες περιπτώσεις αποτελεί συστατικό ένωσης ή κράματος. Η ανάπτυξη του στηριζόμενη σε αυτό το γεγονός ήταν αργή, μέχρι να συναντήσει στρατιωτικές εφαρμογές και να δημιουργηθεί μία καινούργια αγορά ειδικότερα στον πόλεμο μεταξύ Ρωσίας και Ιαπωνίας το 1905, όπου η ζήτηση αυξήθηκε κατακόρυφα. Το αντιμόνιο χρησιμοποιήθηκε πολύ, επίσης, κατά τη διάρκεια του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου. Έδειξε να είναι το βέλτιστο συστατικό για σχηματισμό κράματος με το μόλυβδο. Έτσι τα κράματα του, όπως και ποικίλες άλλες ενώσεις που περιείχαν αντιμόνιο ως ένα από τα κύρια συστατικά, βρήκαν χρήση σε πληθώρα πυρομαχικών όπως πυροκροτητές, πανοπλίες, εξαρτήματα ιχνηλάτησης και άλλα (Anderson, 2018). Μάλιστα πριν τον Β΄ Π.Π. ειπώθηκε ότι: «Το αντιμόνιο έχει περισσότερες εφαρμογές καθαρά στρατιωτικού χαρακτήρα από ότι τα άλλα στρατηγικά μέταλλα και πιθανώς τις σημαντικότερες αν εξαιρεθούν αυτές του υδραργύρου» (Rush, 1939). Η στρατιωτική χρήση του αντιμονίου συνεχίζεται επίσης σήμερα για την κατασκευή πυρομαχικών, πυροκροτητών, ανιχνευτών κ.ο.κ. Η αύξηση της μαζικής παραγωγής αυτοκινήτων έδωσε ακόμα μεγαλύτερη ώθηση στο αντιμόνιο ως το κύριο συστατικό των μπαταριών μόλυβδου- οξέος (Anderson, 2018).

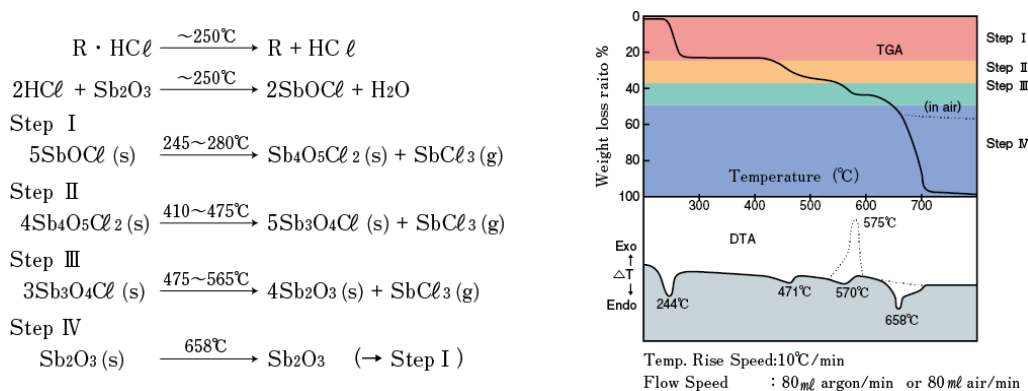
1.3 Σύγχρονες χρήσεις αντιμονίου

Το αντιμόνιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ευρύτερα στη σύγχρονη εποχή. Κάποιες από τις τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες το αντιμόνιο έχει καταλυτική θέση είναι στη βιομηχανία ημιαγωγών στην ανίχνευση αερίων υδρογονανθράκων, ως ανιχνευτής υπερύθρων (για την κατασκευή τους συνδυάζεται με λεπτές φέτες (wafers) πυριτίου), στον εμποτισμό γραφιτικών εξαρτημάτων για αύξηση αντοχής στη θερμότητα, σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, μαζί με το βηρύλλιο, σε πηγές εκκίνησης νετρονίων, ως χρωστική στη βιομηχανία γυαλιού, σε διόδους, αγωγούς ασφαλείας, γεννήτριες καπνού, σπέρτα ασφαλείας, για την πρόσμιξη σε κεραμικά υλικά και αλλού (Tianshu & Hing, 1999· Lide, 2007). Το «Antimony black», δηλαδή λεπτόκοκκο μεταλλικό αντιμόνιο, αξιοποιείται σε καλούπια άλλων μετάλλων και γύψου (Anderson, 2018).

Οξειδία τα οποία περιέχουν αντιμόνιο και σίδηρο προκύπτει ότι έχουν καταλυτικές δράσεις μεταξύ των άλλων στην οξείδωση του προπυλενίου και ταυτόχρονα παρουσιάζουν σημαντική συνεισφορά στην ανόργανη ανταλλαγή ιόντων χάρη στη θερμική σταθερότητα και τη διαφορική τους επιλεκτικότητα (επιλεκτικοί προς ορισμένα αλκάλια) (Rawat & Singh, 1976· Rawat & Singh, 1984). Παρόλα αυτά η αγορά του αντιμονίου δε βασίζεται στις παραπάνω εφαρμογές. Τη σημαντικότερη ένωση του αντιμονίου αποτελεί το τριοξείδιο του (Sb_2O_3), το οποίο παράγεται από πύρωση του αντιμονίτη σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Οι ποιότητες του τριοξειδίου του αντιμονίου που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι καθαρότητας της τάξεως του 99,2 - 99,5% περικλείοντας διάφορες ακαθαρσίες, όπως αρσενικό, σίδηρο και μόλυβδο. Παράλληλα καθορίζονται με βάση την αντοχή του προϊόντος, συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων (Abdi et al, 2003· Anderson, 2018).

Η μεγαλύτερης σημασίας εφαρμογή του τριοξειδίου του αντιμονίου είναι αυτή, ως επιβραδυντικό φλόγας με αλογόνα για κόλλες, στεγανωτικά, πλαστικά, χρώματα, υφάσματα και καουτσούκ με παράπλευρη εφαρμογή, ως καταλύτης για παραγωγή PET (polyethylene terephthalate, τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο). Το πεντοξείδιο του αντιμονίου όπως και το αντιμονικό νάτριο ($NaSb(OH)_6$) εφαρμόζονται επίσης, ως επιβραδυντικά φλόγας με επιπλέον χρήση εκείνης του εξευγενισμού (αφαίρεση φουσαλίδων) και μη αποχρωματισμού του οπτικού γυαλιού και γυαλιού CRT. Οι αυξημένης ζήτησης αγορές για επιβραδυντικά φλόγας περιλαμβάνουν ηλεκτρονικά είδη, πλαστικά

υφάσματα για την κατασκευή παιδικών ενδυμάτων, αεροσκαφών, καλυμμάτων σε καθίσματα αυτοκινήτων και κλινοσκεπασμάτων. Σπουδαία πυρίμαχη ένωση είναι το τριχλωριούχο αντιμόνιο (σε μία φωτιά, το αντιμόνιο και το χλώριο σχηματίζουν ανασυνδυαζόμενα ασταθείς ενώσεις που απομακρύνουν τον αέρα πνίγοντας τις φλόγες) (Abdi et al, 2003· Anderson, 2018).



Εικόνα 1.3. Χημικές αντιδράσεις τριοξειδίου του αντιμονίου στο μηχανισμό παραγωγής επιβραδυντικών φλόγας.

Πηγή: <https://www.nihonseiko.co.jp/en/products/technical/flame-retardant/>

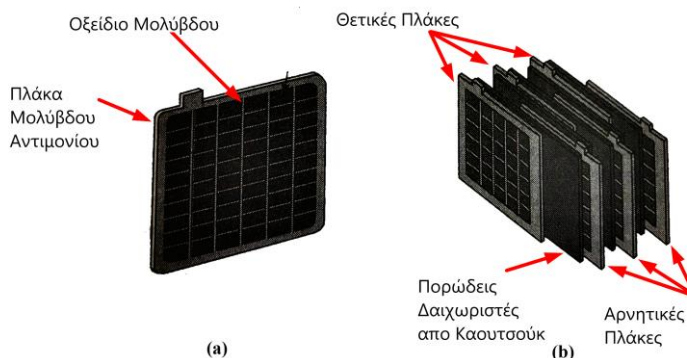
Το κράμα αντιμονίου- μολύβδου είναι αξιόλογο προϊόν στη μεταλλουργία μολύβδου. Τα κράματα αυτά σε διάφορες αναλογίες μεταξύ των δύο κύριων συστατικών αξιοποιούνται στην παραγωγή μπαταριών ανάφλεξης και εκκίνησης, σε πυρομαχικά, ανθεκτικές στη διάβρωση αντλίες, σωλήνες επένδυσης δεξαμενών, στέγες, περιβλήματα καλωδίων, ρουλεμάν κατά της τριβής (Anderson, 2018).

Όσον αφορά μελλοντικές χρήσεις του αντιμονίου, πιστεύεται ότι το αντιμόνιο θα χρησιμοποιηθεί ως σύνθετος ημιαγωγός (π.χ. GaSb , InSb). Το οξείδιο Αντιμονίου-Κασσίτερου προβλέπεται να αντικαταστήσει το οξείδιο Ινδίου-Κασσίτερου που χρησιμοποιείται στις οθόνες LCD, όπως επίσης στα φωτοβολταϊκά κύτταρα, λόγω του χαμηλού του κόστους. Μία σημαντική πρωτοπόρα χρήση του αντιμονίου είναι η ανάπτυξη μίας νέας γενιάς μέσων αποθήκευσης δεδομένων, τα οποία θα αντικαταστήσουν τις υπάρχουσες συσκευές αποθήκευσης μνήμης (μνήμη φλας), που χρησιμοποιούνται σήμερα σε υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα και δευτερεύουσες συσκευές αποθήκευσης (USB). Αυτή η νέα γενιά θα χρησιμοποιεί κράμα γερμανίου, αντιμονίου και τελλουρίου (Ge₂Sb₂Te₅), γνωστό ως «GST», η οποία μεταξύ άλλων θα είναι τριάντα φορές πιο γρήγορη από την κλασική μνήμη φλας (Ayowole Awe, 2013).

Η κατανάλωση αντιμονίου κατανέμεται στις διάφορες χρήσεις της ως εξής: το 72% της συνολικής παραγωγής αφορά τα επιβραδυντικά φλόγας, το 10% την αυτοκίνηση συμπεριλαμβανομένων των μπαταριών, 10% σε χημικά σκευάσματα, 4% στις βιομηχανίες γυαλιού και κεραμικών και το τελευταίο 4% σε άλλες χρήσεις. Οι ΗΠΑ, η Ιαπωνία και η Δ. Ευρώπη που μαζί αντιπροσωπεύουν το 70% της παγκόσμιας ζήτησης κυριαρχούν στην κατανάλωση αντιμονίου (Anderson, 2018).

Προς το παρόν η δευτερογενής παραγωγή αντιμονίου αποτελεί το 20% της συνολικής παραγωγής του και είναι αποτέλεσμα κυρίως της ανακύκλωσης μπαταριών μολύβδου-οξέος και σε κατά πολύ μικρότερο βαθμό, των υπολειμμάτων της εξαγωγικής μεταλλουργίας χαλκού, χρυσού και μολύβδου. Οι δευτερεύουσες αυτές πηγές αντιμονίου αποκτούν ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον, διότι οι διαχειριστές της επεξεργασίας των παραπάνω μετάλλων αναγκάζονται να εκμεταλλεύονται όλο και πιο φτωχής ποιότητας μεταλλεύματα, όπως επίσης να έρχονται διαρκώς αντιμέτωποι με αυστηρότερους περιβαλλοντικούς ελέγχους, καθιστώντας την απόρριψη ή αποθήκευση τελμάτων

που περιέχουν αντιμόνιο δυσκολότερη (Durront & Binnemans, 2017). Ακόμη το αντιμόνιο και ο αντιμονιούχος μόλυβδος ανακτώνται από ενδιάμεσα προϊόντα τήξης όπως σκωρίες, σκόνη από τις καμίνους και τέλματα επεξεργασίας των βιομηχανιών μολύβδου - χαλκού. Η παροχή της δευτερογενούς παραγωγής αντιμονίου μπορεί να υπερβεί εκείνη της πρωτογενούς, ιδιαίτερα σε ό,τι αφορά τις ειδικές εφαρμογές μολύβδου – αντιμονίου (Anderson, 2018).



Εικόνα 1.4 Εσωτερική διάταξη πλακών σε μπαταρία μολύβδου-οξέος.

Πηγή: <https://electricalacademia.com/batteries/lead-acid-battery-construction-working-charging/>

1.4 Ορυκτολογία και γεωλογικά στοιχεία

Το αντιμόνιο εμφανίζεται στο φλοιό της γης σε αφθονία περίπου 0,2 mg/kg. Είναι χαλκόφιλο, συνυπάρχει μαζί με το θείο και βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος και το ασήμι, με τη μορφή σύνθετων θειούχων ορυκτών. Εμφανίζεται είτε ως διακριτό αντιμόνιο ή ως σουλφίδιο, όπως ο σιμπνίτης, σύνθετα θειούχα ορυκτά, όπως ο τετραεδρίτης, σπάνια με τη μορφή αντιμονιδίων, όπως είναι ο aurostibite (ορυκτό αντιμονιούχου χρυσού AuSb_2), είτε τέλος ως δευτερεύον συστατικό – ιχνοστοιχείο σε σουλφίδια, όπως ο αρσеноπυρίτης και ο πυρίτης. Στη φύση απαντώνται περισσότερα από εκατό ορυκτά του αντιμονίου (Anderson, 2012).

Πίνακας 1.1. Πρωτεύοντα Ορυκτά του Αντιμονίου

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Andorite	$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$	Gabrielite	$\text{Ti}_6\text{Ag}_3\text{Cu}_6(\text{As,Sb})_9\text{S}_{21}$	Stibiconite	$\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Annivite	$\text{Cu}_{12}(\text{As,Bi,Sb})_4\text{S}_{13}$	Geocronite	$\text{Pb}_5(\text{As,Sb})_{12}\text{S}_8$	Stibiobismuthine	$(\text{Bi,Sb})_4\text{S}_7$
Aurostibite	AuSb_2	Gerstleyite	$\text{Na}_2(\text{As,Sb})_8\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Stibiocolumbite	$\text{Sb}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$
Bertheriete	FeSb_2S_4	Gudmundite	FeSbS	Stibiodomeykrite	$\text{Cu}_3(\text{As,Sb})$
Boulangerite	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	Horsfordite	Cu_6Sb	Stibioenargite	$\text{Cu}_3(\text{As,Sb})_4$
Bournonite	PbCuSbS_3	Jamesonite	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	Stibiolumonite	$\text{Cu}_3(\text{As,Sb})_4\text{S}_4$
Breithauptite	NiSb	Kermesite	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$	Stibio-tellurobismutite	$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$
Cervantite	Sb_2O_4	Livingstonite	HgSb_4S_7	Stibnite	Sb_2S_3
Cylindrite	$\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{12}$	Meneghinite	$\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$	Tetrahedrite	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Dyscrasite	Ag_3Sb	Ramdohrite	$\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_3\text{S}_9$	Ullmanite	NiSbS
Falkmanite	$\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$	Romeite	$5\text{CaO}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$	Valentine	Sb_2O_3
Famatinite	Cu_3SbS_4	Senarmontite	Sb_2O_3	Zinckenite	PbSb_2S_4
Franckeite	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	Stenhuggarite	$\text{CaFeSbAs}_2\text{O}_7$		
Freibergite	$(\text{Cu,Ag})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Stephanite	Ag_5SbS_4		

Προσαρμογή από Corby G. Anderson, 2012.

Βιομηχανικά το ορυκτό που συγκεντρώνει επάνω του το περισσότερο ενδιαφέρον είναι ο σιμπνίτης. Τα κοιτάσματα σιμπνίτη βρίσκονται, συνήθως, στις φλέβες χαλαζία. Τα κυριότερα κοιτάσματα ορυκτών αντιμονίου εμφανίζονται σε περιβάλλοντα που έχουν υποστεί διάβρωση, με

ισχυρή την παρουσία από ακολουθίες πυριτικών ιζηματογενών πετρωμάτων. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών απαντάται σε περιοχές ορογένεσης στις ζώνες χρυσοφόρου μεταλλοφορίας. Οι ζώνες απόθεσης του αντιμονίου μπορούν να είναι παράλληλα, αλλά συνήθως είναι ενδιάμεσα στις αλληπάλληλες πορφυριτικές ζώνες μεταλλοφορίας «χαλκού-κασσίτερου-βολφραμίου». Μπορούν ακόμη να είναι σε ξεχωριστές ζώνες «αντιμονίου-χρυσού» και «αντιμονίου-χρυσού-βολφραμίου», με τις πιο συνηθισμένες να είναι οι εμπλουτισμένες με αντιμόνιο χρυσοφόρες ζώνες σε φλέβες χαλαζία, χαμηλής θερμοκρασίας. Οι συγκεκριμένες όμως κρίνονται άνευ ενδιαφέροντος με βάση τα περιεχόμενα μέταλλα. Οι σπουδαιότερες πηγές του μετάλλου, βέβαια, θεωρείται ότι προκύπτουν από βασικές εμπλουτισμένες με μέταλλο σχιστολιθικές πλάκες, κάτω από ισχυρούς παράγοντες μεταμόρφωσης του ηπειρωτικού φλοιού, ή συνυπάρχουν με ιζηματογενή, ηφαιστειογενή ή καρστικοποιημένα ασβεστολιθικά πετρώματα. Υπάρχουν λίγες Αρχέγονες, αλλά πολυάριθμες Παλαιοζωικές και Καινοζωικές αποθέσεις. Η παρουσία αντιμονίου ελέγχεται συχνά από υδροθερμικά αλκαλικά διαλύματα, μεταξύ των άλλων, τα κοιτάσματα από οξίνιση ή έντονη πτώση θερμοκρασιών (Anderson, 2018).

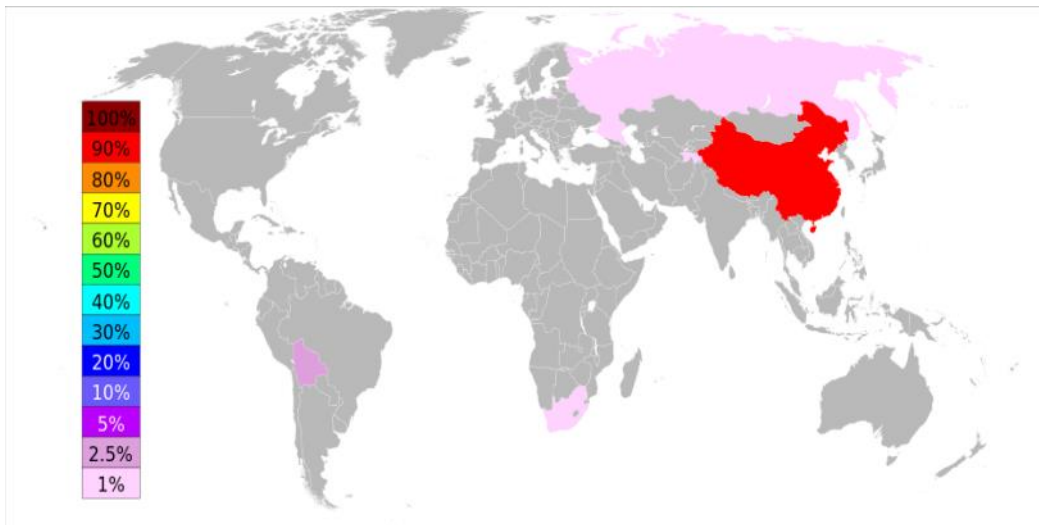
Πίνακας 1.2. Δευτερεύοντα Ορυκτά του Αντιμονίου (Προσαρμογή από Multani et al. 2016)

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Biehlite	[(Sb,As)O] ₂ MoO ₄	Nadorite	PbSbO ₂ Cl
Bindheimite	Pb ₂ Sb ₂ O ₇	Onoratoite	Sb ₈ O ₁₁ C ₁₂
Bismutostibiconite	BiSb ₂ O ₆ OH	Ordóñezite	ZnSb ₂ O ₆
Bottinoite	Ni[Sb(OH) ₆] ₂ ·6H ₂ O	Ottensite	(Na,K) ₃ (Sb ₂ O ₃) ₃ (SbS ₃)·3H ₂ O
Brandholzite	Mg[Sb(OH) ₆] ₂ ·6H ₂ O	Partzite	Cu ₂ Sb ₂ (O,OH) ₇
Braithwaiteite	NaCu ₅ (Ti,Sb) ₂ O ₂ (AsO ₄)[AsO ₃ (OH)] ₂ ·8H ₂ O	Peretaite	CaSb ₄ O ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·2H ₂ O
Brizziite	NaSbO ₃	Richelsdorfite	Ca ₂ Cu ₅ [Sb(OH) ₆](AsO ₄) ₄ Cl·6H ₂ O
Byströmite	MgSb ₂ O ₆	Romèite	Ca ₂ Sb ₂ O ₇
Camerolaite	Cu ₄ Al ₂ (HSbO ₄ ,SO ₄)CO ₃ (OH) ₁₀ ·2H ₂ O	Rosiaite	PbSb ₂ O ₆
Cervantite	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄	Sabelliite	Cu ₂ Zn(AsO ₄ ,SbO ₄)(OH) ₃
Cetineite	(K,Na) ₆ (Sb ₂ O ₃) ₆ (SbS ₃) ₂ [(H ₂ O) ₆ -x(OH) _x](x-0.5)	Schafarzikite	FeSb ₂ O ₄
Clinocervantite	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄	Sénarmontite	Sb ₂ O ₃
Coquandite	Sb ₆ O ₈ SO ₄ ·H ₂ O	Shakhovite	Hg ₄ SbO ₃ (OH) ₃
Cualstibite	Cu ₂ Al[Sb(OH) ₆](OH) ₆	Stetefeldtite	Ag ₂ Sb ₂ (O,OH) ₇
Cyanophyllite	Cu ₂ Al[Sb(OH) ₆](OH) ₆	Stibiconite	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ (OH)
Jöelbruggerite	Pb ₃ Zn ₃ Sb ⁵⁺ As ₂ O ₁₃ (OH)	Stibioclaudetite	AsSbO ₃
Kelyanite	Hg ₁₂ Sb(Cl,Br) ₃ O ₆	Theisite	Cu ₅ Zn ₅ (AsO ₄ ,SbO ₄) ₂ (OH) ₁₄
Kermesite	Sb ₂ S ₂ O	Thorikosite	Pb ₃ (Sb,As)O ₃ (OH)Cl ₂
Kleibelsbergite	Sb ₄ O ₄ SO ₄ (OH) ₂	Tungstibite	Sb ₂ WO ₆
Mallestigitite	Pb ₃ Sb(SO ₄)(AsO ₄)(OH) ₆ ·3H ₂ O	Tripuhyite	FeSbO ₄
Mammothite	Pb ₆ Cu ₄ AlSbO ₂ (SO ₄) ₂ Cl ₄ (OH) ₁₆	Valentinite	Sb ₂ O ₃
Mopungite	NaSb(OH) ₆	Zincalstibite	Zn ₂ Al[Sb(OH) ₆](OH) ₆

1.5 Κοιτασματολογία

Η Κίνα είναι αυτή τη στιγμή ο κυριότερος παραγωγός αντιμονίου και διαθέτει το μεγαλύτερο μέρος αναγνωρισμένων διαθέσιμων πόρων στον κόσμο. Η ζώνη ορογένεσης της Νοτιοανατολικής Κίνας είναι η κυρίαρχη πηγή αντιμονίου παγκοσμίως. Ο κορυφαίος αυτός παραγωγός κατέχει το 90% της παγκόσμιας εξόρυξης και των διατηρημένων αποθεμάτων. Βρίσκονται πάνω από πεντακόσια

γνωστά κοιτάσματα, όπως αυτό του γιγαντιαίου μεγέθους στο μεταλλείο Xikuangshan, στη Lengshuijiang, στο Xujiashan στην επαρχία Hubei, Νότια Κίνα, καθώς και πολυάριθμα άλλα, μεγάλου μεγέθους, στην εμβέλεια της Xuefeng συμπαρουσία χρυσού και βολφραμίου. Το μεταλλείο Xikuangshan, υπήρξε ο μεγαλύτερος παραγωγός, με μία παραγωγή που άγγιζε τους 801.000 τόνους αντιμονίου από το 1897-1990. Το 2002 διατηρούσε 570.000 τόνους αντιμονίου απόθεμα. Αυτά έχουν εξαντληθεί όμως σήμερα, μεταξύ άλλων το ορυχείο δεν λειτουργεί πια. Το κοιτάσμα εκτεινόταν σε μία ζώνη πλάτους 2 χιλιομέτρων επί 9 χιλιόμετρα μήκος. Άλλος ένας σημαντικός παραγωγός του παρελθόντος, από την Κίνα, ήταν ο Wonxi στη Xiangxi με υπολογισμένα αποθέματα το 1998, 94.600 τόνων αντιμονίου. Η Βολιβία, ο Καναδάς, η Ιαπωνία, το Μεξικό, η Ρωσία, η Νότια Αφρική, το Τατζικιστάν και η Τουρκία φαίνεται να έχουν επίσης αποθέματα αντιμονίου (Anderson, 2018).



Εικόνα 1.5 Η παγκόσμια παραγωγή αντιμονίου για το 2010 βασισμένη σε αναφορά σχετικά με το αντιμόνιο της USGS, το 2012.

Πηγή: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:World_Antimony_Production_2010.svg

Το αντιμόνιο παράγεται από ορυκτά που το περιέχουν σε περισσότερες από 15 χώρες. Τα αποθέματα αντιμονίου ανά τον κόσμο εκτιμώνται στο 1.500.000 μετρικούς τόνους ενώ η παγκόσμια παραγωγή του, για το 2016 υπολογίστηκε στους 130.000 τόνους. Τα αποθέματα αποτελούνται από αποδεδειγμένους πόρους, οι οποίοι κρίνονται οικονομικά συμφέροντες για εκμετάλλευση. Η Κίνα μαζί με τέσσερις άλλες χώρες, τη Βολιβία, τη Δημοκρατία της Νότιας Αφρικής, το Τατζικιστάν και τη Ρωσία αντιπροσωπεύουν σήμερα πάνω από το 95% της παγκόσμιας παραγωγής (Guberman, 2017).

Πίνακας 1.3. Παγκόσμια Εξόρυξη και Αποθέματα Αντιμονίου (Προσαρμογή από Anderson C. 2018)

Χώρες	Παραγωγή (σε τόνους)		Αποθέματα (σε τόνους)
	2015	2016	Εκτιμώμενα
ΗΠΑ	-	-	60,000
Αυστραλία	3,700	3,500	160,000
Βιετνάμ	1,000	1,000	Μη Διαθέσιμο
Βιρμανία	3,000	3,000	Μη Διαθέσιμο
Βολιβία	4,200	4,000	310,000
Κίνα	110,000	100,000	530,000
Νότια Αφρική	-	-	27,000
Ρωσία	9,000	9,000	350,000
Τατζικιστάν	8,000	8,000	50,000
Τουρκία	2,500	2,500	Μη Διαθέσιμο
Σύνολο (στρογγ.):	142,000	130,000	1,500,000

Πίνακας 1.4. Εκτιμώμενη Ικανότητα Εξόρυξης Αντιμονίου από τις Κύριες Εταιρείες Παραγωγής Παγκοσμίως (Προσαρμογή από Anderson C. 2018)

Χώρα	Εταιρεία	Συνολική Ικανότητα Παραγωγής (τόνοι/χρόνο)
Αυστραλία	Mandalary Resources	2,750
Βιρμανία	Διάφορες	6,000
Βολιβία	Διάφορες	5,460
Καναδάς	Beaver Brook	6,000
Κίνα	Hsikwangshan Twinkling Star	55,000
	Hunan Cheznu Mining	20,000
	China Tin Group	20,000
	Shenyang Huacheng Antimony	15,000
Καζακιστάν	Kazzinc	1,000
Κιργιστάν	Kadamshai	500
Λάος	Srs	500
Μεξικό	US Antimony	500
Νότια Αφρική	Consolidated Murchinson	6,000
Ρωσία	Geo Pro Mining	6,500
Τατζικιστάν	Anzib	5,500
Ταϊλάνδη	Διάφορες	600
Τουρκία	Cenzig & Ozdemir Antimuan Madenleri	2,400
Σύνολο		153,710 (εκτιμώμενοι)

Στην Ευρώπη επιβεβαιωμένα κοιτάσματα αντιμονίου έχουν έξι χώρες Γαλλία, Γερμανία, Φινλανδία, Σουηδία, Σλοβακία μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα. Στον Ελλαδικό χώρο συναντώνται τα κοιτάσματα αυτά στην περιοχή Καλλυντηρίου της Ροδόπης, στα βόρεια της κωμόπολης Λαχανά, στο ορεινό συγκρότημα Κρουσίων Κιλκίς, στην Κέραμο Χίου και στην περιοχή των μεταλλείων Κασσάνδρας στη Β.Α. Χαλκιδική (Τζάμος et al, 2019).

Συγκεκριμένα τα κοιτάσματα με εμφανίσεις αντιμονίου που μας ενδιαφέρουν και δείγματα αυτών, με τα οποία θα ασχοληθούμε επιπρόσθετα στην πορεία, είναι αυτά από την περιοχή των μεταλλείων της Χαλκιδικής στην περιοχή της Ολυμπιάδας. Πρόσφατες ορυκτολογικές μελέτες αντιμονιούχων ορυκτών του Ελλαδικού χώρου επιβεβαίωσαν την παρουσία σμιπνίτη σε δείγματα της Ολυμπιάδας και του Στρατωνίου. Στα δείγματα από την περιοχή του Στρατωνίου ειδικά προσδιορίστηκε παράλληλα στα γνωστά θειούχα ορυκτά (σφαλερίτης γαληνίτης σιδηροπυρίτης) και μπουλανζερίτης, $Pb_5Sb_4S_{11}$.

1.6 Οικονομική σημασία αντιμονίου

Το αντιμόνιο είναι ένα από εκείνα τα στοιχεία που συγκαταλέγονται στις Πρώτες Ύλες Κρίσιμης Σημασίας (CRMs , Critical Raw Materials) , οι οποίες εκδίδονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Έχει θέση στον κατάλογο από την πρώτη κιάλας έκδοση του, το 2010 και στις επόμενες αυτές, του 2014 και 2017. Οι Πρώτες Ύλες Κρίσιμης Σημασίας περιλαμβάνουν πρώτες ύλες ισχυρής οικονομικής και στρατηγικής σπουδαιότητας για την Ευρωπαϊκή Οικονομία, γι' αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη διασφάλισης του ανεφοδιασμού τους. Χαρακτηρίζονται έτσι, επειδή έχουν εξέχουσα σημασία σε Ευρωπαϊκό οικονομικό επίπεδο, που αφορά σε εύρος τεχνολογικών τομέων εφαρμογής κι αυτό γιατί παρουσιάζουν υψηλό κίνδυνο εφοδιασμού, αφού εισάγονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου και δεν έχουν αξιόλογο υποκατάστατο με βάση τις εξειδικευμένες ιδιότητες τους.

Ο υψηλός κίνδυνος ανεφοδιασμού στηρίζεται στο γεγονός ότι ο κυρίαρχος παραγωγός, η Κίνα, που έχει στην κατοχή της και τα μεγαλύτερα αποθέματα, άλλαξε την πολιτική της γύρω από το αντιμόνιο. Αυτό οδήγησε σταδιακά στον περιορισμό εξόρυξης προς εξασφάλιση υψίστης ασφαλείας στα μεταλλεία, σε μειωμένες παραχωρήσεις εξορυκτικών αδειών για την προστασία του περιβάλλοντος, στην άρση λειτουργίας ορυχείων με αποτέλεσμα το οριστικό κλείσιμο κάποιων, ποσοτώσεις στις εξαγωγές, επιβολή δασμών και άλλα.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΤΩΝ 27 ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΡΙΣΙΜΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΕ , ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ COM(2017) 490 final, 13.09.2017						
Πρώτες ύλες	Κυριότεροι παραγωγοί σε παγκόσμιο επίπεδο (μέσος όρος 2010–2014)	Κυριότεροι εισαγωγείς στην ΕΕ (μέσος όρος 2010–2014)	Πηγές εφοδιασμού της ΕΕ (μέσος όρος 2010–2014)	Βαθμός εξάρτησης από εισαγωγές*	Δείκτης υποκατάστασης EISR**	Βαθμός εισροής από ανακύκλωση στο τέλος του κύκλου ζωής***
Αντιμόνιο	Κίνα (87 %) Βιετνάμ (11 %)	Κίνα (90 %) Βιετνάμ (4 %)	Κίνα (90 %) Βιετνάμ (4 %)	100 %	0,91 / 0,93	28 %

(*) Ο βαθμός εξάρτησης από τις εισαγωγές λαμβάνει υπόψη την προμήθεια σε παγκόσμιο επίπεδο και την πραγματική προμήθεια σε επίπεδο ΕΕ για τον υπολογισμό του αρθρωτικού κινδύνου και υπολογίζεται ως εξής: καθαρές εισαγωγές στην ΕΕ / (καθαρές εισαγωγές στην ΕΕ + εγχώρια παραγωγή στην ΕΕ).

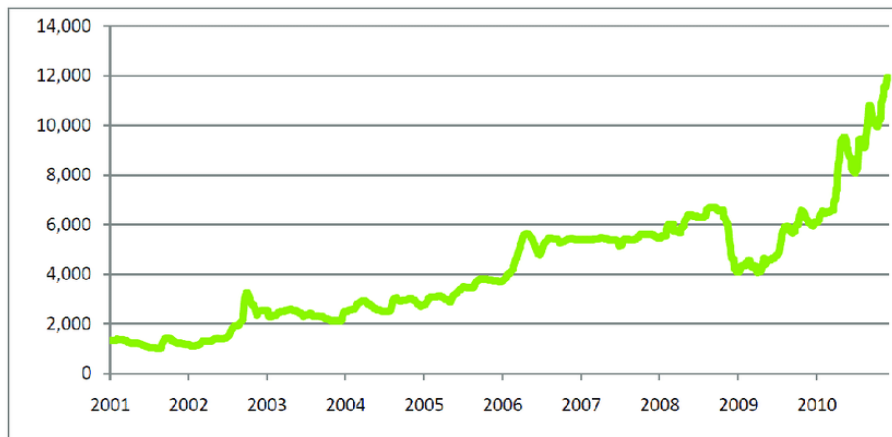
(**) Ο δείκτης υποκατάστασης είναι ένα μέτρο της δυσκολίας υποκατάστασης του υλικού, βαθμολογημένο και σταθμισμένο σε όλες τις εφαρμογές του υλικού, και υπολογίζεται χωριστά για τις παραμέτρους οικονομικής σημασίας και αρθρωτικού κινδύνου. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1, με την τιμή 1 να αντιστοιχεί στη μηδενική δυνατότητα υποκατάστασης.

By P.G. Tziferas

Εικόνα 1.6. Στοιχεία σχετικά με το αντιμόνιο από τον κατάλογο των Πρώτων Υλών Κρίσιμης Σημασίας για την ΕΕ, έκδοση 2017. Τζεφέρης Π. 2017.

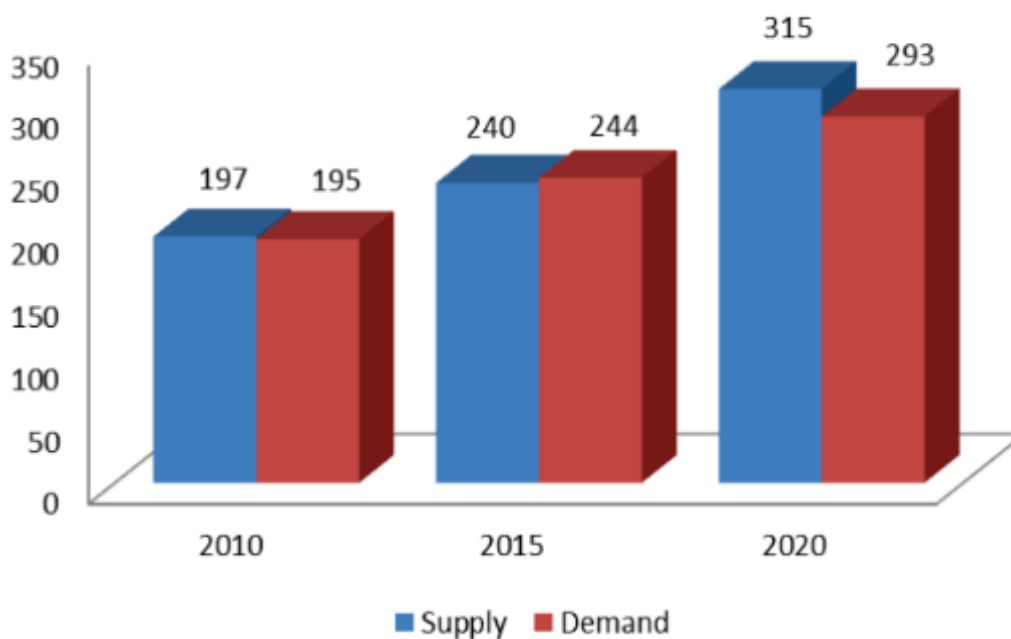
Πηγή: <https://www.oryktosploutos.net/2017/10/sb/>

Η τιμή που λαμβάνει το αντιμόνιο είναι 4,3 για τον Εφοδιαστικό Κίνδυνο και 4,3 στην Οικονομική Σημασία, γι' αυτό το λόγο κατατάσσεται τρίτο μετά τις δύο ομάδες από σπάνιες γαίες. Η τιμή του εμφάνισε πρωτοφανή αύξηση από 1.300\$/tn που ήταν το 2004, σε 15.000\$/tn το 2011. Η εκτόξευση αυτή οφείλεται σε νομοθετικές μεταρρυθμίσεις στην Κίνα. Τα τελευταία χρόνια η τιμή κυμαινόταν περίπου στα 8.500\$/tn το 2018 και 7.750\$/tn για το πρώτο τετράμηνο του 2019 (CRMs, EU).



Εικόνα 1.7. Η διακύμανση της τιμής του αντιμονίου στη διάρκεια μίας δεκαετίας (σε US \$/tn, Agowole Awe S. 2013)

Η οικονομική σημασία του αντιμονίου ενισχύεται από το γεγονός έλλειψης υποκατάστατου στις κύριες εφαρμογές του και των χαμηλών ποσοστών ανακύκλωσης του, δεδομένης της αποτρεπτικής φύσης που του προσδίδει η μείζονα χρήση του. Η επέκταση του πεδίου εφαρμογής αντιμονίου, η διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση αλλά και η προσπάθεια ελέγχου από την Κίνα, της ίδιας, της παραγωγής εκτιμάται να οδηγήσουν και σε περαιτέρω αύξηση της τιμής του μετάλλου (Agowole Awe, 2013) .



Εικόνα 1.8. Διαγράμματα προσφοράς-ζήτησης του αντιμονίου (Agowole Awe S. 2013)

Το εγχώριο οικονομικό ενδιαφέρον έγκειται στην επίτευξη πρωτοφανούς αξιοποίησης του αντιμονίου από τα θειούχα συμπυκνώματα της Ολυμπιάδας και του Στρατωνίου, προς την εξάλειψη

της οικονομικής ποινής που επιβάλλεται, λόγω της παρουσίας του (Sb) στα συμπυκνώματα αλλά και της επιπρόσθετης οικονομικής ενίσχυσης από την πώληση του, σε περίπτωση που το τελικό αποτέλεσμα φθάσει σε εμπορεύσιμη μορφή. Τα συμπυκνώματα της Ολυμπιάδας περιέχουν αντιμόνιο σε ποσοστό που αγγίζει σχεδόν το 10% και η μέση περιεκτικότητα ανέρχεται σε 3,52% (δεδομένα ετών 2017-2019). Αντίστοιχα, για το συμπύκνωμα του Στρατωνίου το μέγιστο ποσοστό αντιμονίου ανέρχεται σε 0,9%, με μέση περιεκτικότητα 0,48% (δεδομένα έτους 2018).

1.7 Εξαγωγική μεταλλουργία αντιμονίου

1.7.1 Προπαρασκευή και εμπλουτισμός μεταλλευμάτων

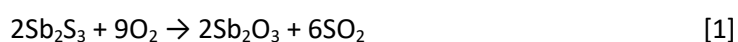
Στο παρελθόν και στον κατεχοχόν πρώτο διεθνώς παραγωγό την Κίνα εφαρμοζόταν σε μεγάλο βαθμό η χειροδιαλογή. Πλέον υιοθετείται η ίδια ακολουθία διεργασιών: θραύση, λειοτρίβηση και ταξινόμηση, με την επίπλευση να διακατέχεται την προπαρασκευή, ως η κύρια μέθοδος εμπλουτισμού (Anderson, 2018).

Τα αντιδραστήρια της επίπλευσης του αντιμονίου είναι ποικίλα και εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο θα ληφθεί το προϊόν, αν θα συλλέγει δηλαδή από την υπερχειλίση ή από την υπορροή. Η επιλογή των αντιδραστηρίων επηρεάζεται από εξίσου σημαντικούς παράγοντες με έναν εξ αυτών να είναι τα ορυκτά με τα οποία συνυπάρχει το αντιμόνιο στο συμπύκνωμα, όπως είναι ο μόλυβδος, ο χαλκός, το σίδηρο, ο χρυσός κι έναν δεύτερο ο τύπος του ορυκτού στο οποίο εντοπίζεται το αντιμόνιο, αν είναι παραδείγματος χάριν σουλφίδιο ή οξειδίο. Τα συνήθη ορυκτά του αντιμονίου, όπως ο σιμπνίτης με ελάχιστες ακαθαρσίες, ενεργοποιούνται από ιόντα μολύβδου (π.χ. $Pb(NO_3)_2$) σε ουδέτερο pH και συλλέκτης επιλέγεται η αμυλική ξανθάτη. Χρησιμοποιούνται, επίσης, άλλα παραδοσιακά ενεργοποιητικά, όπως η μεθυλοϊσοβουτυλοκαρβινόλη (Lager & Forssberg, 1989). Όπου υπάρχουν αξιόλογες ποσότητες αρσενικού ο συλλέκτης που προτιμάται, αφού δείχνει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε ό,τι αφορά το αντιμόνιο είναι το διθειοφωσφορικό βουτύλιο. Για πιο σύνθετα μεταλλεύματα χρησιμοποιούνται περίπλοκοι συνδυασμοί αντιδραστηρίων για την ανάκτηση του αντιμονίου και πολύτιμων μετάλλων στο συμπύκνωμα. Αν το αντιμόνιο θεωρείται ακαθαρσία, η απόρριψη του επιτυγχάνεται με τη χρήση καταβυθιστικών (π.χ. $K_2Cr_2O_7$) σε υψηλό pH. Οι αλκαλικές συνθήκες ($pH > 10$), γενικότερα έχουν καταλυτικό ρόλο στην επίπλευση του αντιμονίου (Multani et al, 2016).

1.7.2 Πυρομεταλλουργική επεξεργασία ορυκτών του αντιμονίου

Διαφορετικές πυρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι διαθέσιμες και επιλέγονται ανάλογα με το ποσοστό του αντιμονίου στο μέταλλευμα. Για παράδειγμα, μέταλλευμα τροφοδοσίας με περιεκτικότητα σε αντιμόνιο 5-25% υπόκειται σε φρύξη στους $1000^\circ C$, όπου απελευθερώνεται το θείο, αφαιρείται ως εκ τούτου αέριο SO_2 και τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb_2O_3) συλλέγεται από τις σκόνες, το οποίο μπορεί να αναχθεί αργότερα σε μεταλλικό αντιμόνιο, σε φούρνο αντήχησης με άνθρακα για αναγωγικό (Hua et al, 2003· Anderson, 2012· Qin et al, 2015).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



Μετάλλευμα τροφοδοσίας σε ποσοστό 25-40% υπόκειται σε τήξη σε υψικαμίους στους $1300 - 1400^\circ C$, με τελικό προϊόν μεταλλικό αντιμόνιο. Καθαρό μέταλλευμα αντιμονίτη, το οποίο περιέχει

ποσοστό αντιμονίου 45-60%, πυρώνεται στους 550-600°C και ανάγεται τελικά σε αντιμόνιο. Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου αποτελούσαν πάντα ζήτημα κύριας ανησυχίας όταν τήκονται θειούχα ορυκτά, ειδικότερα στις περιπτώσεις που τα θειούχα αυτά περιέχουν αρσενικό και αντιμόνιο, τα οποία έχουν την τάση να εξατμίζονται εύκολα. Πολλές είναι οι έρευνες εκείνες που στοχεύουν στον περιορισμό των εκπομπών και την ταυτόχρονη αύξηση της παραγωγής, δύσκολο έργο, ειδικά όταν η επεξεργασία φτηνών μεταλλευμάτων έχει γίνει όλο και πιο συχνή και απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα ορυκτού για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας μετάλλου. Οι έρευνες στην ανάπτυξη μεθόδων επεξεργασίας μειωμένων εκπομπών και αυξημένης παραγωγής ακόμα και στα φτωχά μεταλλεύματα περιλαμβάνουν τη χρήση ZnO ως παράγοντα σταθεροποίησης του θείου σε τήγμα ανθρακικού άλατος, είτε Na₂CO₃ από μόνο του είτε μίγμα Na₂CO₃/ NaCl (Yang et al, 2011; Ye et al, 2015).

Εξάτμιση οξειδίων: Η ανάκτηση του αντιμονίου δια της εξατμίσεως αυτού, υπό τη μορφή οξειδίου, είναι η μόνη πυρομεταλλουργική μέθοδος, η οποία κρίνεται κατάλληλη για φτωχά μεταλλεύματα. Η οξειδωση των θειούχων συστατικών του ορυκτού προσφέρει κάποια από τη θερμότητα, έτσι οι απαιτήσεις σε καύσιμα είναι ελάχιστες. Στη διεργασία παρατηρούνται παραλλαγές με τις αρχές να παραμένουν ίδιες και τις διαφορές να εντοπίζονται στον εξοπλισμό. Όπως φαίνεται στην αντίδραση [1] το θείο καίγεται στους 1000°C και απομακρύνεται ως αέριο απόβλητο, ενώ το τριοξείδιο του αντιμονίου συλλέγεται για να ανακτηθεί από καπνοδόχους, σωλήνες συμπύκνωσης, συνδυασμό αυτών κ.α. Η φρύξη επιτυγχάνεται με την πύρωση του ορυκτού, αναμειγμένου με άνθρακα ή κωκ σε ελεγχόμενο περιβάλλον επεξεργασίας (Anderson, 2018).

Τήξη: Ο αντιμονίτης μπορεί να διαχωριστεί από τα σύνδρομα ορυκτά πλούσιων θειούχων συμπυκνωμάτων με θέρμανση στους 550-600°C.



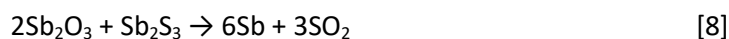
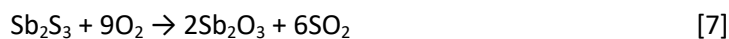
Αναγωγή οξειδίων: Τα οξείδια του αντιμονίου ανάγονται σε μέταλλο με τη χρήση άνθρακα σε φούρνους αντήχησης στους 1200°C περίπου.



Καθίζηση με σίδηρο: Αντικατάσταση του αντιμονίου στο τηγμένο σουλφίδιο από σίδηρο με τη χρήση καλής ποιότητας σιδηρούχων scrap.



Τήξη σε υψικαμίνους: 1300 – 1400°C



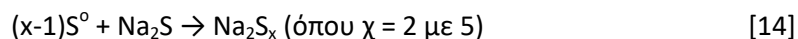
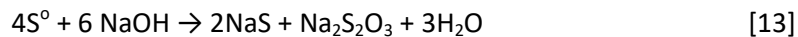
Οι παραπάνω αντιδράσεις καλύπτουν τη θεωρία της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας. Στην πράξη, συνοψίζοντας, ο εξοπλισμός αποτελείται από μία στήλη υψηλής θερμοκρασίας, στην οποία επικρατεί χαμηλή πίεση αέρα και ο διαχωρισμός σκωρίας – μετάλλου γίνεται μπροστά. Είναι η ευρεία χρησιμοποιούμενη μέθοδος για όλα τα υλικά, εκείνα, που περιέχουν από 25-40% Sb. Η σκωρία καταλήγει σε περιεκτικότητα <1% σε αντιμόνιο (Anderson, 2018).

1.7.3 Υδρομεταλλουργική επεξεργασία ορυκτών του αντιμονίου

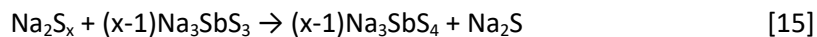
Η υδρομεταλλουργική διαδικασία εξαγωγής αποδίδει σε φτωχά μεταλλεύματα, όπου μαζί με το αντιμόνιο εξάγονται παράλληλα και πολύτιμα μέταλλα. Σε πολλές περιπτώσεις η υδρομεταλλουργική μέθοδος χρησιμοποιείται σαν προεργασία θειούχων συμπυκνωμάτων με σκοπό να απαλλαγούν από τις εκάστοτε ακαθαρσίες (εκτός από το αντιμόνιο συνήθως είναι και το αρσενικό), ώστε στη συνέχεια να προχωρήσουν πυρομεταλλουργικά (Awe & Sandström, 2010). Σε όποια περίπτωση, αποτελεσματική και διαδεδομένη είναι η εκχύλιση με αλκαλικά θειούχα διαλύματα. Τα τελευταία έχουν βρεθεί εξαιρετικά εκλεκτικά ως προς το αντιμόνιο, το αρσενικό, τον χρυσό, τον υδράργυρο και τον κασσίτερο (Anderson, 2012). Σε ό,τι αφορά τα θειούχα αλκαλικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται, το πιο σύνηθες διάλυμα εκχύλισης είναι μίγμα θειούχου και καυστικού νατρίου, για να εξασφαλιστεί η υψηλή αλκαλικότητα (pH>12), προκειμένου να αποφευχθεί η υδρόλυση του θειούχου νατρίου και η έκλυση τοξικού υδρόθειου, H₂S (όπως φαίνεται στις αντιδράσεις υδρόλυσης [11], [12]) (Awe et al, 2013, Anderson, 2018).



Σύνηθες όταν έχουμε να κάνουμε με αυτά τα μέσα εκχύλισης είναι η προσθήκη στοιχειακού θείου. Ο συνδυασμός υδροξειδίου του νατρίου και στοιχειακού θείου οδηγεί στη μορφοποίηση ενώσεων διαφορετικών των απλών σουλφιδίων (S²⁻). Παράλληλα στα σουλφίδια δημιουργούνται επίσης ενώσεις πολυθειούχου νατρίου ταυτόχρονα με θειοθειϊκό νάτριο. Ακολουθούν οι εξής θεωρητικές αντιδράσεις :



Εξαιτίας της οξειδωτικής δύναμης του πολυθειούχου στο θειοαντιμονικό νάτριο, η κυρίαρχη ένωση στο διάλυμα είναι η τελευταία.



Η ανάκτηση του αντιμονίου μετά την εκχύλιση πραγματοποιείται συνήθως με ηλεκτρολυτική εξαγωγή, σε διαφραγματικά ή μη διαφραγματικά κελιά.

Οι βασικές αντιδράσεις ανόδου είναι οι εξής :



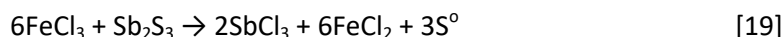
Ενώ, της καθόδου:



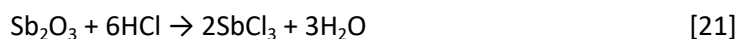
Το μεταλλικό αντιμόνιο που συλλέγεται στην κάθοδο μετά την έκπλυση μπορεί να έχει ποσοστό που ξεπερνά το 99,5% σε καθαρότητα (Anderson, 2018).

Άλλη υδρομεταλλουργική μέθοδος είναι η εκχύλιση σε όξινα χλωριούχα διαλύματα (FeCl₃ ως διάλυμα εκχύλισης). Δεν επιλέγεται, παρόλα αυτά, λόγω χημικής περιπλοκότητας, θέματα όξινων αερίων εκχύλισης, συσσώρευσης ιόντων σιδήρου και χαμηλότερα ποσοστά εκχυλιστικής ικανότητας

σε ό,τι αφορά το αρσενικό και το αντιμόνιο (σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 100°C), συγκριτικά με την εκχύλιση με αλκαλικά θειούχα διαλύματα. Σε αυτό το σύστημα συνυπάρχει HCl σε συνδυασμό με διάλυμα χλωριούχου σιδήρου FeCl₃ (Yang et al, 2010· Awe & Sandström, 2010· Anderson, 2012).



Το διάλυμα χλωριούχου σιδήρου αποτελεί οξειδωτικό και ταυτόχρονα παράγοντα χλωρίωσης για μετατροπή του αντιμονίου που βρίσκεται στο θειούχο συμπύκνωμα σε ένα χλωριούχο σύμπλοκο, με παράλληλη παραγωγή στοιχειακού θείου. Σε περιπτώσεις όπου το αντιμόνιο έχει ήδη οξειδωθεί μπορεί να οδηγηθεί απευθείας σε εκχύλιση με HCl χωρίς την ανάγκη για FeCl₃ (Anderson, 2018) .



Η ανάκτηση πραγματοποιείται με ηλεκτρολυτική εξαγωγή του αντιμονίου σε διαφραγματικά κελιά. Η παραγωγή του μεταλλικού αντιμονίου γίνεται στην κάθοδο.

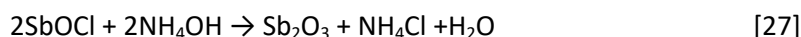
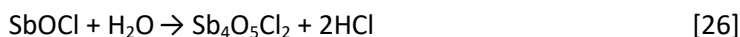
Καθοδική αντίδραση:



Ανοδική αντίδραση:



Εναλλακτικά με καθίζηση δια υδρολύσεως του αντιμονίου από το διάλυμα ως στερεό οξυχλωριούχο αντιμόνιο. Έπειτα στο ίζημα προστίθεται αμμωνία, ώστε μετά την αντίδραση να παραχθεί καθαρό οξειδίο του αντιμονίου (Anderson , 2018).



Ανάλογα με το ορυκτό/συμπύκνωμα κι η εκχύλιση με αλκαλικά θειούχα διαλύματα έχει μειονεκτήματα, όπως η μεγάλη κατανάλωση αντιδραστήριου, προβλήματα στην ανάκτηση συγκεκριμένων μετάλλων (χρυσό), γι' αυτό μπορεί ίσως να προτιμηθεί ένα οξειδωτικό σύστημα με χλωριούχα αντιδραστήρια (Kanarskii & Adamov, 2012).

1.8 Αντιμόνιο και περιβάλλον

Το αντιμόνιο συνήθως συγχέεται με το αρσενικό εξαιτίας των ομοιοτήτων στη χημική τους συμπεριφορά, αφού βρίσκονται και τα δύο στην 15^η ομάδα του Π.Π. Το ίδιο συμβαίνει και όσον αφορά την τοξικότητα των δύο αυτών χημικών στοιχείων. Παρόλα αυτά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι ο βαθμός τοξικότητας σε συνδυασμό με τη διαθεσιμότητα του εκάστοτε χημικού στοιχείου στο περιβάλλον, πράγμα άμεσα συνδεδεμένο με τη βιολογική και οικολογική τοξικότητα. Το αρσενικό χαρακτηρίζεται επικινδυνότερο από το αντιμόνιο λόγω της αφθονίας του, καθιστώντας την επαφή με τον άνθρωπο πιο συχνή. Τέλος, το αρσενικό βρέθηκε καρκινογόνο, ενώ το αντιμόνιο δυνητικά καρκινογόνο (Gebel, 1997).

Το αντιμόνιο έχει μελετηθεί λιγότερο και τα δεδομένα σχετικά με την τοξικότητα του είναι περιορισμένα. Οι περισσότερες μελέτες αφορούν και πάλι την πιο συνήθη για χρήση μορφή του, το

τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb_2O_3) με ενδείξεις για χαμηλή επικινδυνότητα για την υγεία (Multani et al, 2016).

1.8.1 Αντιμόνιο στον αέρα

Το αντιμόνιο και οι ενώσεις του (συχνότερα Sb_2O_3) εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Οι ανθρωπογενείς σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων, μεταλλευτικές και μεταλλουργικές διεργασίες καθώς και τα τέλματα αυτών. Η φυσική ατμοσφαιρική συγκέντρωση αντιμονίου σε αστικές περιοχές είναι κάποια ng/m^3 , σε βιομηχανικές περιοχές η τιμή αυτή μπορεί να φθάσει κάποιες εκατοντάδες ng/m^3 . Στην Κίνα σε περιοχές με μεταλλεία και βιομηχανίες του κλάδου, η συγκέντρωση μπορούσε να αγγίξει την τιμή των $575 mg/m^3$. Οι παγκόσμιοι κανονισμοί γύρω από τις εκπομπές αερίων με περιεκτικότητα σε αντιμόνιο διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή, εντούτοις σε Καναδά και Κίνα οι συνολικά επιτρεπόμενες ειδικές εκπομπές σε ετήσια βάση είναι 70 με $87 \mu g/m^3$ (Multani et al, 2016).

1.8.2 Αντιμόνιο στο έδαφος

Η συγκέντρωση αντιμονίου στο φλοιό της γης είναι περίπου $0,2$ με $0,3 mg/kg$. Δεδομένης της εντονότερης εκμετάλλευσης ορυκτών που περιέχουν αντιμόνιο τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρουσιαστεί αύξηση στην απελευθέρωση αντιμονίου στο περιβάλλον. Η αιτία της ρύπανσης σχετίζεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου με ανθρωπίνες δραστηριότητες. Η εδαφική συγκέντρωση κοντά στις πηγές της ρύπανσης φθάνει τιμές 15.000 ακόμα και $82.000 mg/kg$ σε περιπτώσεις βαριάς μεταλλευτικής και βιομηχανικής δραστηριότητας. Οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων δεν υιοθετούνται καθολικά. Συνήθως τα απόβλητα εναποτίθενται σε ειδικά διαμορφωμένες περιοχές απόρριψης. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το αντιμόνιο είναι $10 mg/kg$, αυστηρότερη συγκριτικά με του αρσενικού που είναι 15 με $20 mg/kg$ (Multani et al, 2016).

1.8.3 Αντιμόνιο στο νερό

Παγκόσμια η συγκέντρωση αντιμονίου στο μη ρυπασμένο φυσικό τρεχούμενο νερό είναι κάτω από $1 \mu g/l$. Η φυσική συγκέντρωση προκύπτει συνήθως μετά από διάβρωση και εναπόθεση πετρωμάτων. Μία από τις ελάχιστες εξαιρέσεις, όπου συναντάται μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι οι θερμές πηγές, μολονότι δεν αποτελεί συχνό φαινόμενο. Στους ωκεανούς απαντάται ακόμα λιγότερη ποσότητα της τάξεως των $200 ng/l$. Σε συγκεκριμένα νερά μεταλλείων εξαιρετικά επιβαρυμένα, όπως για παράδειγμα στην Κίνα, η τιμή αυτή έφτανε να είναι $263 \mu g/l$. Η ποσότητα του αντιμονίου που περιέχεται στο πόσιμο νερό δεν ξεπερνά τα σταθερά όρια των 5 , 6 ή $20 \mu g/l$. Τα όρια για αντιμόνιο και αρσενικό είναι κοινά, λόγω των ομοιοτήτων που έχουν προαναφερθεί και υπακούν σε εκείνο των $0,5 mg/l$, που αφορά σε μηνιαίο μέσο όρο και $10 mg/l$, για ένα δείγμα σύμφωνα με τον Καναδικό Κανονισμό Διαχείρισης Μεταλλευτικών Αποβλήτων (Multani et al, 2016).

1.8.4 Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων που περιέχουν αντιμόνιο

Τα διάφορα απόβλητα από τις εγκαταστάσεις παραγωγής, χρήσης και επεξεργασίας προϊόντων συγκεντρώνονται κι υποβάλλονται σε μεταγενέστερη κατεργασία. Συλλέγονται συνήθως από καπναγωγούς, συμπυκνωτές, κοινά και ηλεκτροστατικά φίλτρα. Μορφές διαχείρισης αποβλήτων που περιέχουν αντιμόνιο, όταν αυτά συνδυάζονται με άλλα τοξικά στοιχεία, μπορεί να αποτελέσουν η αποτέφρωση κι η υγειονομική ταφή. Επειδή τα απόβλητα είναι αλκαλικά αναμειγνύονται με άλλα

βιομηχανικά που περιέχουν σίδηρο και θειικό οξύ για να φθάσουν σε ένα τελικό pH μεταξύ 8 και 9 (Okkenhang et al, 2013· Kabata-Pendias, 2011).

Στους τρόπους αντιμετώπισης της ρύπανσης εδαφών, ρυπασμένων από αντιμόνιο, περιλαμβάνονται η βιοαποικοδόμηση, φυτοκάλυψη και ενεργοί διαπερατοί φραγμοί. Όσον αφορά τα υγρά απόβλητα υπάρχουν ολόκληρες μονάδες επεξεργασίας που βασίζονται στην προσρόφηση, στο διαχωρισμό με μεμβράνες, χημική καταβύθιση, κροκίδωση και σε άλλες διεργασίες στηριζόμενες στο αλουμίνιο και το σίδηρο (Gannon & Wilson, 1986· Wu et al, 2010).

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Η ανάκτηση του περιεχόμενου αντιμονίου από συμπύκνωμα γαληνίτη της Ολυμπιάδας επιλέχθηκε να γίνει μέσω υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας και συγκεκριμένα εκχύλισης με αλκαλικά θειούχα διαλύματα. Η προσέγγιση αυτή οφείλεται στην επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου από την Sunshine Mine στην πόλη Kellogg, του Αϊντάχο, όπου η μέθοδος εφαρμόστηκε επιτυχώς για την κατεργασία αργυρούχων συμπυκνωμάτων του χαλκού, για 60 χρόνια, έως το 2001.

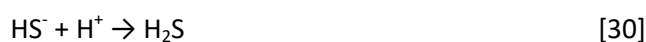
Παρά τις σημαντικές διαφοροποιήσεις αφενός στον τύπο του συμπυκνώματος (θειούχο συμπύκνωμα χαλκού αντί μολύβδου) και αφετέρου στην περιεκτικότητα του συμπυκνώματος σε αντιμόνιο εκτιμάται ότι μέθοδος που ήδη εφαρμόστηκε στα χαλκούχα συμπυκνώματα θα μπορούσε να εφαρμοστεί και στα συμπυκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας. Το διάγραμμα ροής της βασικής διεργασίας που επιλέχθηκε να εξετασθεί δίδεται στο επόμενο Σχήμα 2.1.

2.1 Συμπεριφορά διαλύματος θειούχου νατρίου

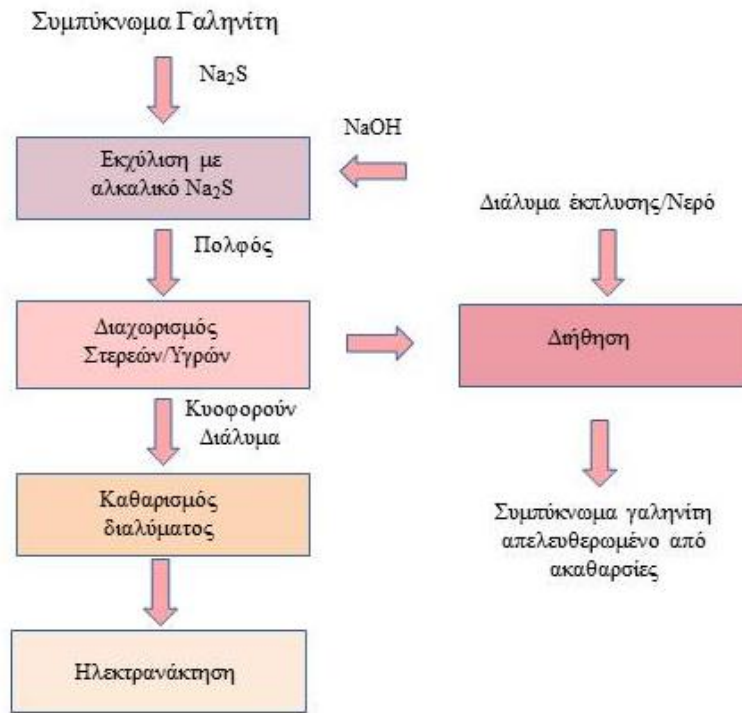
Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, το θειούχο νάτριο διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:



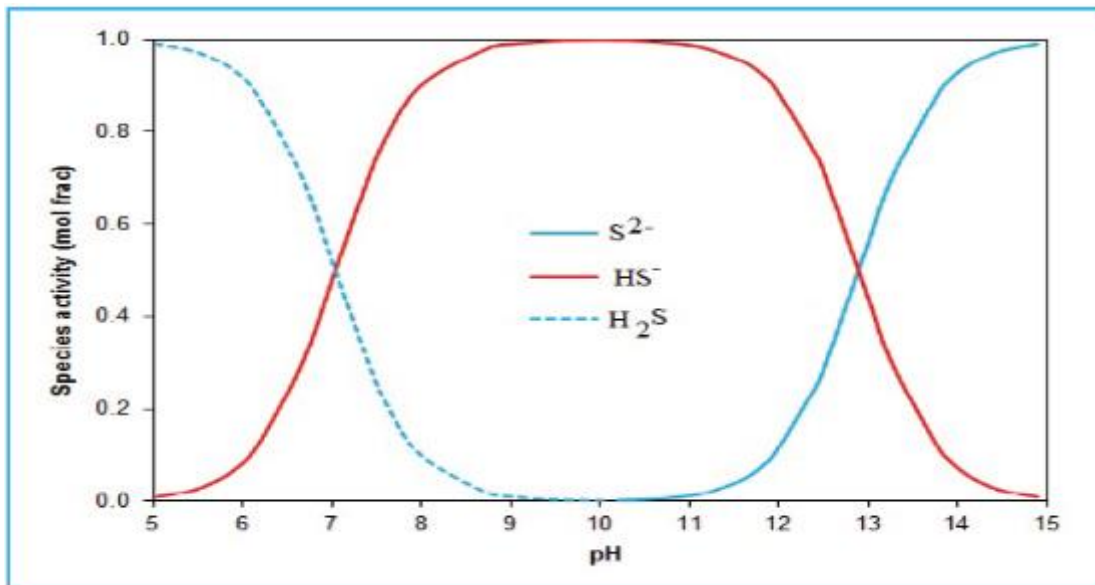
Τα ιόντα θείου μπορεί να αντιδράσουν ανάλογα με το pH με ιόντα υδρογόνου σχηματίζοντας σύμπλοκα ιόντα σύμφωνα με τις αντιδράσεις ισορροπίας που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της εκχύλισης :



Στην παρακάτω απεικόνιση (Σχήμα 2.2) φαίνεται μία σύσταση των μοριακών συγκεντρώσεων S^{2-} , HS^- και H_2S στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH για μία συνολική συγκέντρωση θειούχων 1.0 M (Awe, 2013).



Σχήμα 2.1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής ανάκτησης αντιμονίου



Σχήμα 2.2. Διαγραμματική απεικόνιση των μοριακών συγκεντρώσεων S^{2-} , HS^- και H_2S στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH (Agowole Awe S. 2013)

Από την απεικόνιση μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση ιόντων του θείου αυξάνεται εκθετικά όταν το pH ξεπερνά την τιμή 10. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το pH συνιστά σημαντικό παράγοντα της θειούχας εκχύλισης αντιμονιούχων και αρσενικούχων ορυκτών. Το ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον είναι απαραίτητο για να αποφευχθεί η υδρόλυση των ιόντων του θείου συνεπώς η έκλυση τοξικού αερίου H₂S, με την αποτελεσματικότητα του αντιδραστηρίου να βελτιώνεται αυτόματα. Τέλος, είναι φανερό ότι σε pH μεγαλύτερο από 12, η πρωτονίωση των ιόντων του θείου είναι μικρότερη άρα αυτά θα παραμείνουν διαθέσιμα για να δημιουργήσουν διαλυτά σύμπλοκα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις (Awe, 2013):



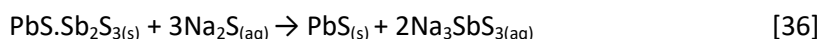
Εξηγώντας την εκλεκτικότητα των θειούχων αντιδραστηρίων ως προς το αντιμόνιο και το αρσενικό, αρκεί να συγκριθούν οι διαλυτότητες των μεταλλικών σουλφιδίων που παρουσιάζονται στις παραπάνω αντιδράσεις με αυτές των παρελκόμενων ενώσεων άλλων μεταλλικών σουλφιδίων που παρουσιάζονται, επίσης, στον παρακάτω πίνακα (Πιν. 2.1).

Από τη σύγκριση εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι ενώσεις θειούχων μετάλλων που βρίσκονται στον πίνακα έχουν εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα σε σχέση με τα σουλφίδια αντιμονίου, αρσενικού κασσίτερου και υδραργύρου. Κάποιες εκ των οποίων είναι αδιάλυτες στο θειούχο διάλυμα.

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης ενός σύνθετου μη σιδηρούχου μεταλλικού συμπυκνώματος, οι θειούχες ενώσεις μετάλλων εκτός από Sb, As, Sn και Hg συλλέγονται ως κατάλοιπο εκχύλισης. Αυτή η εκλεκτικότητα έχει αναδείξει το θειούχο νάτριο (Na₂S) ως το καλύτερο αντιδραστήριο διάλυσης αντιμονίου και αρσενικού από θειούχα συμπυκνώματα άλλων μετάλλων.

Το αντιμόνιο και το αρσενικό συμπεριφέρονται παρόμοια κάτω από τις κοινές συνθήκες εκχύλισης των αλκαλικών θειούχων διαλυμάτων. Όμως, η διαλυτότητα του αρσενικού στο αντιδραστήριο είναι διπλάσια αυτής του αντιμονίου. Όταν το αρσενικό βρίσκεται στο συμπύκνωμα με τη μορφή του αρσενοπυρίτη είναι αδιάλυτο, όταν όμως προέρχεται από άλλα ορυκτά είναι ευδιάλυτο στο θειούχο διάλυμα.

Κάτω από τις θειούχες συνθήκες εκχύλισης υψηλής θερμοκρασίας και αλκαλικότητας pH>12, η αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα, προκειμένου το αποτέλεσμα να είναι η επιτυχημένη εξαγωγή αντιμονίου από το συμπύκνωμα γαληνίτη είναι (Awe, 2013):



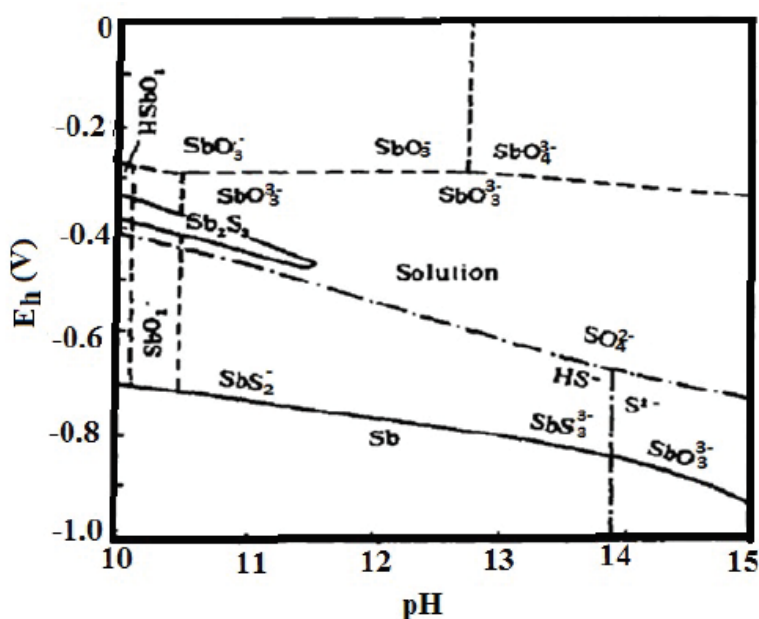
Πίνακας 2.1. Διαλυτότητες συσχετιζόμενων μεταλλικών θειούχων ενώσεων στο διάλυμα θειούχου νατρίου (Ayowole Awe S., 2013)

Θειούχες ενώσεις μετάλλων	LogK ₂₅ ^ο c
As ₂ S ₃ -Na ₂ S-H ₂ O	2.00
Sb ₂ S ₃ -Na ₂ S-H ₂ O (2Sb ₂ S ₂ ⁻)	0.90
Sb ₂ S ₃ -Na ₂ S-H ₂ O (2SbS ₃ ⁻)	12.61
SnS ₂ -Na ₂ S-H ₂ O	5.04
HgS-Na ₂ S-H ₂ O	0.58
PbS-Na ₂ S-H ₂ O	-3.39
ZnS-Na ₂ S-H ₂ O	-3.37
CdS-Na ₂ S-H ₂ O	-3.96
FeS-Na ₂ S-H ₂ O	-2.56
Ca ₂ S-Na ₂ S-H ₂ O	-3.66
MoS ₂ -Na ₂ S-H ₂ O	-1.89
Bi ₂ S ₃ -Na ₂ S-H ₂ O	-2.85

2.2 Διάγραμμα “Eh-pH” για το σύστημα Sb-S-H₂O

Το διάγραμμα σταθερότητας Eh-pH για το σύστημα Sb-S-H₂O απεικονίζεται στην εικόνα 2.3. Είναι γνωστό ότι το αντιμόνιο, όταν αυτό βρίσκεται σε καταστάσεις οξειδωσης λαμβάνει τα σθένη +3, +5 (οξειδωμένες μορφές Sb³⁺ και Sb⁵⁺) που σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα σουλφιδίου και δυαδικές ενώσεις θείου.

Από τη σχηματική απεικόνιση, φαίνεται ότι σε αλκαλική περιοχή αρνητικού δυναμικού το διάλυμα περιέχει μονοπυρηνικά σύμπλοκα ιόντα (SbS₂⁻, SbS₃³⁻ και SbS₄³⁻), πολυπυρηνικά σύμπλοκα ιόντα (Sb₂S₄²⁻, Sb₂S₅⁴⁻ και Sb₂S₆⁶⁻), όπως επίσης σύμπλοκα ιόντα μερικών οξειδίων (SbSO⁻ και SbSO₂⁻) και πλήρων οξειδίων (SbO₂⁻, SbO₃³⁻, SbO₃⁻ και SbO₄³⁻) (Awe, 2013).



Σχήμα 2.3. Διάγραμμα Eh-pH για το σύστημα Sb-S-H₂O στους 25°C, (Sb)_T = 1 mol/kg και (Sb)_T = 3 mol/kg (Ayowole Awe S., 2013).

Κατά μήκος της γραμμής ισορροπίας στερεού/υγρού (S/L) αντιμονίου και με αυξανόμενο pH, το δυναμικό θα μετατοπιστεί στα αρνητικά, με την επικράτηση σύμπλοκων ιόντων αντιμονίου με μικρότερο αριθμό ατόμων θείου στην ένωση (SbS_2^-). Σταδιακά θα γίνει η μετάβαση σε μεγαλύτερο αριθμό ατόμων θείου και ταυτόχρονα κάποια από τα άτομα αυτού θα αντικατασταθούν στα σύμπλοκα αντιμονίου από το οξυγόνο, οπότε σε $\text{pH} > 13,8$ η κυρίαρχη ένωση στο διάλυμα θα είναι το τριοξείδιο του αντιμονίου (SbO_3^{3-}). Ο σχηματισμός του SbO_3^{3-} θα λάβει χώρα κατά τη διάρκεια της εκχύλισης όταν η ποσότητα ιόντων θείου στο διάλυμα θα είναι ανεπαρκής. Κατά συνέπεια, το αντιδραστήριο NaOH, που έχει προστεθεί, τελικά να διαλύσει το αντιμόνιο, σύμφωνα με την αντίδραση (Awe, 2013):



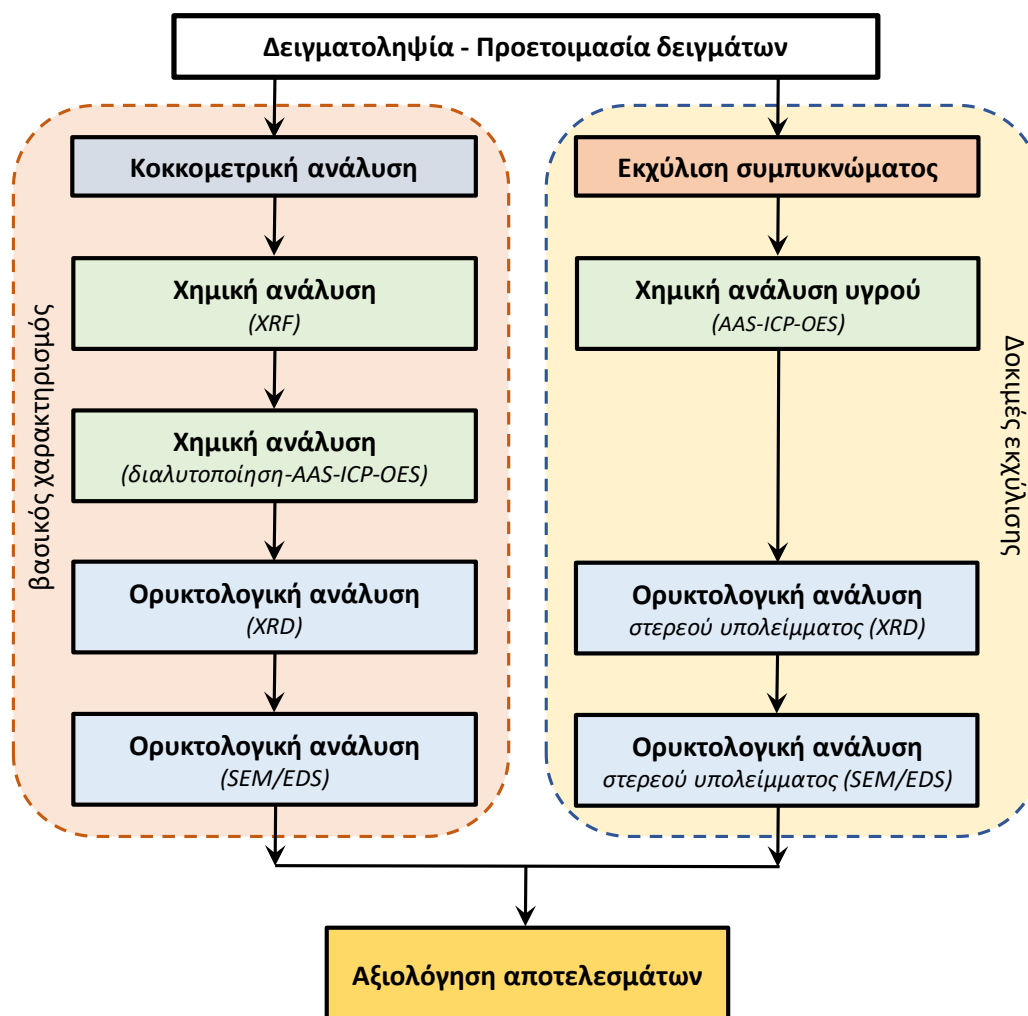
Σε αναλογία μοριακών συγκεντρώσεων θείου-αντιμονίου $1/3$ [$(\text{Sb})_{\text{T}}/(\text{S})_{\text{T}} = 1/3$], η περιοχή σταθερότητας για το Sb_2S_3 είναι στενή (Εικ. 2.3). Όταν η αναλογία αυτή μειωθεί κάτω του 0,25 ή είναι κοντά σε αυτό, η περιοχή όπου κανονικά βρίσκεται το Sb_2S_3 εξαφανίζεται και η περιοχή του διαλύματος επεκτείνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η εκχύλιση του αντιμονίου από τα ορυκτά του να διεξάγεται καλύτερα όταν ισχύει $(\text{Sb})_{\text{T}} / (\text{S})_{\text{T}} \leq 0.25$. Αντιθέτως, αυξάνοντας την αναλογία η πιθανότητα ηλεκτρολυτικής εξαγωγής του αντιμονίου αυξάνεται. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η περίσσεια ελεύθερων ιόντων σουλφιδίου δρα ανασταλτικά στη διαδικασία ηλεκτρονάνκτησης (Motang & Tian-cong, 1988).

3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

3.1 Γενικά

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει (Σχήμα 3.1):

- α) Προετοιμασία του υλικού – δειγματοληψία. Στο στάδιο αυτό περιλαμβάνεται η ξήρανση του υλικού και ο χωρισμός του σε επιμέρους υποδείγματα έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις και πειραματικές δοκιμές που περιγράφονται στη συνέχεια στο κάθε ένα από αυτά.
- β) Δοκιμές περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού. Στις δοκιμές αυτές περιλαμβάνονται η κοκκομετρική ανάλυση του υλικού, η χημική του ανάλυση που έγινε με υγρές μεθόδους που περιλαμβάνουν διαλυτοποίηση του δείγματος και ενόργανη χημική ανάλυση του διαλύματος που έχει προκύψει και η ορυκτολογική του ανάλυση με μεθόδους περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και χρήση μικροαναλυτή (SEM/EDS).
- γ) Δοκιμές εκχύλισης του συμπυκνώματος γαληνίτη σε αλκαλικά περιβάλλοντα με χρήση πυκνού διαλύματος Na_2S . Τα διαλύματα εκχύλισης αναλύονται περαιτέρω με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) ή/και φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES). Στα στερεά της εκχύλισης έγιναν επίσης χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις όπως περιγράφονται ανωτέρω.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής εργασιών

Στις επόμενες παραγράφους αναλύονται με λεπτομέρεια η πειραματική διαδικασία και ο εξοπλισμός της κάθε μεθόδου χωριστά.

3.2 Περιγραφή – Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα όπως παραλήφθηκε από την εταιρεία Ελληνικός Χρυσός είχε αρχικό βάρος 13 kg. Χρησιμοποιώντας δειγματολήπτη Jones διαχωρίστηκε αρχικά το δείγμα σε δείγμα εργασίας και αντίδειγμα. Το δείγμα εργασίας υποβλήθηκε σε ξήρανση στους 100°C για 24 h. Παράλληλα λήφθηκε δείγμα από το αντίδειγμα στο οποίο μετρήθηκε η υγρασία με χρήση θερμοζυγού (Setaram Labsys Tg – Dta/Dsc) και αναλυτή υγρασίας (Kern Mrs 120-3). Στη συνέχεια, το δείγμα εργασίας διαχωρίστηκε περαιτέρω με δειγματολήπτη Jones σε δείγματα για την εκτέλεση κοκκομετρικών διαχωρισμών και αναλύσεων, για τις χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις αρχικού χαρακτηρισμού και για τις πειραματικές δοκιμές εκχύλισης.

Τα υποδείγματα για τη χημική και ορυκτολογική ανάλυση λειοτριβήθηκαν (με LabTechnics LM2 Laboratory Pulverising Mill), σε μέγεθος κόκκων μικρότερο των -63 μm, ενώ τα υποδείγματα για τις πειραματικές δοκιμές εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν χωρίς καμιά περαιτέρω κατεργασία.

3.3 Κοκκομετρική ανάλυση

Η κοκκομετρική ανάλυση έγινε με ξηρή κοσκίνιση σε κόσκινα 1mm, 500μm, 250μm και 63μm, το δε κλάσμα των $-250\ \mu\text{m}$ χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω κοκκομετρική ανάλυση με χρήση τον Malvern Microplus Laser Particle Analyser του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών.

3.4 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση περιλάμβανε:

1. Διαλυτοποίηση και μετατροπή σε PbSO_4

- Ζύγιση 1 gr δείγματος PbS Ολυμπιάδας]
- Μεταφορά σε ποτήρι των 600 ml
- Προσθήκη 4-5 σταγόνων Br_2 (Bromine, Καθαρότητα >99,8%, Εταιρεία Alfa Aesar) και 15 ml πυκνού HNO_3 (Nitric Acid, Καθαρότητα 68-70%, Εταιρεία Scharlau)
- Έκλυση καφέ ατμών
- Βρασμό έως πλήρους απομάκρυνσής τους (περίπου 15 min)
- Προσθήκη 20 ml πυκνού H_2SO_4 (Sulphuric Acid, Καθαρότητα 95-98%, Εταιρεία Scharlau)
- Βρασμός για την έκλυση λευκού ατμού (θειικών) για περίπου 5 λεπτά
- Χώνευση στη μέγιστη θερμοκρασία θερμαντικής πλάκας με το ποτήρι σκεπασμένο με ύαλο ωρολογίου
- Ψύξη (cool, κατεβάζοντας το από τη θερμαντική πλάκα) για 10 λεπτά
- Προσθήκη 100 ml θερμού νερού κι επαναβρασμός
- Ψύξη του ποτηριού σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση τρεχούμενου νερού εξωτερικά
- Προσθήκη 10 ml αιθυλικής αλκοόλης και παραμονή του δείγματος σε ηρεμία για μία ώρα
- Διήθηση με μπλε ηθμό κι έκπλυση του ιζήματος (χρώματος ανοικτού γκρι) με H_2O και 1% H_2SO_4 εναλλάξ
- Απόρριψη του διαυγούς διηθήματος

2.: Διαλυτοποίηση του PbSO_4

- Μεταφορά του ιζήματος στο ποτήρι των 600 ml με τη βοήθεια υδροβολέα με απιονισμένο νερό
- Προσθήκη στο ποτήρι 14,966 gr στερεού $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
- Προσθήκη νερού έως συνολικού όγκου 150 ml
- Βρασμός του διαλύματος για 10 λεπτά
- Ψύξη και μεταφορά σε ογκομετρική των 250 ml

3.: Ογκομέτρηση

- Συμπλήρωση του όγκου της ογκομετρικής φιάλης με απιονισμένο νερό και λήψη 25 ml και μετέπειτα προσθήκη τους σε καθαρό ποτήρι των 600 ml

- Προσθήκη νερού μέχρι 300 ml και ρύθμιση του pH σε 5,5 με NH_4OH (Ammonium Hydroxide, Καθαρότητα 5.0N, Εταιρεία Fluka) 50% και CH_3COOH 50%
- Ογκομέτρηση του διαλύματος με διάλυμα EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{-Na-2H}_2\text{O}$, Καθαρότητα Analytical Grade, Εταιρεία Serva) με δείκτη πορτοκαλόχρουν της Ξυλενόλης . Η αλλαγή χρώματος από ερυθρό σε κίτρινο καθορίζει το τελικό σημείο.

4. Υπολογισμοί.

4.1. Συντελεστής διορθώσεως = 25 / καταναλωθέντα ml διαλύματος EDTA.

4.2. Περιεκτικότητα στερεού σε Μόλυβδο Pb% = 2 x ml EDTA x Σ.Δ.

5. Βιβλιογραφία

5.1. ISO 11441 : 1995 (E)

3.5 Ορυκτολογική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων ορυκτών που περιέχονται στα εξεταζόμενα δείγματα συμπυκνώματος γαληνίτη πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ. Οι ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων Χ έγιναν με το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ Bruker D8 Focus και οι μικροσκοπικές παρατηρήσεις έγιναν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol6380LV εφοδιασμένο με μικροαναλυτή (SEM/EDS) της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ

3.6 Πειραματικές δοκιμές εκχύλισης

3.6.1 Γενικά

Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν σε δείγμα συμπυκνώματος γαληνίτη από το μεταλλείο της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής που περιέχει υψηλό ποσοστό αντιμονίου. Οι συνθήκες επιλέχθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία και κυρίως βασίστηκαν σε αυτές που εφαρμόστηκαν στην υδρομεταλλουργική εξαγωγή αντιμονίου από αργυρούχα συμπυκνώματα χαλκού στην Sunshine Mine (Anderson, 1993). Αν και τα χαρακτηριστικά του συμπυκνώματος της περίπτωσης του Sunshine Mine σε σχέση με αυτά του συμπυκνώματος Ολυμπιάδας ήταν διαφορετικά, κυρίως ως προς το είδος του μεταλλεύματος (συμπύκνωμα χαλκού έναντι συμπυκνώματος μολύβδου) αλλά και ως προς την αρχική συγκέντρωση αντιμονίου, εντούτοις τα χημικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν ομοιότητες οπότε όμοιες συνθήκες μπορεί να επιλεγούν και για τις δύο περιπτώσεις.

3.6.2 Συνθήκες εκχύλισης

Για την εκχύλιση και απομάκρυνση του αντιμονίου από την υδατική φάση, επιλέχθηκε η μέθοδος της θειούχου εκχύλισης σε αλκαλικό περιβάλλον κατά την οποία εκχυλίζεται και απομακρύνεται στην υδατική φάση το αντιμόνιο από το πλούσιο σε αντιμόνιο στερεό συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας. Κατά την εκχύλιση αυτή ο γαληνίτης και τα άλλα θειούχα ορυκτά δεν διαλυτοποιούνται, ενώ το περιεχόμενο αρσενικό μπορεί επίσης να διαλυτοποιηθεί ανάλογα με την ορυκτή φάση στην οποία εμπεριέχεται. Για τον προσδιορισμό των «βέλτιστων» συνθηκών εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μεταβάλλοντας ορισμένες κύριες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση του θειούχου νατρίου (Na_2S) στο αρχικό διάλυμα εκχύλισης (100, 150 ή 250 g/l), η συγκέντρωση

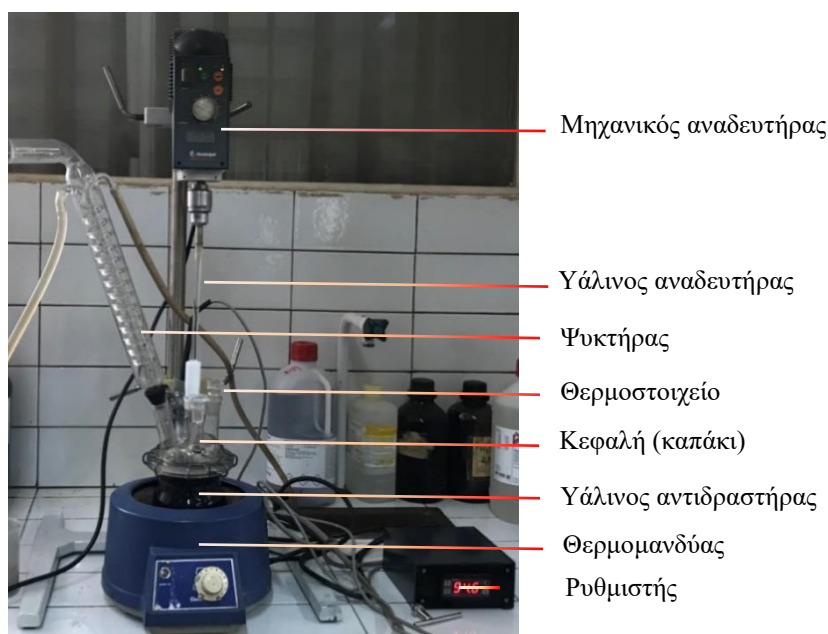
υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) (30 ή 50 g/l), η θερμοκρασία της εκχύλισης (90°C, 98°C, 104°C) και η αναλογία στερεών /υγρών στον πολφό (0.05, 0.1, 0.15 kg/l). Δεν υπήρξε διαφοροποίηση στο κοκκομετρικό κλάσμα, αντιθέτως, το στερεό δείγμα συμπυκνώματος γαληνίτη χρησιμοποιήθηκε ως έχει χωρίς να προηγηθεί καμιά πρότερη επεξεργασία πέραν της ξήρανσης. Ως χρόνος εκχύλισης επιλέχθηκαν οι 4 ώρες εκτός της πρώτης προκαταρκτικής/αναγνωριστικής δοκιμής, η οποία διήρκησε 8 ώρες και τα αποτελέσματα αυτής καθόρισαν τον τελικό χρόνο της εκχύλισης, καθώς από τις αναλύσεις προέκυψε ότι μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών η απόδοση της εκχύλισης μειωνόταν, ενώ από την πρώτη κιάλας ώρα πλησίαζε τη μέγιστη απόδοση.

3.6.3 Συσσκευή εκχύλισης

Για τις δοκιμές εκχύλισης, χρησιμοποιήθηκε γυάλινος θερμαινόμενος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 500 ml (Εικ. 3.1) με ανεξάρτητη κεφαλή με 4 οπές και γυάλινο αναδευτήρα, ο οποίος υποβαλλόταν σε μηχανική ανάδευση με ρυθμό 500 rpm. Ο αναδευτήρας είχε πάχος άξονα ανάδευσης 8mm, μήκος άξονα 40cm, και προπέλα ανάδευσης 5cm.

Οι δύο από τις τέσσερις οπές του αντιδραστήρα συνδέονται με κάποιο εξάρτημα απαραίτητο για την ολοκλήρωση της διεργασίας εκχύλισης. Συγκεκριμένα, στην πρώτη οπή συνδέεται υάλινος ψυκτήρας με σπειροειδή σωλήνα, για ψύξη των υδρατμών που προκύπτουν από τον θερμό πολφό, στη δεύτερη οπή συνδέεται το θερμοστοιχείο για τη διαρκή μέτρηση και έλεγχο της θερμοκρασίας σε σταθερή προεπιλεγμένη τιμή, από την τρίτη, η οποία παραμένει κενή, γίνεται η προσθήκη στερεού και η λήψη δειγμάτων πολφού, και τέλος η τέταρτη οπή παραμένει συνεχώς κλειστή. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος σε θερμομανδύα που θερμαινόταν αυτόματα όταν η θερμοκρασία του περιεχομένου πολφού του αντιδραστήρα μειωνόταν κάτω από την επιθυμητή τιμή, μετά από αντίστοιχη εντολή του θερμοστοιχείου στη μονάδα ελέγχου (controller).

Όλες οι εργαστηριακές δοκιμές διεξήχθησαν σε κλειστό απαγωγό, για την προστασία από τυχόν εκλύσεις αερίων κυρίως του τοξικού H₂S που μπορεί να παραχθεί όταν οι τιμές pH του διαλύματος εκχύλισης μειωθούν.



Εικόνα 3.1. Συσσκευή εκχύλισης και βοηθητικός εξοπλισμός

3.6.4 Πειραματική διαδικασία

Πέραν του συμπυκνώματος γαληνίτη χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εκχύλισης στερεό NaOH (Sodium Hydroxide, Καθαρότητα >98%, Εταιρεία Acros Organic) και Na₂S με τη μορφή του ένυδρου θειικού άλατός του (Na₂S·9H₂O, Sodium Sulphide nonahydrate, Καθαρότητα >98%, Εταιρεία Acros Organic). Για να παραχθεί διάλυμα εκχύλισης συγκεκριμένης σύστασης, ζυγίστηκαν οι κατάλληλες ποσότητες των αντιδραστηρίων που διαλύθηκαν αρχικά σε απιονισμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως, όπου προστέθηκε νερό μέχρι συνολικού όγκου 500 ml και αναδεύονταν μηχανικά με μαγνήτη, με ταυτόχρονη θέρμανση, έως ότου διαλύθηκαν τελείως. Έπειτα το συγκεκριμένο διάλυμα προστέθηκε στο σφαιρικό υάλινο αντιδραστήρα, το θερμοστοιχείο τέθηκε σε λειτουργία, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία εκχύλισης και λίγο πριν να φθάσει σε αυτήν προστέθηκε και το ήδη ζυγισμένο δείγμα του συμπυκνώματος. Η πρόωρη προσθήκη του δείγματος έγινε, διότι η αντίδραση της εκχύλισης όντας εξώθερμη έτεινε να ανεβάζει απότομα τη θερμοκρασία, πέραν της τελικής επιθυμητής θερμοκρασίας εκχύλισης.



Εικόνα 3.2. Προετοιμασία του μέσου εκχύλισης (διάλυμα Na₂S και NaOH) σε ποτήρι ζέσεως, με μαγνητική ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση

Η χρονική στιγμή προσθήκης του συμπυκνώματος στον αντιδραστήρα και η ταυτόχρονη επίτευξη της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή αποτελεί το σημείο έναρξης του χρόνου αντίδρασης που ολοκληρώνεται στις 4 ώρες. Δείγματα πολφού των 5ml λαμβάνονταν, με χρήση σιφωνίου και πλαστικής σφαίρας αναρρόφησης (πουάρ) στα 15, 30, 60 (1h) και 120 min (2h) και το τελικό στις 4h.

Το δείγμα που λήφθηκε σε κάθε έναν από τους 5 χρόνους διηθήθηκε επί τόπου με διηθητικό χαρτί (μπλε ηθμός) διαμέτρου 110 mm και πορώδους 2-4 μm (Εικόνα 3.3). Για κάθε ένα δείγμα που συλλέχθηκε (5 σε κάθε πείραμα) μετά την επιτόπου διήθηση, έγινε αραιώση χωρίς οξίνιση, με προσθήκη απιονισμένου H₂O, για την επίτευξη αραιώσεων 1:10 και 1:1000 και μέτρηση τους με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας της ατομικής απορρόφησης (AAS). Το αντιμόνιο μετριόταν στην αραιώση 1:1000, ενώ το αρσενικό και ο μόλυβδος στην 1:10.



Εικόνα 3.3. Διήθηση δειγμάτων πολφού

Με το πέρας της εκχύλισης το κυοφορούν διάλυμα οδηγήθηκε για διήθηση υπό κενό, με φιάλη διήθησης, χωρητικότητας ενός λίτρου και διηθητικό χαρτί διαμέτρου 120 mm και πορώδους 2-4 μm, όπου πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός στερεών υγρών (Εικόνα 3.4). Το μεν διάλυμα συλλέχθηκε για ανάλυση το δε στερεό μετά από έκπλυση με νερό συλλέχθηκε και ξηράνθηκε για ένα 24ωρο σε φούρνο ξήρανσης στους 70°C και οδηγήθηκε επίσης για χημική και ορυκτολογική ανάλυση προκειμένου να προσδιορισθούν οι εναπομείνουσες φάσεις και να υπολογισθούν πιθανές απώλειες αντιμονίου.



Εικόνα 3.4. Διαχωρισμός στερεών – υγρών πολφού μετά το πέρας της εκχύλισης

Αυτή η πειραματική διαδικασία, λοιπόν, επαναλήφθηκε 9 φορές με αλλαγές στις παραμέτρους και τα αποτελέσματα αυτών των αλλαγών στην εξαγωγή του αντιμονίου.

3.6.5 Πειραματικός σχεδιασμός

Με βάση τη βιβλιογραφία, οι παράμετροι που επιλέχθηκαν και τα επίπεδα τους είναι:

Συγκέντρωση θειούχου νατρίου (Na_2S) (τιμές: 100, **150** και 250 g/l)

Συγκέντρωση υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) (τιμές: 30 και **50** g/l)

Πυκνότητα πολφού (τιμές λόγου στερεών-υγρών (S/L): 0.05, **0.1**, 0.15 kg/l)

Θερμοκρασία εκχύλισης (T) (τιμές: 90, **98**, 104°C)

Για έναν πλήρη πειραματικό σχεδιασμό με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των παραμέτρων, θα απαιτούνταν συνολικά 54 πειράματα ($3^3 \cdot 2 = 54$). Από άποψη χρόνου, υλικών υποδομών και

επάρκειας αντιδραστηρίων κάτι τέτοιο δεν θα μπορούσε να υλοποιηθεί, οπότε αποφασίστηκε να επιλεγούν κεντρικές συνθήκες που περιλαμβάνουν συγκέντρωση Na_2S 150g/l, συγκέντρωση NaOH 50g/l, S/L = 1/10 και $T = 98^\circ\text{C}$, οι οποίες θα διατηρηθούν σταθερές και θα αλλάζει τιμή μόνο μια παράμετρος στην εκάστοτε δοκιμή με τις τιμές των άλλων παραμέτρων να παραμένουν ίσες με τις αντίστοιχες κεντρικές τιμές. Αυτό οδήγησε στον σχεδιασμό 8 πειραματικών δοκιμών, όπως αυτές περιγράφονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 3.1. Σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών

Αρ. Δοκ.	Παράμετρος μεταβολής	Συγκέντρωση Na_2S (g/l)	Συγκέντρωση NaOH (g/l)	S/L	T ($^\circ\text{C}$)
2	Μεταβολή συγκέντρωσης Na_2S	100	50	0.1	98
1		150	50	0.1	98
7		250	50	0.1	98
6	Μεταβολή συγκέντρωσης NaOH	150	30	0.1	98
1		150	50	0.1	98
4	Μεταβολή συγκέντρωσης πολφού	150	50	0.05	98
1		150	50	0.10	98
5		150	50	0.15	98
8	Μεταβολή θερμοκρασίας	150	50	0.1	90
1		150	50	0.1	98
9		150	50	0.1	104
3	Επιπλέον δοκιμή	100	50	0.1	90

Στον πίνακα διατάχθηκαν οι δοκιμές με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι εμφανής η σειρά των πειραμάτων που αποσκοπούν σε κάποιο συγκεκριμένο στόχο. Το πείραμα 1 που αντιστοιχεί στη δοκιμή όπου όλες οι παράμετροι έχουν τιμές ίσες με τις αντίστοιχες κεντρικές, επαναλαμβάνεται για να συμπληρωθεί ο πίνακας έτσι ώστε να είναι εμφανής η διαφοροποίηση σε κάθε σειρά. Τέλος, εκτελέστηκε μια επιπλέον δοκιμή (Πείραμα 3) με τις εξής συνθήκες:

$$\text{Na}_2\text{S} 100 \text{ g/l}, \text{NaOH} 50 \text{ g/l}, \text{S/L} = 0.1 \text{ kg/l}, T = 90^\circ\text{C}$$

δηλαδή στη χαμηλότερη από τις αξιολογούμενες θερμοκρασίες και με την ελάχιστη ποσότητα του πρώτου αντιδραστηρίου (θειούχου νατρίου), σε χρόνο εκχύλισης τις 6 ώρες.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας

4.1.1 Υγρασία

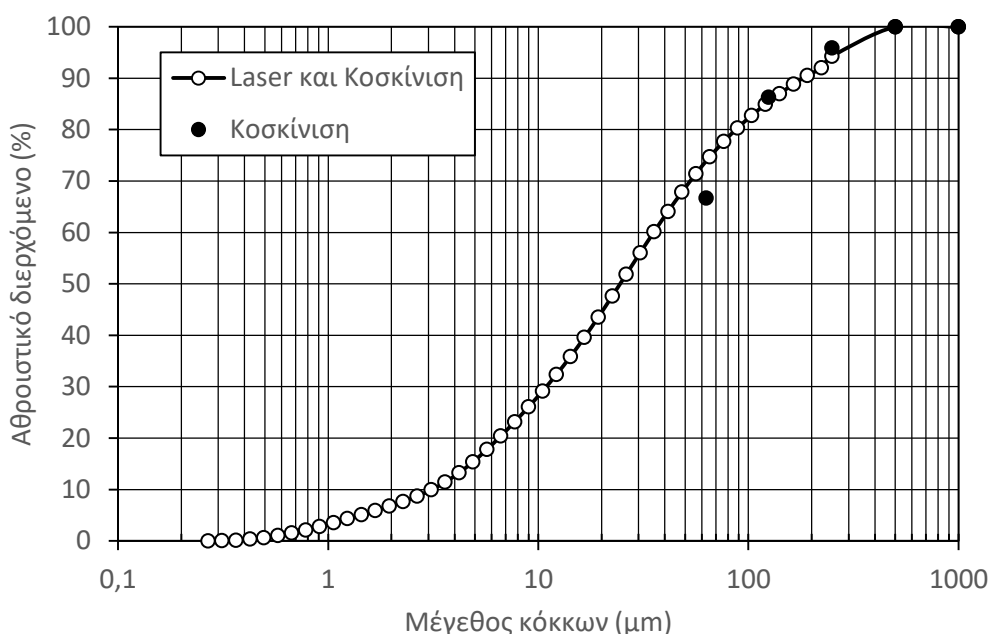
Η υγρασία του δείγματος του συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας βρέθηκε 8,08 % κ.β. σε ξηρή βάση.

4.1.2 Κοκκομετρική κατανομή

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής όπως αυτά προέκυψαν από την ξηρή κοσκίνιση 1 kg συμπυκνώματος γαληνίτη δίδονται στον Πίνακα 4.1. Το κλάσμα -250μm υποβλήθηκε περαιτέρω σε μέτρηση της κοκκομετρικής κατανομής με τη χρήση του Malver microplus laser particle size analyser, τα αναλυτικά αποτελέσματα της οποίας δίδονται στο Παράρτημα. Ο συνδυασμός της ανάλυσης με ξηρή κοσκίνιση για τα κλάσματα +250 μm με την ανάλογη ανάλυση με laser για το κλάσμα -250μm, μετά την απαραίτητη μαθηματική προσαρμογή δίδεται στο γράφημα του σχήματος 4.1, όπου παράλληλα δίδονται για σύγκριση και τα αποτελέσματα της υγρής κοσκίνισης.

Πίνακας 4.1. Αποτελέσματα ξηρής κοσκίνησης

Κόσκινο (μm)	Συγκρατήθηκε		Αθροιστικό διερχόμενο (%)
	(g)	(%)	
1000	0,00	0,00	100,00
500	0,10	0,01	99,99
250	41,46	4,15	95,84
125	95,74	9,57	86,27
63	196,13	19,61	66,66
36	624,21	62,42	4,24
-36	42,37	4,24	
Σύνολο	1000	100,00	



Σχήμα 4.1. Κοκκομετρική κατανομή συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας

Όπως προκύπτει από το σχήμα, πρόκειται για ένα λεπτομερές υλικό με $d_{90} = 190\mu\text{m}$, $d_{10} = 2\mu\text{m}$ και $d_{50} = 41.9\mu\text{m}$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.1, υπάρχει διαφοροποίηση των μετρήσεων της υγρής κοσκίνησης από τα αποτελέσματα της μέτρησης με το laser, κυρίως λόγω της συγκράτησης/συμπαρασυρμού των μικρών κόκκων και προσμέτρηση τους με τους μεγαλύτερους που συμβαίνει κατά την ξηρή κοσκίνηση.

4.1.3 Χημική ανάλυση

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης δίδονται στον επόμενο Πίνακα.

Πίνακας 4.2. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης

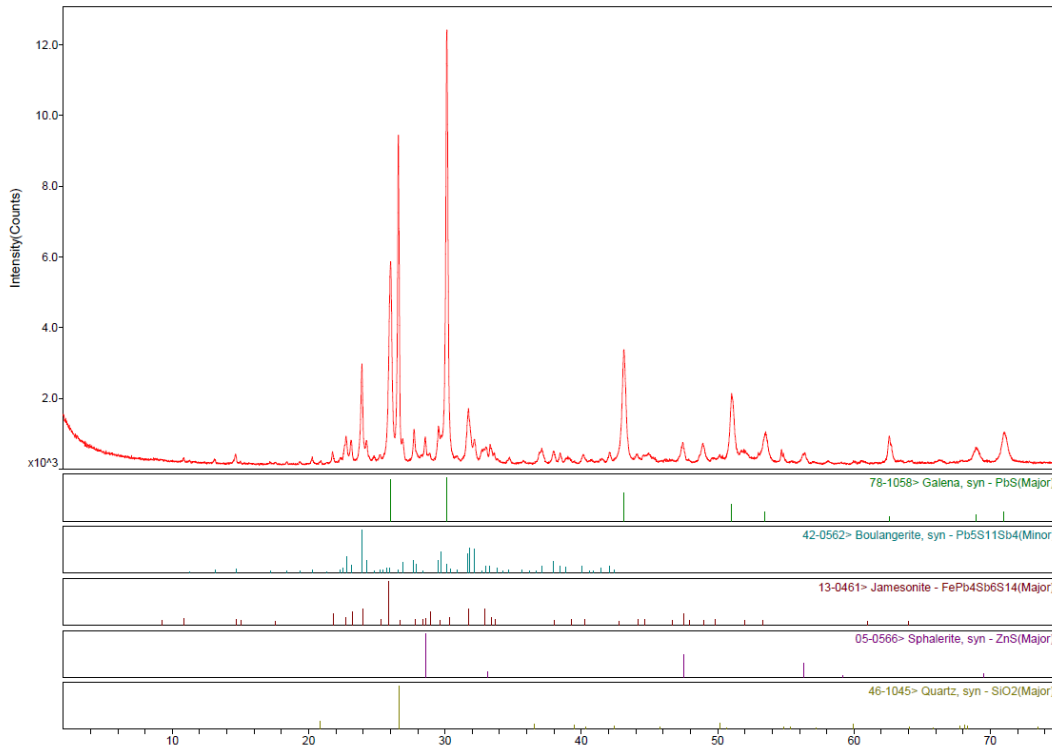
Στοιχείο	Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ		Ελληνικός Χρυσός	
	XRF	Υγρή	XRF	Υγρή
Pb %	52,39	52,89	52,29	52,32
Zn %	1,99	1,63	1,77	1,73
Fe %	5,24	4,13	4,472	4,47
As %		1,88	2,815	2,79
S total %	11,45		17,14	17,39
Au g/t			7,42	
Ag g/t	1511		1374,95	1396
Sb %	11,98	9,34	10,34	9,91
Cu %	0,36	0,30	0,309	0,32
Cd %			0,013	
Mn%	0,264		0,189	
Ca%	1,061		0,529	
Al%	0,3589		0,068	
Si%	1,23			

Η χημική ανάλυση του συμπυκνώματος γαληνίτη εκτελέστηκε στο ίδιο δείγμα με δύο τρόπους: α) με διαλυτοποίηση του στερεού και β) με XRF. Οι αναλύσεις αυτές εκτελέστηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας αλλά και για διασταύρωση και στον Ελληνικό Χρυσό. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, το συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας, περιέχει κυρίως Pb (52,89 %), S (17,39%), Sb (9,91%), Fe (4,47%), As (2,79%) και Zn (1,73%). Οι διαφορές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν με τις δύο μεθόδους για τα βασικά στοιχεία δεν είναι μεγάλη, με εξαίρεση κυρίως τη μέτρηση S με XRF στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας.

4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση

4.1.4.1 XRD

Το XRD του συμπυκνώματος γαληνίτη, δίδεται στο επόμενο σχήμα.

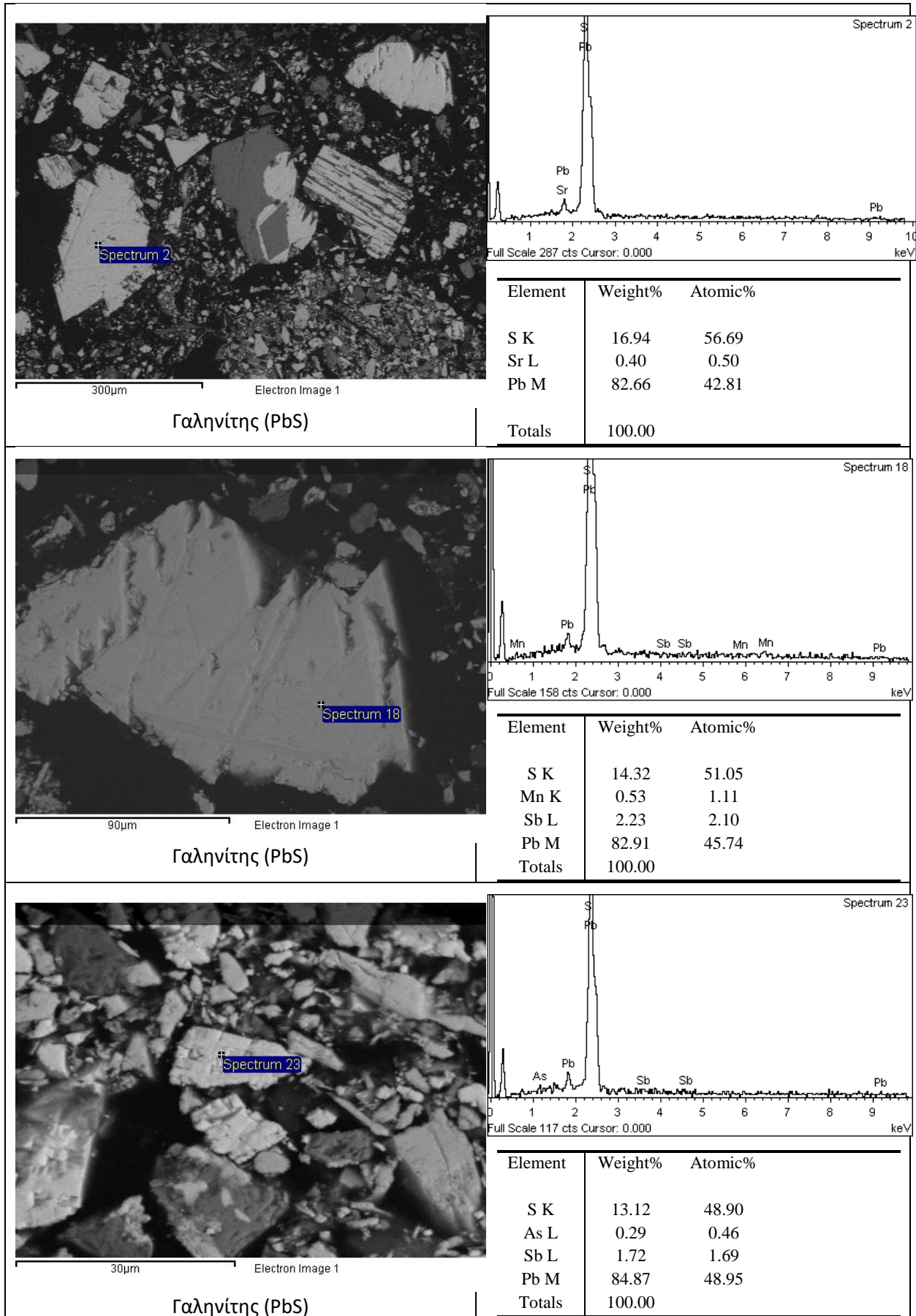


Σχήμα 4.2. XRD συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας

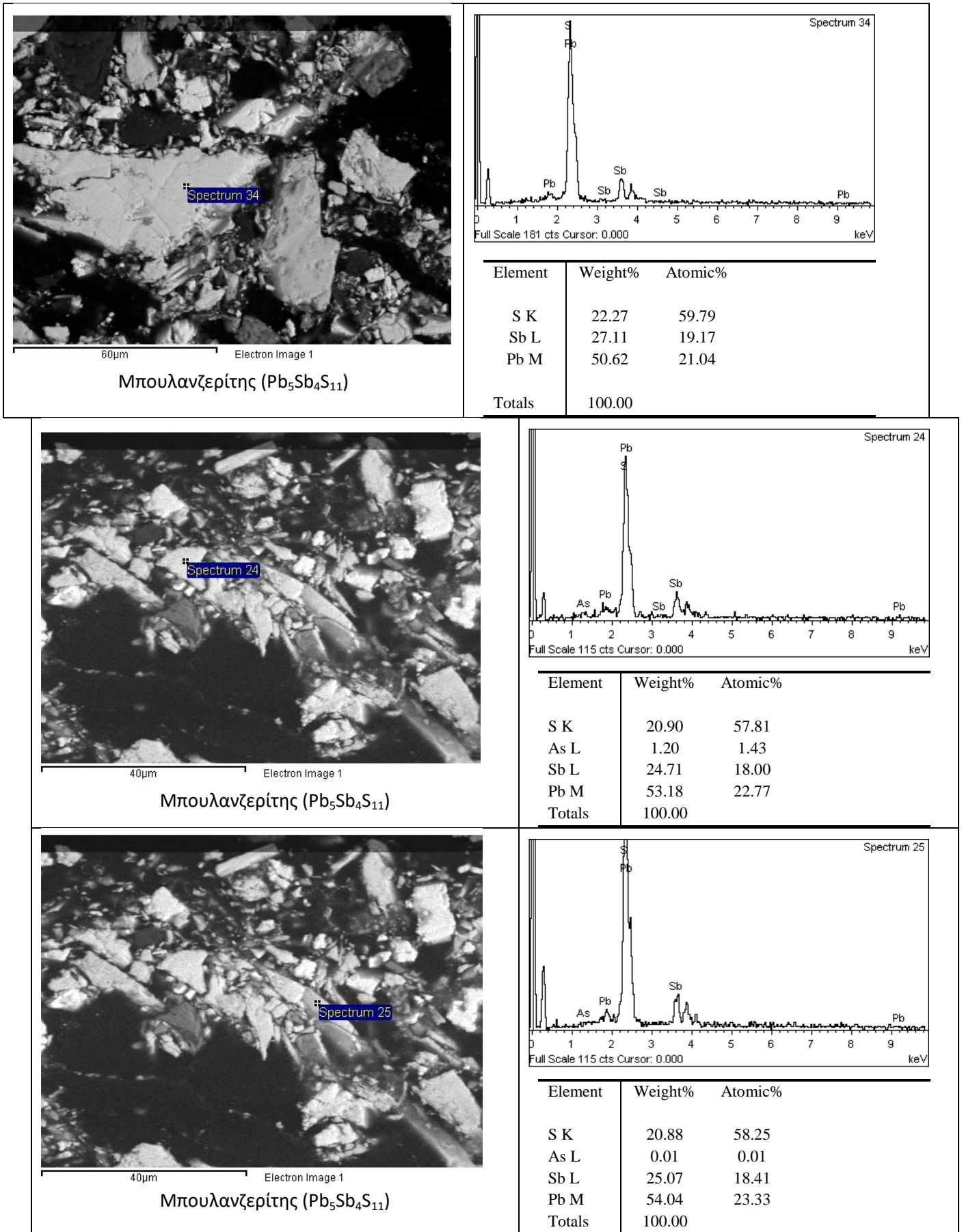
Όπως φαίνεται από το σχήμα, οι κύριες φάσεις που αναγνωρίστηκαν από το XRD είναι ο γαληνίτης (galena, PbS), ο μπουλανζερίτης (Boulangerite, $Pb_5Sb_4S_{11}$), ο σφαλερίτης (sphalerite, ZnS), ο τζεϊμσονίτης (Jamesonite, $FePb_4Sb_6S_{14}$) και ο χαλαζίας (quartz, SiO_2). Επίσης, από το SEM ταυτοποιήθηκαν οι εξής φάσεις: ο αρσеноπυρίτης (FeAsS), ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο βουρνονίτης (burtonite, $CuPbSbS_3$). Επιπλέον έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές η παρουσία γεοργιαδεσίτη (georgiadesite, $Pb_4(AsO_3)Cl_4(OH)$), σελιγμανίτη (seligmannite, $PbCuAsS_3$), και διαφορίτη (diaphorite $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$) (Tzamos et al, 2019) που ωστόσο δεν ταυτοποιήθηκαν στην εργασία αυτή.

4.1.4.2 SEM / EDS εγκιβωτισμένων σε ρητίνη συμπυκνωμάτων

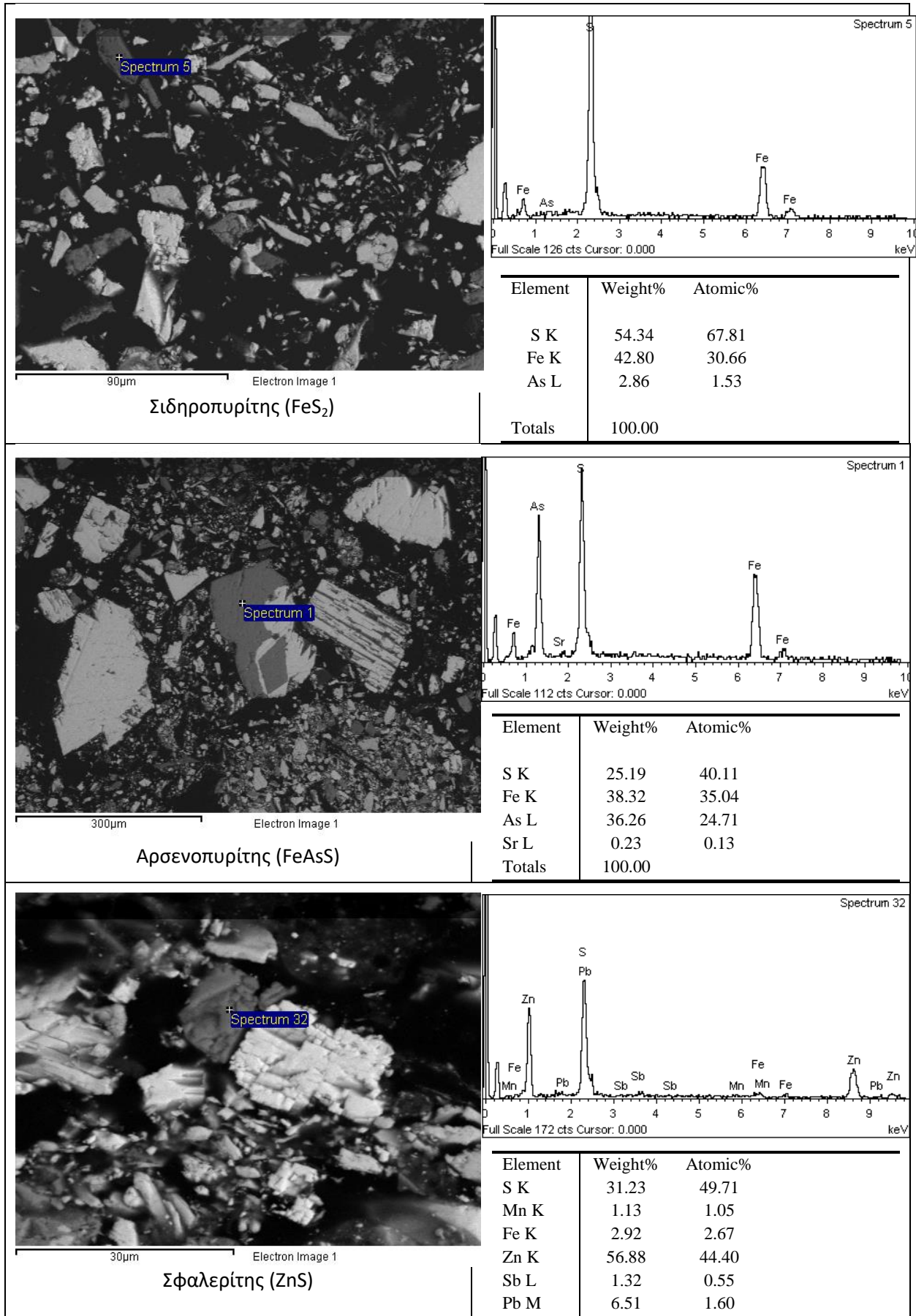
Οι παρατηρήσεις στο SEM έγιναν σε εγκιβωτισμένο σε ρητίνη συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας αλλά και στο κοκκώδες υλικό ως έχει. Τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας σάρωσης και μικροανάλυσης σε εγκιβωτισμένο σε ρητίνη συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας δίδονται στα επόμενα σχήματα



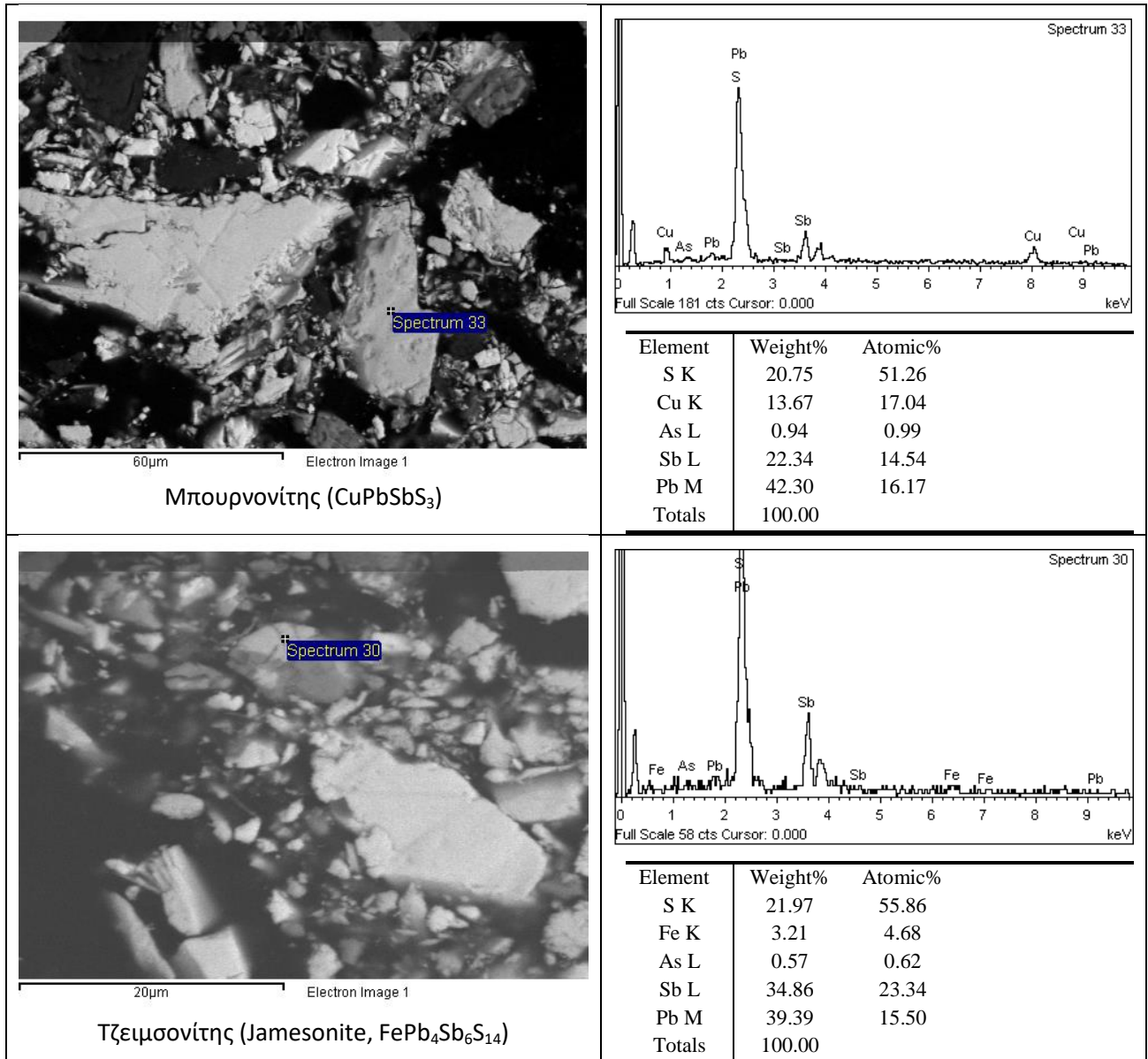
Σχήμα 4.3. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις φάσης γαληνίτη (PbS) εγκιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος



Σχήμα 4.4. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις φάσης μπουλανζεριτίτη εγκιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας



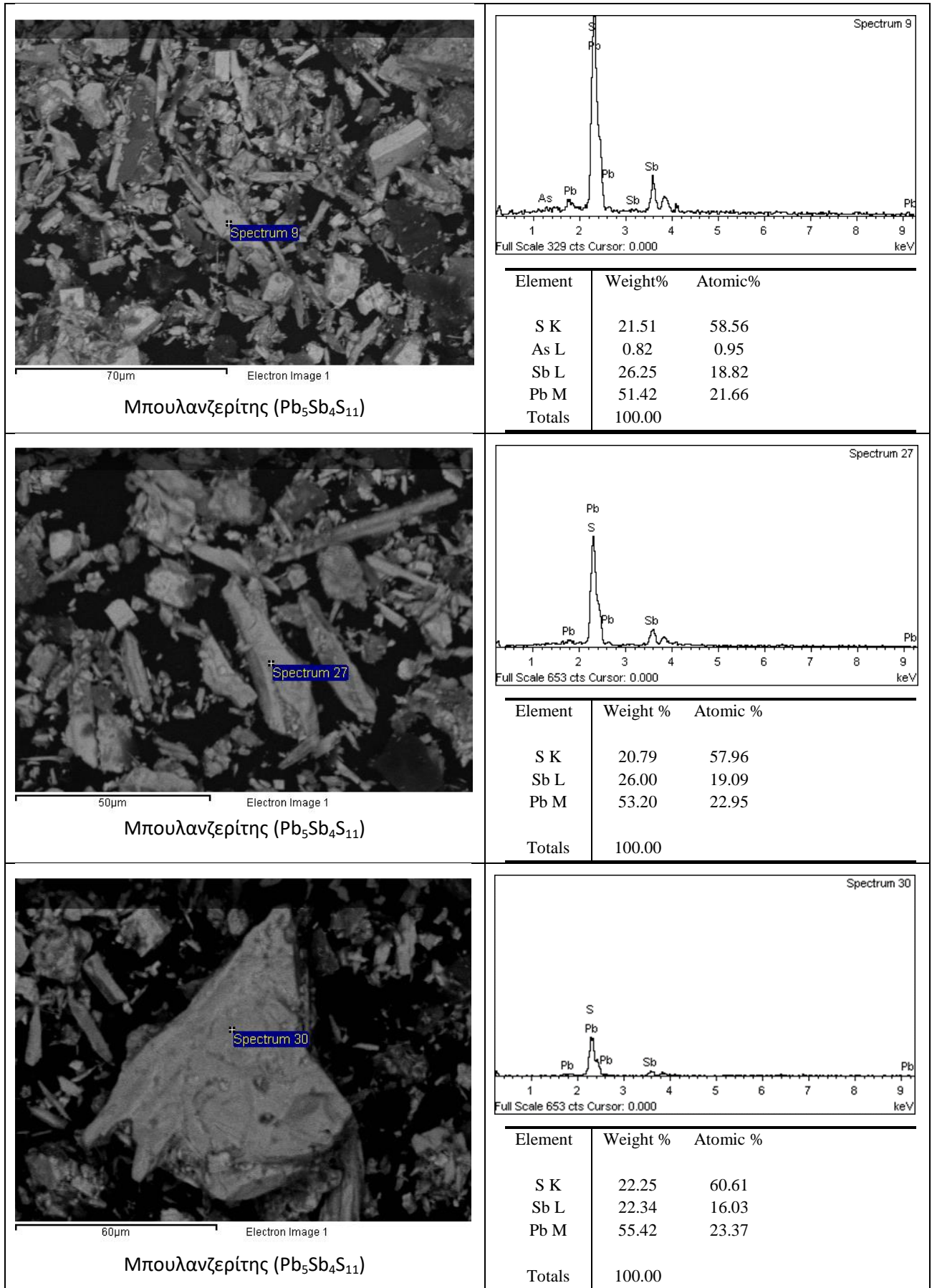
Σχήμα 4.5. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη και σφαλερίτη εγκλιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος



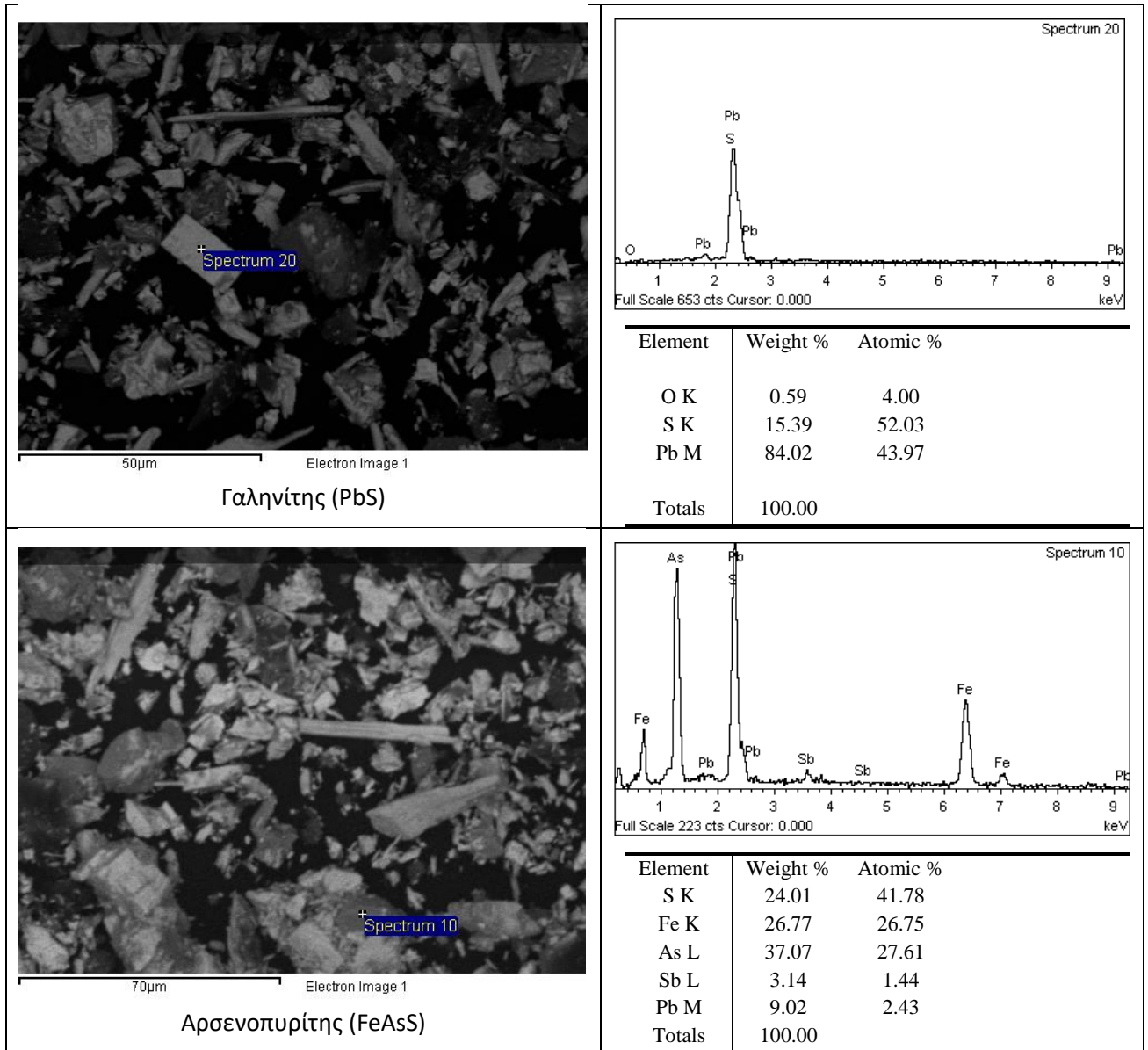
Σχήμα 4.6. Εικόνες SEM και μικροανάλυσεις εγκιβωτισμένων δειγμάτων συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος

4.1.4.3 SEM / EDS στο κοκκώδες υλικό συμπυκνώματος γαληνίτη

Οι εικόνες στο SEM στο κοκκώδες υλικό ως έχει στο συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας αλλά και τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης δίδονται στα επόμενα σχήματα

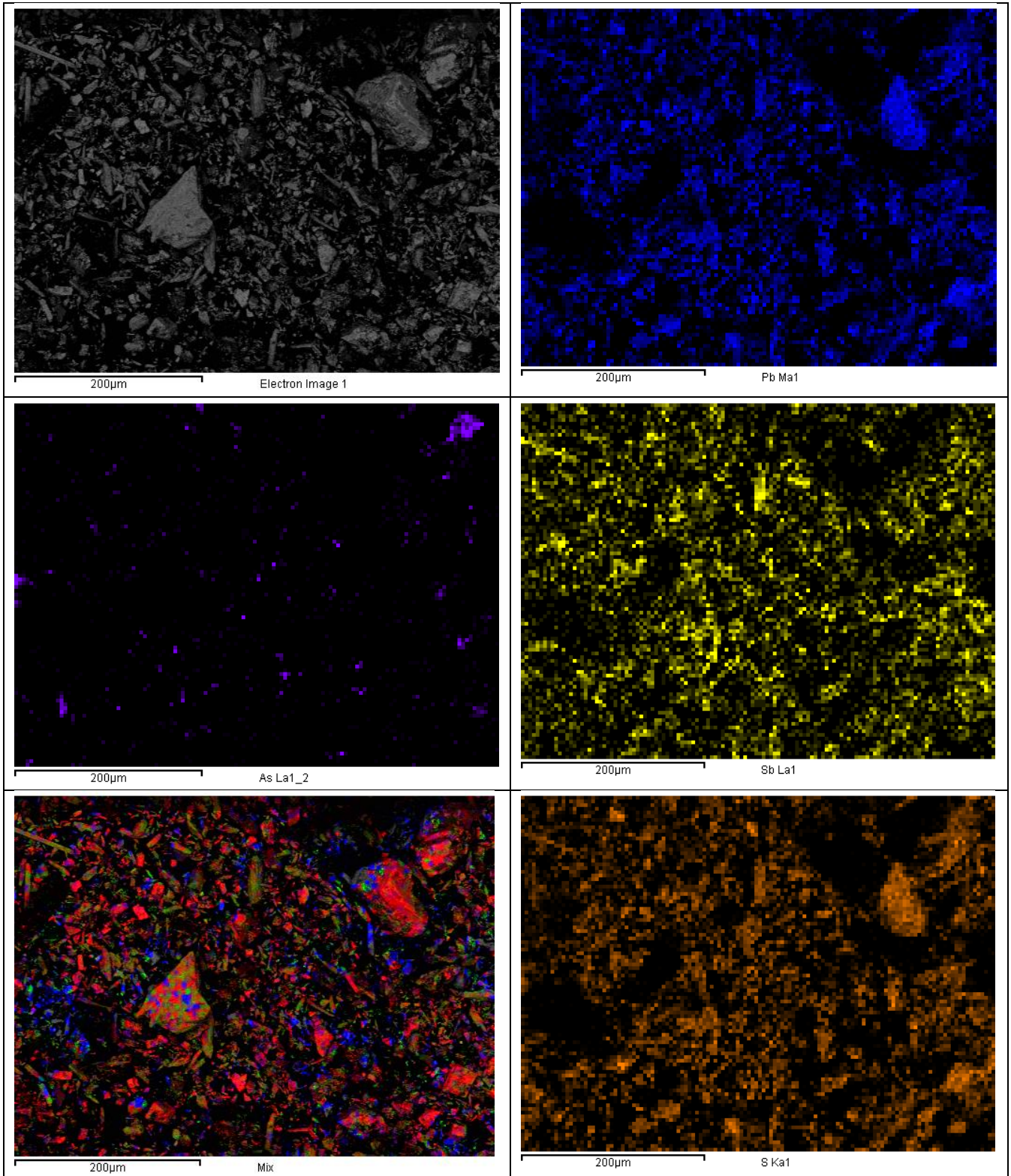


Σχήμα 4.7. Εικόνες SEM και μικροαναλύσεις μπουλανζεριτίη κοκκώδους υλικού συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος



Σχήμα 4.8. Εικόνες SEM μικροαναλύσεις γαληνίτη και αρσеноπυρίτη κοκκώδους υλικού συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος

Στο ίδιο δείγμα έγινε και χαρτογράφηση των κύριων στοιχείων που δίδονται στα επόμενα σχήματα

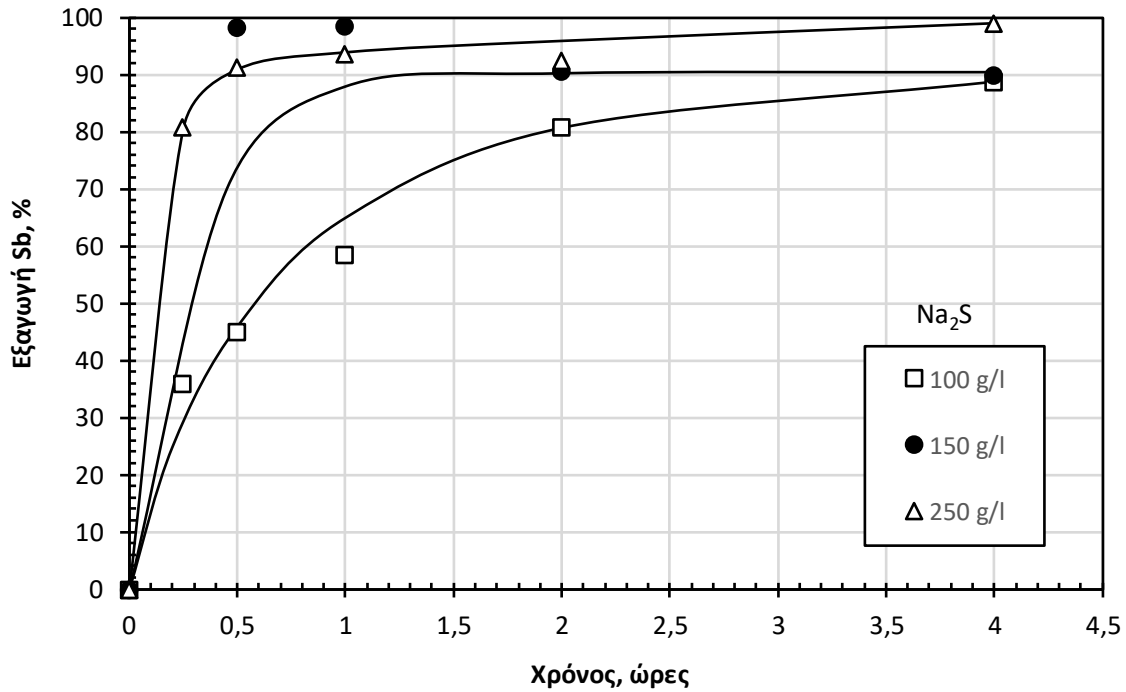


Σχήμα 4.9. Χαρτογράφηση στοιχείων (Pb: μπλε, Sb κίτρινο, S καφέ, As μωβ, μίγμα: κόκκινο Pb, πράσινο Sb, μπλε Cu) συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδος

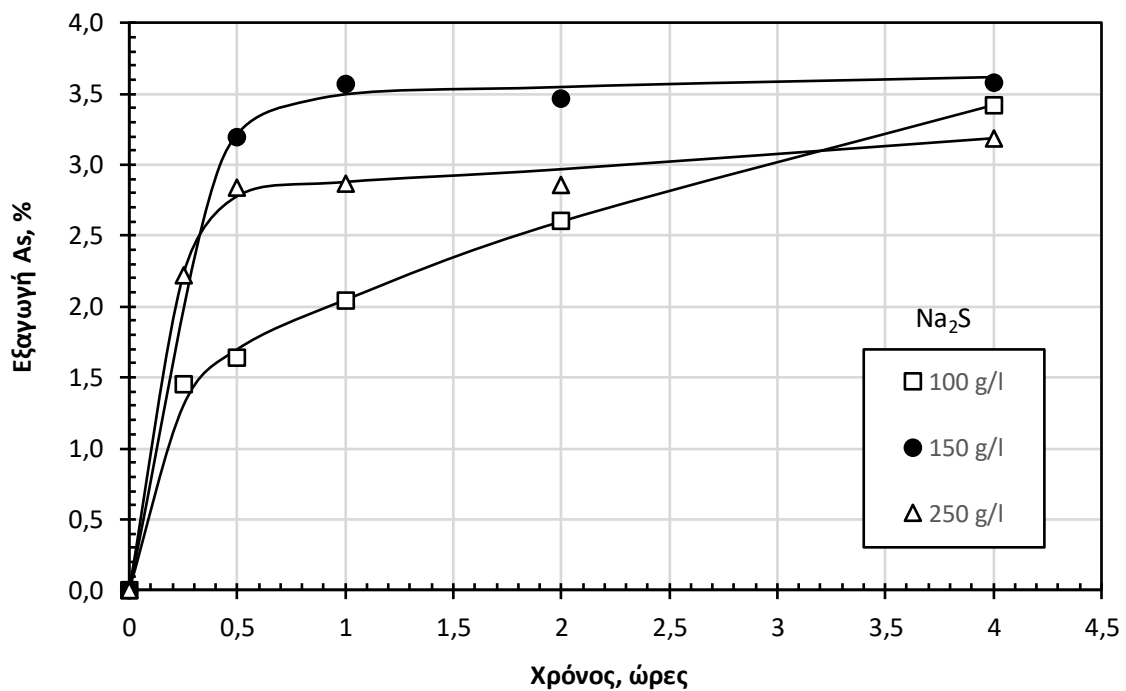
4.2 Αποτελέσματα εκχύλισης

4.2.1 Μεταβολή της συγκέντρωσης του θειούχου νατρίου

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του αντιμονίου και αρσενικού σε συνάρτηση με τον χρόνο αλλά και τη συγκέντρωση του Na_2S στο διάλυμα εκχύλισης δίδονται στα επόμενα σχήματα και πίνακα.



Σχήμα 4.10. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης του θειούχου νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης



Σχήμα 4.11. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης του θειούχου νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης

Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής συγκέντρωσης Na₂S

t (ώρες)	Πείρ. 2						Πείρ. 1						Πείρ. 7					
	Γαλην. Διάλ.	50 G 500 ml	Na ₂ S NaOH S/L	98 °C 100 g/L 50 g/L 0,1 kg/L	Γαλην. Διάλ.	50 g 500 ml	Na ₂ S NaOH S/L	98 °C 150 g/L 50 g/L 0,1 kg/L	Γαλην. Διάλ.	50 g 500 ml	Na ₂ S NaOH S/L	98 °C 250 g/L 50 g/L 0,1 kg/L						
	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)
0	0	0	<0,005	0	0	<0,05	0	0	<0,005	0,00	0,00	<0,05	0	0	<0,005	0	0	<0,05
0,25	3,56	0,0316	<0,005	35,92	1,45	<0,05							8,00	0,0483	<0,005	80,73	2,22	<0,05
0,5	4,47	0,0357	<0,005	45,11	1,64	<0,05	9,73	0,0693	<0,005	98,18	3,19	<0,05	9,05	0,0616	<0,005	91,32	2,84	<0,05
1	5,80	0,0445	<0,005	58,53	2,05	<0,05	9,76	0,0775	<0,005	98,49	3,57	<0,05	9,29	0,0622	<0,005	93,74	2,87	<0,05
2	8,00	0,0565	<0,005	80,73	2,60	<0,05	8,97	0,0752	<0,005	90,51	3,46	<0,05	9,17	0,0621	<0,005	92,53	2,86	<0,05
4	8,80	0,0743	<0,005	88,80	3,43	<0,05	8,91	0,0778	<0,005	89,91	3,58	<0,05	9,82	0,0692	<0,005	99,09	3,19	<0,05
6							8,87	0,0804	<0,005	89,51	3,71	<0,05						
8							9,00	0,0809	<0,005	90,82	3,73	<0,05						

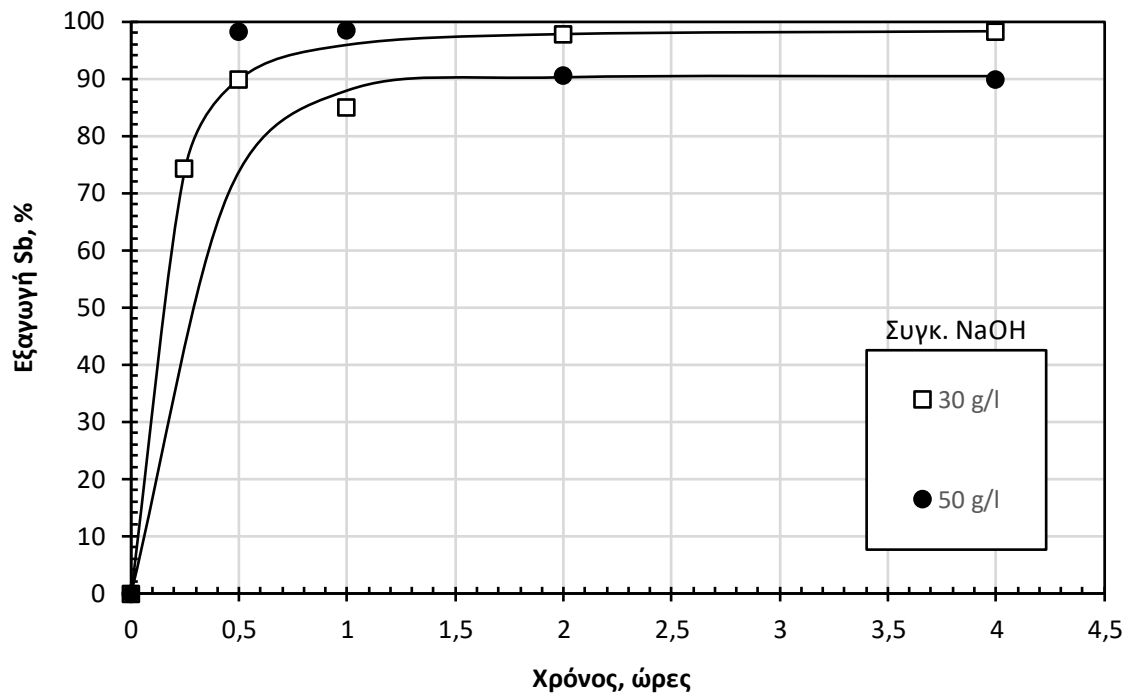
Όπως φαίνεται από τα ως άνω σχήματα, σε γενικές γραμμές η εξαγωγή του Sb αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης και της αύξησης της συγκέντρωσης του Na_2S . Παρατηρείται όμως ότι για συγκέντρωση του Na_2S ίση με 150 g/L και για χρόνο ίσο με 0,5 και 1 ώρα η εξαγωγή του Sb πλησιάζει το 100% αλλά στη συνέχεια μειώνεται για να σταθεροποιηθεί σε τιμές εξαγωγής περίπου 90%. Αντίθετα, για συγκέντρωση του Na_2S ίση με 150 g/L η εξαγωγή Sb διαρκώς αυξάνεται και φτάνει στο 99% για χρόνο εκχύλισης 4 ωρών.

Η εξαγωγή του As αυξάνει με αύξηση του χρόνου αντίδρασης αλλά παραμένει χαμηλή φτάνοντας σε τιμές εξαγωγής περίπου 3,5% σε όλες τις περιπτώσεις για τον μέγιστο χρόνο αντίδρασης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Na_2S από 100 στα 150 g/l οδήγησε στην αύξηση της εξαγωγής του As, αλλά η περαιτέρω αύξηση στα 250 g/l ενώ βελτίωσε την κινητική στους μικρούς χρόνους, δεν βελτίωσε την τελική εξαγωγή.

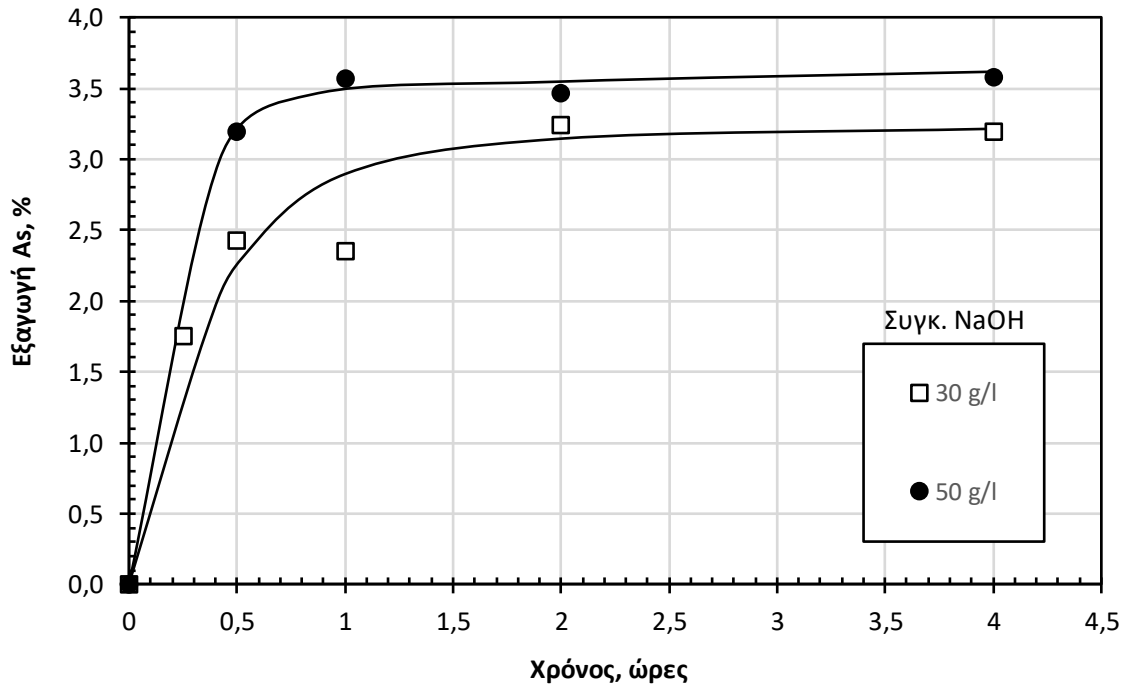
Η εξαγωγή του Pb θεωρείται πάρα πολύ μικρή, μικρότερη από τα όρια ανίχνευσης του στοιχείου με τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν.

4.2.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης του καυστικού νατρίου

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του αντιμονίου και αρσενικού σε συνάρτηση με τον χρόνο αλλά και τη συγκέντρωση του NaOH στο διάλυμα εκχύλισης δίδονται στα επόμενα σχήματα και πίνακα.



Σχήμα 4.12. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης του καυστικού νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης



Σχήμα 4.13. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης καυστικού νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης

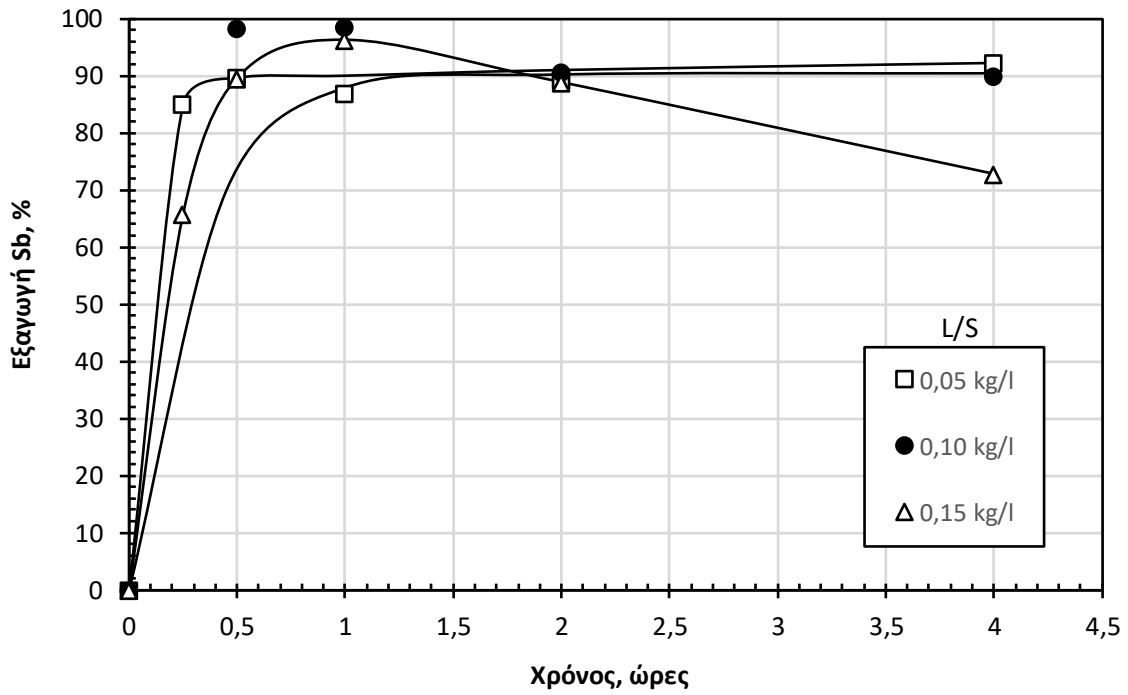
Πίνακας 4.4. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής συγκέντρωσης NaOH

t (ώρες)	Πείρ. 6						Πείρ. 1					
	Sb (g/l)	As (g/l)	Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Sb (g/l)	As (g/l)	Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)
0	0	0	<0,005	0	0	<0,05	0	0	<0,005	0,00	0,00	<0,05
0,25	7,37	0,0381	<0,005	74,37	1,75	<0,05						
0,5	8,92	0,0528	<0,005	90,01	2,43	<0,05	9,73	0,0693	<0,005	98,18	3,19	<0,05
1	8,42	0,0512	<0,005	84,96	2,36	<0,05	9,76	0,0775	<0,005	98,49	3,57	<0,05
2	9,70	0,0704	<0,005	97,88	3,25	<0,05	8,97	0,0752	<0,005	90,51	3,46	<0,05
4	9,75	0,0694	<0,005	98,39	3,20	<0,05	8,91	0,0778	<0,005	89,91	3,58	<0,05
6							8,87	0,0804	<0,005	89,51	3,71	<0,05
8							9,00	0,0809	<0,005	90,82	3,73	<0,05

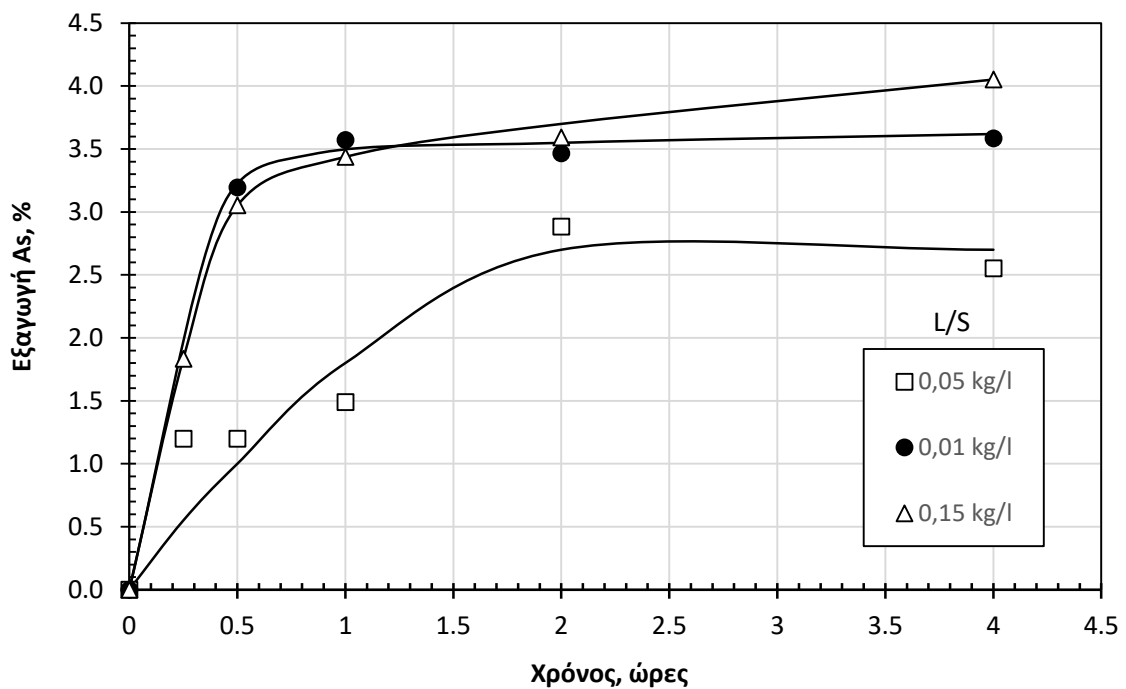
Όπως φαίνεται από τα ως άνω σχήματα, η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH οδηγεί στη μείωση της εξαγωγής του Sb αλλά αντίθετα σε αύξηση της εξαγωγής του As. Η εξαγωγή του Pb θεωρείται πάρα πολύ μικρή, μικρότερη από τα όρια ανίχνευσης του στοιχείου με τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν.

4.2.3 Μεταβολή της πυκνότητας του πολφού

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του αντιμονίου και αρσενικού σε συνάρτηση με τον χρόνο αλλά και την αναλογία στερεών – υγρών στον πολφό δίδονται στα επόμενα σχήματα και πίνακα.



Σχήμα 4.14. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα πυκνότητας πολφού



Σχήμα 4.15. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορα επίπεδα πυκνότητας πολφού

Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής πυκνότητας πολφού

t (ώρες)	Πείρ. 4						Πείρ. 1						Πείρ. 5					
	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)
0	0	0	<0,005	0	0	<0,05	0	0	<0,005	0,00	0,00	<0,05	0	0	<0,005	0	0	<0,05
0,25	4,21	0,0130	<0,005	84,96	1,20	<0,05							9,78	0,0596	<0,005	65,79	1,83	<0,05
0,5	4,44	0,0130	<0,005	89,61	1,20	<0,05	9,73	0,0693	<0,005	98,18	3,19	<0,05	13,31	0,0993	<0,005	89,54	3,05	<0,05
1	4,31	0,0162	<0,005	86,98	1,49	<0,05	9,76	0,0775	<0,005	98,49	3,57	<0,05	14,30	0,1119	<0,005	96,20	3,44	<0,05
2	4,42	0,0313	<0,005	89,20	2,88	<0,05	8,97	0,0752	<0,005	90,51	3,46	<0,05	13,20	0,1169	<0,005	88,80	3,59	<0,05
4	4,57	0,0277	<0,005	92,23	2,55	<0,05	8,91	0,0778	<0,005	89,91	3,58	<0,05	10,82	0,1319	<0,005	72,79	4,05	<0,05
6							8,87	0,0804	<0,005	89,51	3,71	<0,05						
8							9,00	0,0809	<0,005	90,82	3,73	<0,05						

Όπως φαίνεται από τα ως άνω σχήματα, ο μεγαλύτερος ρυθμός εξαγωγής Sb επιτυγχάνεται για την μικρότερη πυκνότητα πολφού (0,05 kg/l), ενώ είναι μικρή η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων εξαγωγής Sb των δύο άλλων πυκνοτήτων πολφού (0,10 και 0,15 kg/l) που εξετάστηκαν. Σε γενικές γραμμές και στις δύο τελευταίες περιπτώσεις (πυκνοτήτων πολφού 0,10 και 0,15 kg/l), φαίνεται να υπάρχει μια μεγάλη εξαγωγή στην αρχή της διεργασίας που προσεγγίζει το 100%, που στη συνέχεια υποχωρεί σε ποσοστά της τάξης του 90%, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή παρουσία επανακαταβύθισης ιόντων Sb ή προσρόφησης τους στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης, το οποίο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση της μεγαλύτερης πυκνότητας πολφού που εξετάστηκε (0,15 kg/l), όπου για μεγάλο χρόνο αντίδρασης (4 h) η εξαγωγή του Sb μειώθηκε στο 72%.

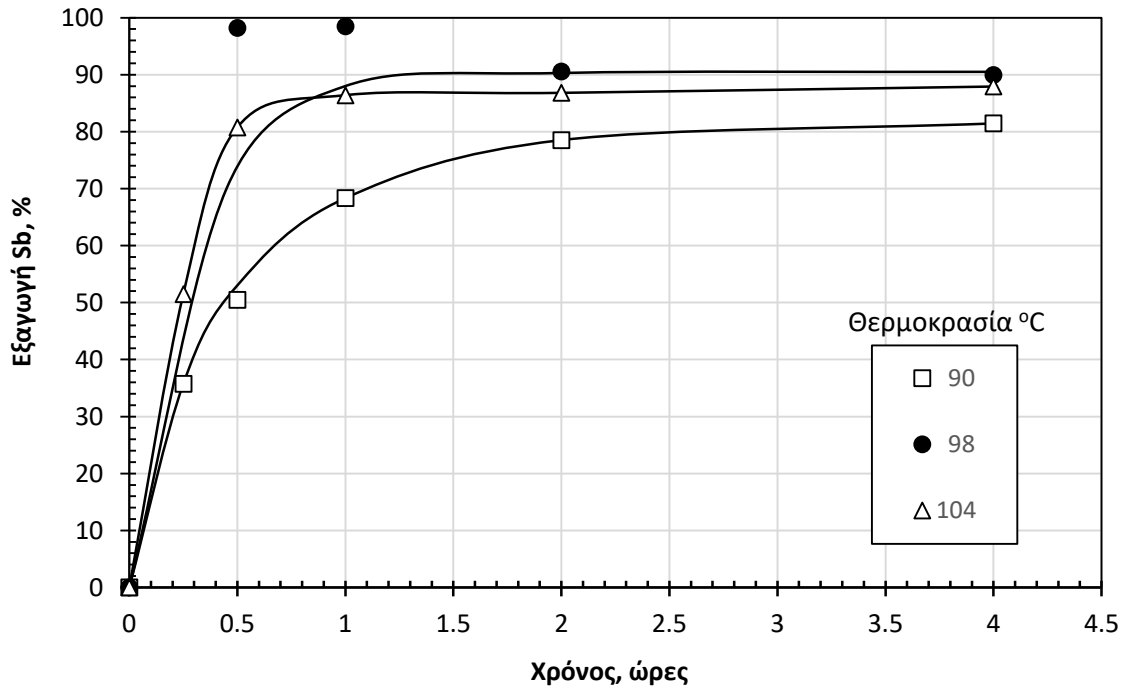
Η εξαγωγή του As εξακολουθεί να είναι μικρή σε όλες τις περιπτώσεις (μικρότερο ή ίσο στο περίπου 4%), βαίνει αυξανόμενη με το χρόνο και αυξάνεται σημαντικά από την αύξηση της πυκνότητας από 0,05 στο 0,10 ή 0,15 kg/l. Δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στην εξαγωγή του As με μεταβολή της πυκνότητας πολφού από τα 0,10 στο 0,15 kg/l. Είναι σαφές ότι, όπως υποδεικνύεται από τα αποτελέσματα εξαγωγής του As μεταβάλλοντας αφενός τη συγκέντρωση Na₂S και αφετέρου την πυκνότητα του πολφού, από θερμοδυναμικής άποψης, η εξαγωγή του As δεν ευνοείται από τη διαθεσιμότητα των ιόντων θείου στο διάλυμα. Ωστόσο, η συγκέντρωση τους σίγουρα ευνοεί την κινητική της εξαγωγής.

Σε γενικές γραμμές η εξαγωγή Sb και As δεν διαφοροποιείται σημαντικά με την αύξηση της πυκνότητας πολφού από τα 0,10 στα 0,15 kg/l (περίπου 10 και 15% κ.β.). Η εξαγωγή του Pb εξακολουθεί να είναι πάρα πολύ μικρή, μικρότερη από τα όρια ανίχνευσης του στοιχείου με τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν.

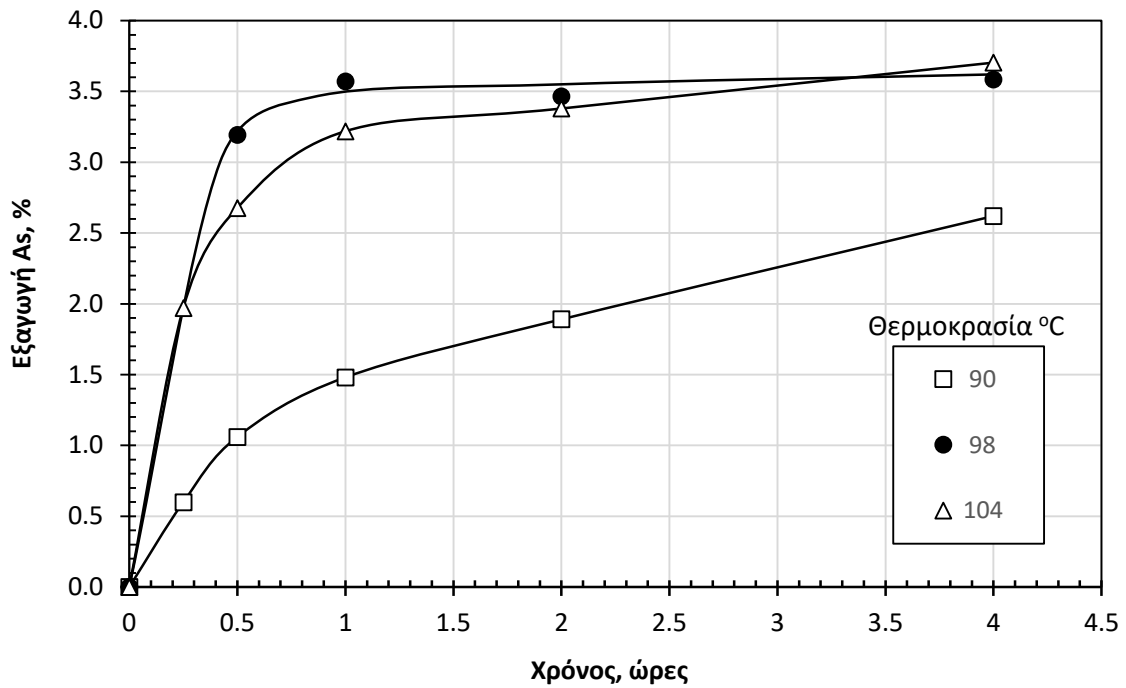
4.2.4 Μεταβολή της θερμοκρασίας

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του αντιμονίου και αρσενικού σε συνάρτηση με τον χρόνο και την θερμοκρασία δίδονται στα επόμενα σχήματα και πίνακα.

Όπως φαίνεται από τα σχήματα αυτά, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τον ρυθμό εξαγωγής Sb και As. Η μεταβολή αυτή είναι περισσότερο εμφανής με σύγκριση των τιμών εξαγωγής για χαμηλές θερμοκρασίες (90°C) με αυτές για τις υψηλότερες τιμές που έχουν ερευνηθεί. Σε γενικές γραμμές δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις εξαγωγής αντιμονίου σε θερμοκρασίες 98 και 104°C. Η εξαγωγή του Pb εξακολουθεί να είναι πάρα πολύ μικρή, μικρότερη από τα όρια ανίχνευσης του στοιχείου με τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν.



Σχήμα 4.16. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία



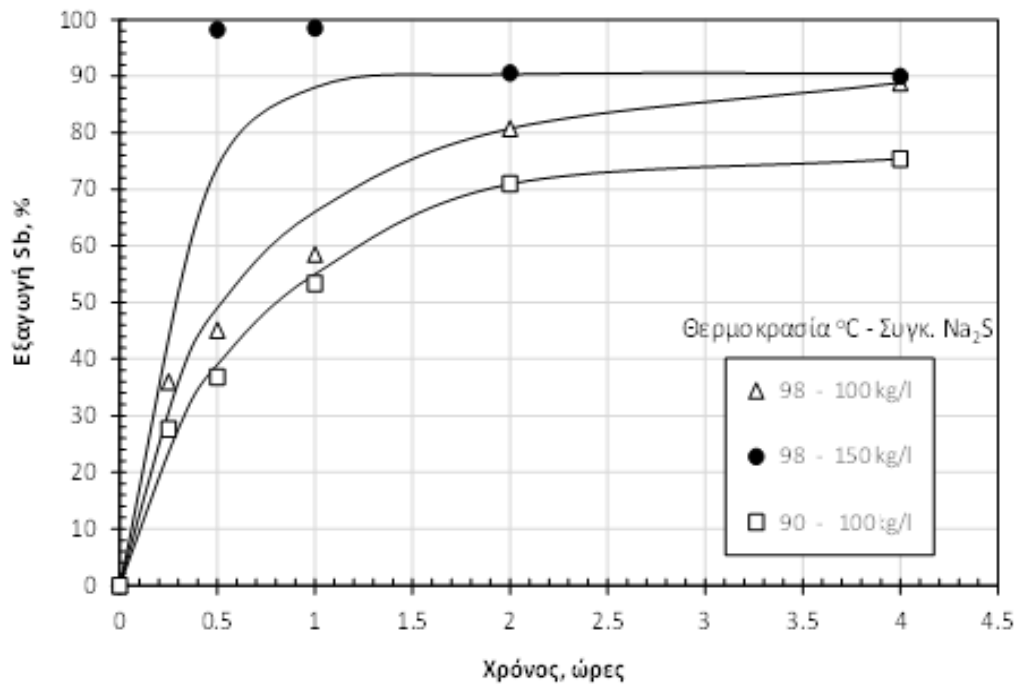
Σχήμα 4.17. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία

Πίνακας 4.6. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής θερμοκρασίας

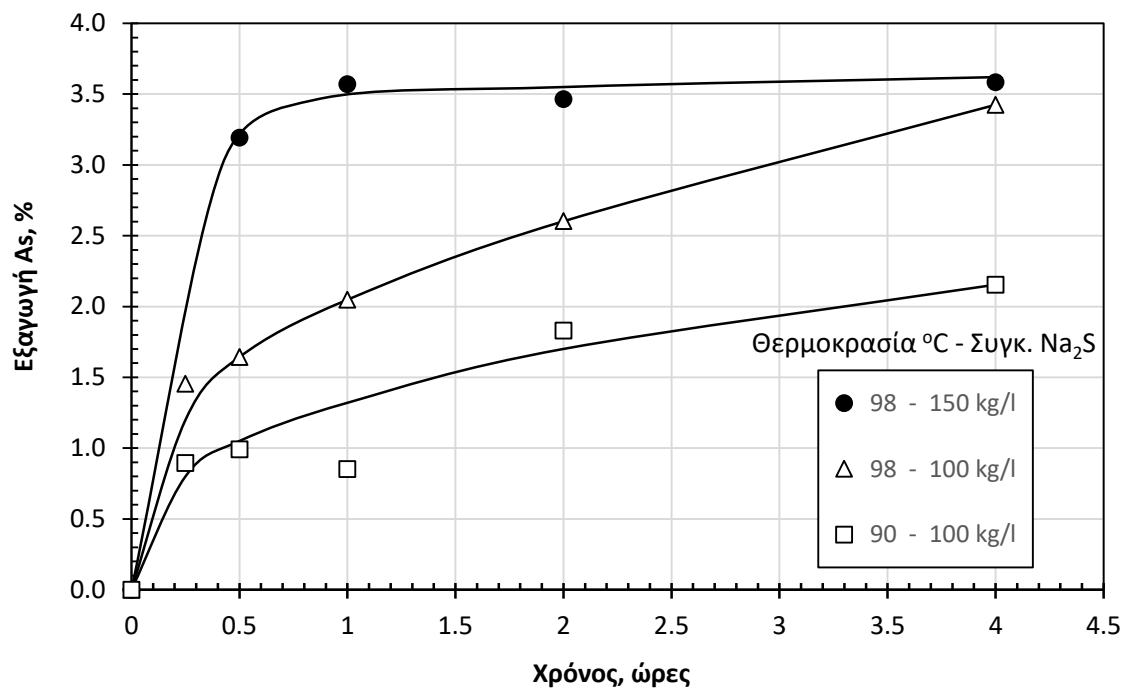
t (ώρες)	Πείρ. 8						Πείρ. 1						Πείρ. 9					
	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Συγκ. As (g/l)	Συγκ. Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)
0	0	0	<0,005	0	0	<0,05	0	0	<0,005	0,00	0,00	<0,05	0	0	<0,005	0	0	<0,05
0,25	3.54	0.0130	<0,005	35.72	0.60	<0,05							5.10	0.0428	<0,005	51.46	1.97	<0,05
0,5	5	0.0230	<0,005	50.45	1.06	<0,05	9,73	0,0693	<0,005	98,18	3,19	<0,05	8.00	0.0581	<0,005	80.73	2.68	<0,05
1	6.77	0.0321	<0,005	68.31	1.48	<0,05	9,76	0,0775	<0,005	98,49	3,57	<0,05	8.56	0.0698	<0,005	86.38	3.22	<0,05
2	7.78	0.0410	<0,005	78.51	1.89	<0,05	8,97	0,0752	<0,005	90,51	3,46	<0,05	8.60	0.0733	<0,005	86.78	3.38	<0,05
4	8.07	0.0569	<0,005	81.43	2.62	<0,05	8,91	0,0778	<0,005	89,91	3,58	<0,05	8.71	0.0804	<0,005	87.89	3.70	<0,05
6							8,87	0,0804	<0,005	89,51	3,71	<0,05						
8							9,00	0,0809	<0,005	90,82	3,73	<0,05						

4.2.5 Επίδραση της θερμοκρασίας σε χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης Na_2S

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του αντιμονίου και αρσενικού σε συνάρτηση με τον χρόνο σε μικρότερη θερμοκρασία αλλά και για μικρότερη συγκέντρωση του Na_2S στο διάλυμα εκχύλισης δίδονται στα επόμενα σχήματα και πίνακα.



Σχήμα 4.18. Μεταβολή της εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο στις ηπιότερες συνθήκες θερμοκρασίας-συγκέντρωσης Na_2S στο διάλυμα εκχύλισης



Σχήμα 4.19. Μεταβολή της εξαγωγής As από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο στις ηπιότερες συνθήκες θερμοκρασίας-συγκέντρωσης Na_2S στο διάλυμα εκχύλισης

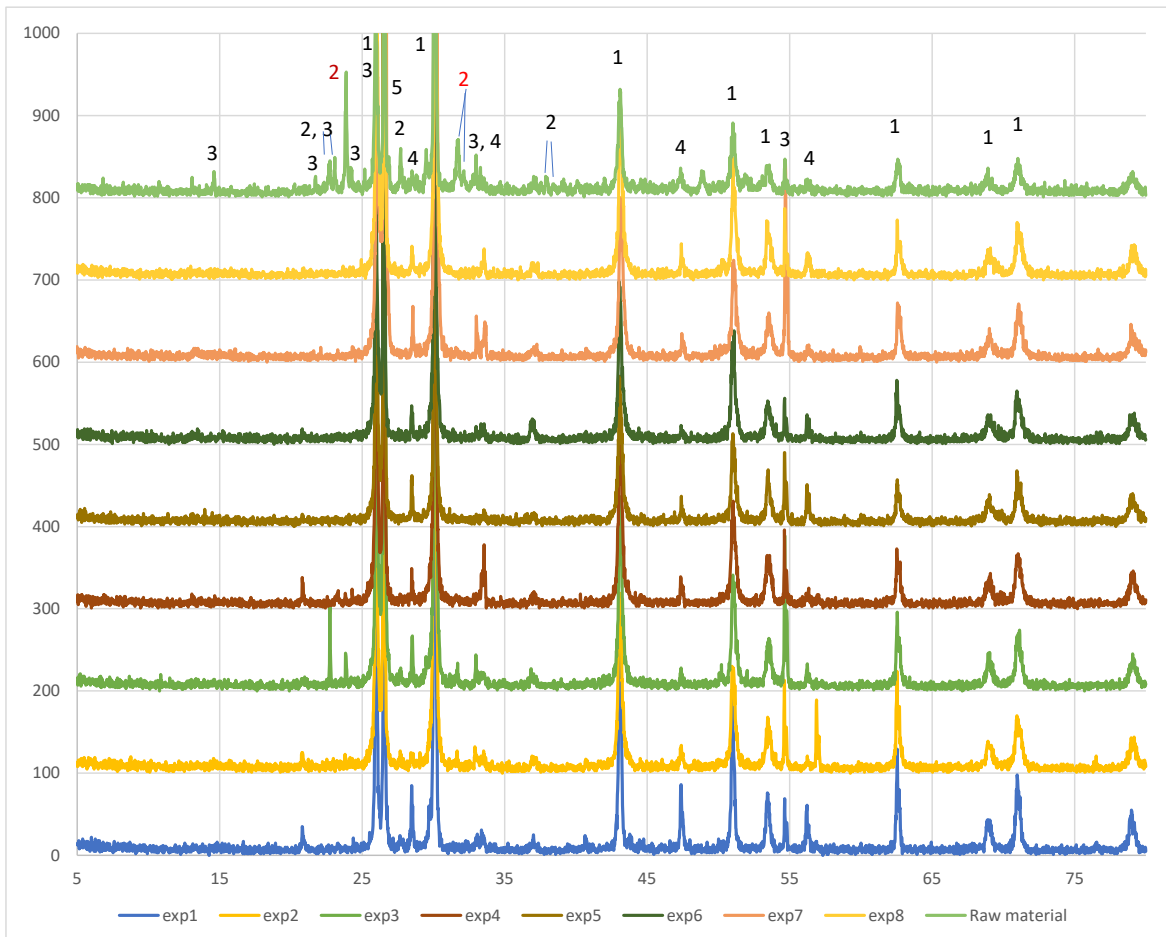
Πίνακας 4.7. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών στις ηπιότερες συνθήκες

Πείρ. 2							Πείρ. 3						
			T	90 °C						T	98 °C		
Γαλην.	50 g		Na ₂ S	100 g/L			Γαλην.	50 g		Na ₂ S	100 g/L		
Διάλ.	500 ml		NaOH	50 g/L			Διάλ.	500 ml		NaOH	50 g/L		
			S/L	0,10 kg/L						S/L	0,10 kg/L		
t (ώρες)	Sb (g/l)	As (g/l)	Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	Sb (g/l)	As (g/l)	Pb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Εξαγ. As (%)	Εξαγ. Pb (%)	
0	0	0	<0,005	0	0	<0,05	0	0	<0,005	0	0	<0,05	
0,25	2.74	0.0194	<0,005	27.65	0.89	<0,05	3.56	0.0316	<0,005	35.92	1.45	<0,05	
0,5	3.65	0.0215	<0,005	36.83	0.99	<0,05	4.47	0.0357	<0,005	45.11	1.64	<0,05	
1	5.29	0.0185	<0,005	53.38	0.85	<0,05	5.80	0.0445	<0,005	58.53	2.05	<0,05	
2	7.03	0.0397	<0,005	70.94	1.83	<0,05	8.00	0.0565	<0,005	80.73	2.60	<0,05	
4	7.47	0.0467	<0,005	75.38	2.15	<0,05	8.80	0.0743	<0,005	88.80	3.43	<0,05	
6	8.4	0.0632	<0,006	84.76	2.91	<0,05							
8													

Όπως φαίνεται από τα ως άνω σχήματα όταν η συγκέντρωση του Na₂S στο διάλυμα εκχύλισης είναι 100 g/L, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί επίσης στην αύξηση των ποσοστών εξαγωγής του Sb και As, με όμοιο τρόπο όπως σε αυτόν, των πειραματικών δοκιμών που έγιναν για συγκέντρωση του Na₂S στο διάλυμα εκχύλισης ίση με 150 g/L που έχουν ήδη παρουσιαστεί. Ωστόσο, οι απόλυτες τιμές εξαγωγής των δύο αυτών στοιχείων για συγκέντρωση του Na₂S στο διάλυμα εκχύλισης 100 g/L είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές για συγκέντρωση του Na₂S στο διάλυμα εκχύλισης 150 g/L, με τη διαφορά να μειώνεται σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης.

4.2.6 Ορυκτολογικές αναλύσεις στα στερεά υπολείμματα εκχύλισης

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης συγκρινόμενα με την πρώτη ύλη δίδονται στο επόμενο γράφημα.



Σχήμα 4.20. Διαγράμματα XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης σε σύγκριση με το αρχικό συμπύκνωμα γαληνίτη (1 PbS, 2 Pb₅Sb₄S₁₁, 3 FePb₄Sb₆S₁₄, 4 ZnS, 5 SiO₂)

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα εξαφανίστηκαν οι κορυφές του μπουλανζεριτή (Pb₅Sb₄S₁₁) δεδομένου ότι απομακρύνθηκε το αντιμόνιο σχεδόν στο σύνολο των δοκιμών με εξαίρεση τη δοκιμή 3 που έγινε υπό τις ηπιότερες συνθήκες εκχύλισης (θερμοκρασία 90°C και συγκέντρωση Na₂S 100 g/L). Δεν εμφανίστηκαν νέες κορυφές, παρα μόνο στην περίπτωση του πειράματος 1 όπου εμφανίστηκε στις 56,90 μοίρες κορυφή που αποδόθηκε σε σιδηρούχο σφαλερίτη (Sphalerite ferrous, Zn_{0.658}Fe_{0.342}S). Επίσης, έγινε περισσότερο έντονη η κορυφή στις 20,80 μοίρες στα πειράματα 1-4 που σχετίζονται με τον χαλαζία (SiO₂).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρουσία του αντιμονίου όπως και του αρσενικού στα συμπυκνώματα γαληνίτη, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα καθώς θεωρείται από τους πελάτες ακαθαρσία και για το λόγο αυτό επιβάλλουν σημαντικά πρόστιμα, όταν η συγκέντρωσή τους στο συμπύκνωμα υπερβαίνει κάποιες οριακές τιμές. Παράλληλα, το αντιμόνιο αποτελεί μια πρώτη ύλη σε πολλές βιομηχανίες και έχει καταταχθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή στον κατάλογο των κρίσιμων πρώτων υλών λόγω κυρίως του υψηλού κινδύνου ανεφοδιασμού καθόσον εισάγεται στο σύνολο του και δεν έχει βρεθεί αξιόλογο υποκατάστατο στις διάφορες εφαρμογές του.

Στη διπλωματική αυτή εργασία, εξετάστηκε ο τρόπος ανάκτησης του αντιμονίου από τα συμπυκνώματα του γαληνίτη Ολυμπιάδας, που στοχεύει αφενός στον καθαρισμό των συμπυκνωμάτων, επομένως στην αποφυγή των προστίμων και αφετέρου στην αξιοποίηση του περιεχομένου αντιμονίου με την πώληση του στις αγορές υλικών. Ταυτόχρονα, εξετάζεται και η παράλληλη εκχύλιση του αρσενικού, δεδομένου ότι αυτή καθορίζει επίσης σημαντικά το κόστος στην αγορά του μικτού συμπυκνώματος θειούχου μόλυβδου.

Τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή συνοψίζονται στα εξής:

- Το συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας είναι ένα λεπτομερές υλικό με $d_{90} = 190\mu\text{m}$, $d_{10} = 2\mu\text{m}$ και $d_{50} = 41.9\mu\text{m}$
- Περιέχει κυρίως Pb (52,89 %), S (17,39%), Sb (9,91%), Fe (4,47%), As (2,79%) και Zn (1,73%).
- Οι κύριες φάσεις που αναγνωρίστηκαν από το XRD είναι ο γαληνίτης (galena, PbS), ο μπουλανζερίτης (Boulangerite, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), ο σφαλερίτης (sphalerite, ZnS), ο τζεϊμσονίτης (Jamesonite, $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$) και ο χαλαζίας (quartz, SiO_2). Εκτός από αυτά τα ορυκτά, από το SEM ταυτοποιήθηκαν και οι φάσεις του αρσενοπυρίτη (FeAsS), σιδηροπυρίτη (FeS_2) και του βουρνονίτη (burnonite, CuPbSbS_3).

- Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων έδωσαν πολύ θετικά αποτελέσματα ως προς την εξαγωγή του αντιμονίου αλλά η εξαγωγή του περιεχομένου αρσενικού ήταν μικρή.
- Η εξαγωγή του αντιμονίου ευνοείται ως προς τον αρχικό ρυθμό αλλά και ως προς το τελικό ποσοστό εξαγωγής από την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι της ανώτερης επιτρεπόμενης τιμής (104°C), με μη σημαντική διαφοροποίηση στα ανώτατα επίπεδα. Επίσης, ευνοείται από την αύξηση της συγκέντρωσης του Na₂S στο διάλυμα εκχύλισης με τις μέγιστες τιμές να επιτυγχάνονται για συγκεντρώσεις ίσες με 250 g/L. Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH από τα 30 στα 50 g/l δεν ευνοεί την εξαγωγή του αντιμονίου.
- Ο χρόνος παραμονής είχε θετική επίδραση. Γενικά, η εξαγωγή του Sb ακολουθεί μια σταθερή ανοδική τροχιά μέχρι μια τελική εξαγωγή που παραμένει σταθερή. Εξαιρέση σε αυτό αποτελεί η περίπτωση της εξαγωγής για τις κεντρικές συνθήκες (150 g/l Na₂S, 50 g/l NaOH, S/L 0,1 kg/L, 98°C), όπου η εξαγωγή αντιμονίου σε χρόνο 30 λεπτών προσέγγισε το 100% για να υποχωρήσει στη συνέχεια περίπου στο 90%. Το φαινόμενο αυτό πρέπει αρχικά να επιβεβαιωθεί με επαναληπτικές δοκιμές. Αν δεν πρόκειται για κάποιο σφάλμα ή ανομοιογένεια της πρώτης ύλης, τότε πιθανόν να σχετίζεται είτε με υπερκορεσμό του διαλύματος και στη συνέχεια επανακαταβύθιση ενώσεων του αντιμονίου ή στην προσρόφηση του. Ωστόσο, η συμπεριφορά αυτή δεν παρατηρήθηκε σε τόσο έντονο βαθμό και σε άλλες πειραματικές δοκιμές.
- Η μείωση της πυκνότητας του πολφού ευνόησε την εξαγωγή Sb, στα αρχικά στάδια αλλά και στο τέλος της εκχύλισης μετά από τέσσερις (4) ώρες. Ωστόσο, στους ενδιάμεσους χρόνους εκχύλισης δεν ακολουθείται πάντα η ίδια τάση.
- Η μέγιστη εξαγωγή Sb (99%) επιτεύχθηκε για μέγιστη συγκέντρωση εκχυλιστικού μέσου (Na₂S 250 g/l) και τις άλλες τιμές των παραμέτρων ίσες με τις κεντρικές (50 g/l NaOH, S/L 0,1 kg/L, 98°C). Εξίσου μεγάλα ποσοστά εξαγωγής Sb (98%) επιτεύχθηκαν για συγκέντρωση NaOH ίση με 30 g/l και τις άλλες τιμές των παραμέτρων ίσες με τις κεντρικές (150 g/l Na₂S, S/L 0,1 kg/L, 98°C).
- Η εξαγωγή του αρσενικού επίσης ευνοείται ως προς τον αρχικό ρυθμό αλλά και ως προς το τελικό ποσοστό εξαγωγής από την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι της ανώτερης επιτρεπόμενης τιμής (104°C), με επίσης μη σημαντική διαφοροποίηση στα ανώτατα επίπεδα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Na₂S στο διάλυμα εκχύλισης έχει μικτή επίδραση. Ευνοεί την εξαγωγή μέχρι συγκέντρωσης ίσης με τα 150 g/l και στη συνέχεια υποχωρεί με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης στα 250 g/L. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό και συγκαταβύθιση με άλλα στοιχεία δευτερογενών αρσενικούχων ενώσεων θείου λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης θειούχων ιόντων, υπόθεση που πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω για να επαληθευθεί. Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH από τα 30 στα 50 g/l σε αντίθεση με την περίπτωση του αντιμονίου ευνοεί την εξαγωγή του αρσενικού σε ποσοστά όμως που ούτως ή άλλως παραμένουν χαμηλά.
- Ο χρόνος παραμονής είχε επίσης θετική επίδραση σε όλες τις περιπτώσεις. Γενικά, η εξαγωγή του As ακολουθεί μια σταθερή ανοδική τροχιά μέχρι μια τελικής τιμής εξαγωγής που σε ορισμένες περιπτώσεις παραμένει σταθερή. Δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα μείωσης της εξαγωγής του αρσενικού με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση

της πυκνότητας του πολφού ευνόησε, σε αντίθεση με αυτό που αναμενόταν αλλά και την περίπτωση του αντιμονίου, την εξαγωγή.

- Σε γενικές γραμμές το τελικό ποσοστό εξαγωγής του As μετά από 4 ώρες αντίδρασης διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα μεταξύ 2.5 και 4%. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι εκχυλίζονται υπό αυτές τις συνθήκες μόνο ορισμένα ορυκτά που πρέπει να ταυτοποιηθούν σε επόμενα στάδια. Η μέγιστη τιμή εξαγωγής As (4%) επιτεύχθηκε για τον μέγιστο λόγο στερεών προς υγρά (S/L 0,15 kg/l) με τις άλλες τιμές παραμέτρους να παραμένουν ίσες με τις κεντρικές (150 g/l Na₂S, 50 g/l NaOH, 98°C).
- Όπως έδειξαν και τα διαγράμματα XRD που εκτελέστηκαν στα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης, μετά την εκχύλιση δεν εμφανίζονται πλέον φάσεις που περιέχουν αντιμόνιο συνεπιβεβαιώνοντας την επιτυχία της μεθόδου.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Abdi, Y.A., Gustafsson, L.L., Ericsson, O., and Hellgren, U. 2003, Handbook of drugs for topical parasitic infections (2nd edition), Bristol, Pa. Taylor and Francis, 181 pgs.
- Anderson, C.G., 2018. Antimony Production and Commodities, Chapter 9.22. Golden, Colorado USA
- Anderson, C.G., 1993. Hydrometallurgy at the Sunshine Mine Metallurgical Complex. Golden, Colorado USA
- Anderson, C.G., 2012. The metallurgy of antimony. Chem. Erde Geochem. 72 (S4), 3–8.
- Brand N.W., Butt, C.R.M., and Elias M. (1998). Nickel Laterites: classification and features, *Journal of Australian Geology & Geophysics*, 17 (4), pp. 81-88
- Dupont, D. and Binnemans, K., 2017, Preventing Antimony from Becoming the Next Rare Earth, Recycling Technology, rt2017_research_18_20_preventing_antimony_pdf_19455.pdf.
- Gannon, K., Wilson, D.J., 1986. Removal of antimony from aqueous systems. Sep. Sci. Technol. 21 (5), 475–493.
- Guberman, D.E, 2017, Antimony, U.S. Geological Surveys, Mineral Commodity Summaries, January.
- <https://www.oryktosploutos.net/2017/10/sb/>
- Hua, Y., Yang, Y., Zhu, F., 2003. Volatilization kinetics of Sb₂S₃ in steam atmosphere. J. Mater. Sci. Technol. 19 (6), 619–622.
- Kabata–Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. fourth ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 534.

- Lager, T., Forssberg, K.S.E., 1989b. Current processing technology for antimony-bearing ores. A review — part 2. *Miner. Eng.* 2 (4), 543–556.
- Lide, D.R. (Ed.), 2007. *The Elements. CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed. Taylor and Francis, Boca Raton, Florida.
- M.L. Dufrenoy and J. Dufrenoy 1950. *The significance of antimony in the history of chemistry*, University of California, San Francisco, California.
- Miller, M. H., 1973, Antimony, in Brost D.A and Pratt, W.P, eds, *United States Mineral Resources*, USGS Professional Paper 820, p. 45-50.
- Okkenhaug, G., Breedveld, G.D., Kirkeng, T., Læg Reid, M., Mæhlum, T., Mulder, J., 2013. Treatment of air pollution control residues with iron rich waste sulfuric acid: does it work for antimony (Sb)? *J. Hazard. Mater.* 248–249, 159–166.
- Qin, W., Luo, H., Liu, W., Zheng, Y., Yang, K., Han, J., 2015. Mechanism of stibnite volatilization at high temperature. *J. Cent. South Univ.* 22 (3), 868–873.
- Ravinder S. Multani, Thomas Feldmann, George P. Demopoulos, 2016. *Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options*, Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, 3610 University, Montreal, Quebec H3A 0C5, Canada.
- Rawat, J.P., Singh, B., 1984. Ion exchange equilibria between alkali metals and hydrogen ions on iron(III) antimonate, an inorganic ion exchanger. *Chem. Soc. Jpn.* 57 (3), 862–865.
- Rawat, J.P., Singh, D.K., 1976. Synthesis, ion–exchange properties and analytical applications of iron(III) antimonate. *Anal. Chim. Acta* 87, 157–162.
- Roush, G.A., 1939, *Strategic mineral supplies*, New York, N.Y., McGraw Hill Book Company, 485 pgs.
- Samuel Ayowole Awe, 2013. *Antimony Recovery from Complex Copper Concentrates through Hydro- and Electrometallurgical Processes*. Luleå University of Technology SE-971 87 Luleå Sweden
- Selim, H.M. (Ed.), 2012. *Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media Sorption*. CRC Press, Florida, USA, pp. 119–145.
- Shortland, A.J., 2002. The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass. *Archaeometry* 44 (4), 517–530.
- Tianshu, Z., Hing, P., 1999. FeSbO₄ semiconductor ceramics : a new material for sensing liquid–petroleum gas. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 10, 509–518.
- Tzamos et al., *Mineralogical and Geochemical Investigation of Sb-bearing minerals from Greek ores*, 2019, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, Sp. Pub. 7

- Wu, Z., He, M., Guo, X., Zhou, R., 2010. Removal of antimony(III) and antimony(V) from drinking water by ferric chloride coagulation: competing ion effect and the mechanism analysis. *Sep. Purif. Technol.* 76 (2), 184–190.
- Yang, J.-G., Tang, C.-B., Chen, Y.-M., He, J., Tang, M.-T., 2011. Separation of antimony from a stibnite concentrate through a low-temperature smelting process to eliminate SO₂ emission. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 42 (1), 749–756.
- Ye, L., Tang, C., Chen, Y., Yang, S., Yang, J., Zhang, W., 2015. One-step extraction of antimony from low-grade stibnite in sodium carbonate–sodium chloride binary molten salt. *J. Clean. Prod.* 93, 134–139.
- Χατζάτογλου Αμαλία (2012). Η ανακάλυψη και η ονοματοθεσία των στοιχείων, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ. www.chem.auth.gr/chemhistory/index.html