



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

# Εξαγωγή Αντιμονίου από Συμπυκνώματα Γαληνίτη

Διπλωματική Εργασία

Χριστιάνα Κιόσια

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής  
ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ  
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

## ΕΞΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ ΑΠΟ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΑ ΓΑΛΗΝΙΤΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χριστιάνα Κιόσια**

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή .....

Α. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ ..... (Υπογραφή)

Α. Κούρτης, ΕΔΙΠ ΕΜΠ ..... (Υπογραφή)

Ν. Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ ..... (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ  
Οκτώβριος 2021

Copyright©, Χριστιάνα Κιόσια, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## **ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	6
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	7
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	8
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
ABSTRACT .....	12
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	14
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
1.1 Γενικές Πληροφορίες Αντιμονίου .....	15
1.2 Ιστορικά Στοιχεία.....	15
1.3 Χρήσεις του Αντιμονίου .....	16
1.4 Ορυκτολογία και Γεωλογικά Χαρακτηριστικά.....	18
1.5 Κοιτασματολογία.....	19
1.6 Οικονομική Σημασία του Αντιμονίου .....	21
2. ΕΞΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ.....	23
2.1 Προπαρασκευή και Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Αντιμονίου .....	24
2.2 Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι .....	26
2.2.1 Εξάτμιση οξειδίου .....	26
2.2.2 Υγροποίηση .....	26
2.2.3 Αναγωγή οξειδίου.....	27
2.2.4 Ανάκτηση με σίδηρο .....	27
2.2.5 Τήξη σε φρεατώδη κάμινο .....	27
2.3 Υδρομεταλλουργικές Μέθοδοι .....	28
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ .....	31
3.1 Παραγωγή Αντιμονίου κατά την Παραγωγή Χρυσού .....	31
3.2 Παραγωγή Αντιμονίου κατά την Παραγωγή Χαλκού .....	33
3.3 Παραγωγή Αντιμονίου κατά την Παραγωγή Μολύβδου.....	34
4. ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	38
4.1 Αέρας .....	40
4.2 Έδαφος.....	40
4.3 Νερό.....	41
4.4 Περιβαλλοντική Επεξεργασία .....	42
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	44

5.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....	45
5.1	Εισαγωγή .....	45
5.2	Αλκαλική Θειούχος Εκχύλιση Θειούχων Συμπυκνωμάτων .....	45
5.3	Ηλεκτρόλυση Αντιμονίου από Διάλυμα Σουλφιδίου .....	47
5.3.1	Κάθοδος .....	47
5.3.2	Άνοδος .....	48
5.4	Καταβύθιση Αντιμονίου .....	48
6.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	50
6.1	Γενικά .....	50
6.2	Συμπύκνωμα Γαληνίτη Ολυμπιάδας .....	51
6.3	Δοκιμές Εκχύλισης .....	51
6.3.1	Συνθήκες Εκχύλισης .....	51
6.3.2	Συσκευή Εκχύλισης .....	52
6.3.3	Πειραματική Διαδικασία .....	53
6.4	Δοκιμές Καταβύθισης σε Αυτόκλειστο .....	56
6.4.1	Πειραματική διαδικασία καταβύθισης .....	56
6.4.2	Αυτόκλειστο .....	57
6.4.3	Πειραματική διαδικασία .....	59
6.4.4	Πειραματικός σχεδιασμός .....	60
7.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ .....	61
7.1	Αποτελέσματα Εκχύλισης .....	61
7.1.1	Εκχύλιση σε μεγάλη πυκνότητα πολφού .....	61
7.1.2	Εκχύλιση σε μικρή πυκνότητα πολφού .....	62
7.2	Αποτελέσματα Δοκιμών Καταβύθισης .....	63
7.2.1	Καταβύθιση από πυκνό κυοφορούν διάλυμα .....	63
7.2.2	Καταβύθιση από αραιό κυοφορούν διάλυμα .....	64
8.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	66
9.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ .....	68
10.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	69

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Αποθέματα Αντιμονίου των μεγαλύτερων παραγωγών παγκοσμίως.....	18
Πίνακας 1.2. Παγκόσμια δυνατότητα εξόρυξης ορυχείων από κύριες εταιρείες παραγωγής, μέχρι το 2011.....	18
Πίνακας 1.3: Κοινά Αντιμονούχα Μέταλλα.....	20
Πίνακας 1.4. Στοιχεία παραγωγής/κατανάλωσης για το Αντιμόνιο.....	21
Πίνακας 1.5. Λίστα των Πρώτων Υλών Κρίσιμης Σημασίας του 2020.....	22
Πίνακας 1.6. Κρίσιμες Πρώτες Ύλες 2020 vs 2017.....	22
Πίνακας 2.1. Αποτελέσματα Επεξεργασίας Στιμπνίτη.....	25
Πίνακας 3.1: Βιβλιογραφικά παραδείγματα μεταλλευμάτων πλούσιων σε Au-Sb και αποβλήτων από τα οποία τόσο ο χρυσός όσο και το αντιμόνιο μπορούν να αξιοποιηθούν σε συμπυκνώματα .....	32
Πίνακας 3.2: Παραδείγματα υπολειμμάτων επεξεργασίας χαλκού και της περιεκτικότητάς τους σε μέταλλα (wt%) .....	33
Πίνακας 3.3: Βιβλιογραφία παραδείγματα καταλοίπων επεξεργασίας μολύβδου και της περιεκτικότητάς τους σε μέταλλο (wt%) .....	35
Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση αντιμονίου σε ρυπασμένα εδάφη από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Προσαρμογή από Wilson et al. (2010). .....	41
Πίνακας 5.1: Διαλυτότητες συσχετιζόμενων μεταλλικών θειούχων ενώσεων στο διάλυμα θειούχου νατρίου.....	47
Πίνακας 6.1. Συνθήκες εκχύλισης.....	56
Πίνακας 6.2: Παράμετροι εργαστηριακών δοκιμών καταβύθισης σε αυτόκλειστο.....	60
Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εκχύλισης σε μεγάλη πυκνότητα πολφού.....	61
Πίνακας 7.2: Χημική ανάλυση κυοφορούν διαλύματος μετά από γήρανση 4 μηνών ..	62
Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης σε μικρή πυκνότητα πολφού .....	62
Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών καταβύθισης αντιμονίου από πυκνό κυοφορούν διάλυμα (κυοφορούν διάλυμα Πειράματος 2) .....	63
Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών καταβύθισης Sb από τα αραιά κυοφορούντα διαλύματα Πειραμάτων 3 και 4.....	65

## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Αντιμονίτης $Sb_2S_3$ , Carnegie Museum of Natural History USA .....	15
Εικόνα 1.2. Παγκόσμιος χάρτης που δείχνει τοποθεσίες με κοιτάσματα και ορυχεία αντιμονίου.....	20
Εικόνα 2.1. Πρωτογενής παραγωγή αντιμονίου με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές μεθόδους.....	23
Εικόνα 2.2. Πυρομεταλλουργικές οδοί (μπλε) και ρεύματα αποβλήτων που περιέχουν μέταλλο (κόκκινο) για την πρωτογενή παραγωγή αντιμονίου από μεταλλεύματα στιμπνίτη. Τα διαφορετικά υπολείμματα διαδικασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δευτερεύουσες πηγές αντιμονίου και να τροφοδοτηθούν ξανά στην υψικάμινο (πράσινο) .....	24
Εικόνα 2.3. Τυπικό κινεζικό διάγραμμα ροής παραγωγής Sb.....	25
Εικόνα 2.4. Διάγραμμα ροής του μεταλλουργείου Vinto παραγωγής αντιμονίου.....	28
Εικόνα 2.5. Βιομηχανική υδρομεταλλουργική αλκαλική διαδικασία αντιμονίου θειικού άλατος στο Sunshine.....	30
Εικόνα 3.1. Σχηματική απεικόνιση της προεπεξεργασίας του πυρίμαχου θειούχου μεταλλεύματος Au-Sb με αλκαλική εκχύλιση σουλφιδίου. Η μέθοδος προεπεξεργασίας βελτιώνει την κυανίωση του χρυσού και επιτρέπει την ανάκτηση του αντιμονίου .....	32
Εικόνα 3.2. Σχηματική επισκόπηση της πρωτογενούς παραγωγής μολύβδου από μεταλλεύματα μολύβδου, και δευτερογενούς παραγωγής μολύβδου από χρησιμοποιημένες μπαταρίες μολύβδου-οξέος (LA). Οι διάφορες ροές αποβλήτων και τα υπολείμματα που περιέχουν μέταλλα αναγράφονται με κόκκινο χρώμα.....	35
Εικόνα 4.1. Πηγή ρύπανσης, περιβαλλοντική διεργασία και οικολογική επίδραση του αντιμονίου στο περιβάλλον (Tzeferis, 2019).....	39
Εικόνα 4.2. Χημικά είδη του Sb που μπορούν να βρεθούν συνήθως στο περιβάλλον (Tzeferis, 2019).....	39
Εικόνα 5.1. Διαγραμματική απεικόνιση των μοριακών συγκεντρώσεων $S^{2-}$ , $HS^-$ και $H_2S$ στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH.....	46
Εικόνα 5.2. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας εξαγωγής αντιμονίου σε αυτόκλειστο..	49
Εικόνα 6.1. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.....	50
Εικόνα 6.2. Συσκευή Εκχύλισης .....	53
Εικόνα 6.3. Προετοιμασία του διαλύματος εκχύλισης (μαγνητική ανάδευση με ταυτόχρονη θέρμανση) .....	54
Εικόνα 6.4. Διήθηση δειγμάτων .....	55

Εικόνα 6.5. Αραιώσεις δειγμάτων στα 1:10, 1:100 και 1:1000 .....	55
Εικόνα 6.6. Διήθηση του κυοφορούντος διαλύματος μετά από το πέρας της εκχύλισης .....	56
Εικόνα 6.7. Πειραματική διάταξη αυτοκλείστου .....	57
Εικόνα 6.8. Συσκευή αυτοκλείστου .....	58
Εικόνα 6.9. Αυτόκλειστο .....	58
Εικόνα 6.10. Διάλυμα εκχύλισης πριν εισαχθεί στο αυτόκλειστο .....	59
Εικόνα 6.11. Διήθηση διαλύματος αυτοκλείστου .....	60

## **ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

Σχήμα 7.1. Μεταβολή % εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο .....	61
Σχήμα 7.2. Μεταβολή του ποσοστού καταβύθισης Sb από πυκνά κυοφορούντα διαλύματα Πειράματος 2 σε συνάρτηση με το χρόνο .....	63
Σχήμα 7.3. Μεταβολή του ποσοστού καταβύθισης Sb από τα αραιά κυοφορούντα διαλύματα Πειραμάτων 3 και 4 σε συνάρτηση με το χρόνο .....	64



## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε την ακαδημαϊκή χρονιά 2020 – 2021 και εκπονήθηκε στη μονάδα «Υδρομεταλλουργίας» του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θέλω να ξεκινήσω εκφράζοντας τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας κ. Ανθιμο Ξενίδη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. Θέλω να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θέλω να τον ευχαριστήσω για το συνεχές ενδιαφέρον για την εκπόνηση και την πορεία των πειραμάτων, αλλά και τον χρόνο που διέθεσε ώστε να μου εξηγήσει και να με καθοδηγήσει για να βγει ένα άρτιο αποτέλεσμα.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Απόστολο Κούρτη, μέλος Ε.ΔΙ.Π. του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ και μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για την συνεχή παρουσία του, το ενδιαφέρον και την καθοδήγησή του, καθώς και για την βοήθεια στον σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών. Επίσης ευχαριστώ τον Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη, μέλος Ε.ΔΙ.Π. του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, ο οποίος βοήθησε καθοριστικά στη διεξαγωγή των πειραμάτων. Τους ευχαριστώ για την άψογη συνεργασία που υπήρξε από την αρχή ως το τέλος της παραμονής μου στους Εργαστηριακούς χώρους.

Επίσης, ευχαριστώ την Δρα Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ για τις παρατηρήσεις της και το χρόνο που διέθεσε για την μελέτη της εργασίας αυτής.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την ΥΔ Μεγαλούδη Ραφαέλλα - Αικατερίνη η οποία από την αρχή ήταν δίπλα μου και με βοήθησε ώστε να πραγματοποιηθούν τα πειράματα και να μου εξηγήσει όποια τυχόν απορία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που μου συμπαραστάθηκαν σε όλα τα έτη των σπουδών μου.

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Το Αντιμόνιο είναι ένα μέταλλο με χρήσιμες και πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Το αντιμόνιο σπάνια συναντάται μόνο του στη φύση και η αφθονία του στον φλοιό της Γης είναι περίπου 0,2 mg/kg. Περισσότερα από 100 μέταλλα αντιμονίου βρίσκονται στη φύση, ενώ βιομηχανικά, ο στιμπνίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό ενδιαφέροντος και σημασίας και χρησιμοποιείται σε επιβραδυντικά καύσης αλογονούχων πλαστικών, χρωμάτων, υφασμάτων και καουτσούκ, ενώ οι μελλοντικές χρήσεις του αντιμονίου χρήζουν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και αφορούν τον τεχνολογικό κυρίως τομέα. Όλα αυτά καθορίζουν την έρευνα για την εξαγωγή του σημαντική και αναγκαία.

Το αντιμόνιο είναι ένα από εκείνα τα στοιχεία που συγκαταλέγονται στον κατάλογο με τις Πρώτες Ύλες Κρίσιμης Σημασίας (Critical Raw Materials, CRMs). Έχει θέση στον κατάλογο από την πρώτη κιόλας έκδοση του λόγω της σημαντικότητας του, αλλά και της εξάρτησής του από τις εισαγωγές. Οι Πρώτες Ύλες Κρίσιμης Σημασίας περικλείουν πρώτες ύλες ισχυρής οικονομικής και στρατηγικής σπουδαιότητας για την Ευρωπαϊκή Οικονομία, γι' αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη διασφάλισης του ανεφοδιασμού τους.

Στην Ευρώπη βεβαιωμένα κοιτάσματα αντιμονίου έχουν έξι χώρες: Γαλλία, Γερμανία, Φινλανδία, Σουηδία, Σλοβακία και 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.

Κατά την εκμετάλλευση μικτών θειούχων ορυκτών, όπως συμβαίνει στην Ολυμπιάδα Χαλκιδικής, το αντιμόνιο συλλέγεται μαζί με το γαληνίτη. 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. Αφού έχει επιτευχθεί η εκχύλιση του συμπυκνώματος, δηλαδή η απομάκρυνση του αντιμονίου από τα συμπυκνώματα για τον καθαρισμό τους αποφεύγοντας τα πρόστιμα, σε αυτή την διπλωματική ερευνηθήκη πώς θα ανακτηθεί το αντιμόνιο από το κυοφορούν διάλυμα της εκχύλισης ώστε να αξιοποιηθεί περαιτέρω.

Για την πειραματική διαδικασία λήφθηκε δείγμα από συμπυκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας Χαλκιδικής το οποίο περιέχει μεγάλο ποσοστό αντιμονίου. Εξετάστηκε η εξαγωγή του από τα συμπυκνώματα με μέθοδο εκχύλισης με αλκαλικά θειούχα διαλύματα, αλλά και ο τρόπος ανάκτησής του από το κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης με καταβύθιση σε αυτόκλειστο με παροχή οξυγόνου. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε μετά την επιτυχημένη εφαρμογή της από την Sunshine Mine στην πόλη Kellogg, του Αϊντάχο, όπου όμως εφαρμόστηκε επιτυχώς για την κατεργασία αργυρούχων συμπυκνωμάτων του χαλκού που περιέχουν αντιμόνιο, για 60 χρόνια, έως το 2001 και όχι για την κατεργασία συμπυκνωμάτων γαληνίτη στα οποία εστιάζεται η παρούσα εργασία.

Από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η εκχύλιση είναι επιτυχής σε διάφορες συνθήκες με ποσοστό εξαγωγής σχεδόν 100% σε μια ώρα και μετά σταθεροποιείται σε αυτές τις τιμές, με μικρές διαφοροποιήσεις που αποδίδονται σε πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων που έχουν γίνει.
- Σε πυκνά διαλύματα, η καταβύθιση του αντιμονίου ως ποσοστό της αρχικής του συγκέντρωσης στο διάλυμα ήταν μικρή. Κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα (μικρότερα ή ίσα του 0,5%) την πρώτη ώρα και στη συνέχεια αυξήθηκε μέχρι ποσοστού περίπου 7% στις 3 ώρες αντίδρασης
- Σε αραιά διαλύματα τα μέγιστα ποσοστά καταβύθισης αντιμονίου ήταν επίσης μικρά (9,5% και 15,5% για τα κυοφορούντα διαλύματα των δοκιμών 3 και 4 αντίστοιχα). Το ποσοστό καταβύθισης αυξήθηκε σταδιακά και σε μια (1) ώρα επιτεύχθηκαν οι ως άνω οριακές τιμές. Μετά τη μια ώρα οι τιμές αυτές παρέμειναν σταθερές.

## **ABSTRACT**

Antimony (Sb) is classified as a minor metal, growing in strategic importance. Antimony is rare in the Earth's crust having an abundance of about 0.2 mg/kg. Antimony is found in over 100 different mineral species, typically in association with elements such as mercury, silver and gold. The principal ore mineral of antimony is stibnite (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

Antimony is used in the electronics industry for semiconductor devices (i.e., infrared detectors and diodes). It is alloyed with lead or other metals to improve their hardness and strength. A lead-antimony alloy is used in batteries. Antimony compounds are used to make flame-retardant materials, paints, enamels, glass and pottery. As science develops more or improved uses in developed or developing markets shall also increase the need for antimony.

The first Critical Raw Materials (CRM) report by the European Commission in 2010 identified Antimony as a CRM, and this status was renewed in the 2014 and 2017 revisions of the list. CRMs combine raw materials of high importance to the EU economy and of high risk associated with their supply.

There is currently no primary extraction of antimony ores and concentrates in the EU. However, in Europe, six countries are known to have antimony resources including France, Germany, Sweden, Finland, Slovakia and Greece. In Greece, these deposits are found in the Kalliniri (Rodopi), in the north of the town of Lahana, in the mountainous complex of Krousia Kilkis, in Keramos (Chios) and in the area of Kassandra mines of Kassandra (NE Halkidiki).

During the mineral processing of mixed sulfur minerals in Olympias mines (Halkidiki), antimony is collected in the galena concentrate (lead sulfide-PbS). The presence of antimony as well as arsenic in galena concentrates, is a significant problem as it is considered as an impurity by customers and therefore significant fines are imposed when their concentration in the concentrate exceeds some limit values.

In the present study, the recovery of antimony from the pregnant solution resulted from the antimony extraction process from galena concentrates was investigated on a laboratory scale. Samples of galena concentrates of Olympias mine with a high content in Sb were used in the experiments. Antimony extraction has been performed by an alkaline sulfide extraction method and its recovery from the resulting pregnant solution was done by precipitation in an autoclave with oxygen supply. This method was chosen to be applied following the method applied in the Sunshine Mine (Kellogg, Idaho) for the treatment of copper concentrates containing silver and antimony that was used for about 60 years (until closure of mines, 2001). The present work utilizes the above-mentioned treatment method for galena concentrates.

The following conclusions emerged from the experimental procedure:

- Antimony extraction is successful in various conditions with an extraction rate of almost 100% in one hour and then stabilizes at these values, with small variations within acceptable experimental errors.
- In concentrated pregnant solutions, the precipitation/recovery of antimony as a percentage of its initial concentration in the solution was low. It fluctuated at low levels (less than or equal to 0.5%) in the first hour and then increased to about 7% for reaction time of 3 hours.
- In dilute pregnant solutions, the maximum antimony precipitation/recovery rates were also low (about 9.5% and 15.5%). The precipitation rate increased gradually and in one (1) hour of reaction time the above values were reached and remained stable over time.

**ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

### **1.1 Γενικές Πληροφορίες Αντιμονίου**

Το αντιμόνιο είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Sb, ατομικό αριθμό 51, ατομικό βάρος 122 και πυκνότητα  $6,697 \text{ kg/m}^3$ . Ανήκει στην 5<sup>η</sup> ομάδα (VA) του περιοδικού πίνακα μαζί με το αρσενικό (As). Στη φύση σπανίως εντοπίζεται σε στοιχειακή μορφή, βρίσκεται σε ενώσεις και πιο συχνά με την μορφή του στιμπνίτη ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Το αντιμόνιο είναι ένα μεταλλοειδές, διαθέτοντας μεταλλικά και μη μεταλλικά χαρακτηριστικά. Είναι στιλπνό και έχει γκρίζο – λευκό χρώμα. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα είναι σκληρό και εύθραυστο και κατά συνέπεια μπορεί να θρυμματιστεί σε σκόνη. Τήκεται στους  $631^\circ\text{C}$  και το σημείο βρασμού του είναι στους  $1830^\circ\text{C}$ . Σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν επηρεάζεται από τον αέρα και κατά την καύση του παράγεται λευκός καπνός. Ενώ είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας.



*Εικόνα 1.1. Αντιμονίτης  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , Carnegie Museum of Natural History USA*

### **1.2 Ιστορικά Στοιχεία**

Το αντιμόνιο (antimony) πήρε το όνομά του από τα Ελληνικά και βγαίνει από τις λέξεις «αντί» και «μόνος» δηλώνοντας έτσι το χαρακτηριστικό του να μην βρίσκεται μόνο του στη φύση ως εγγενές μέταλλο λόγω της συγγενείας του με το θείο καθώς και με το χαλκό,

το μόλυβδο και το ασήμι. Μία άλλη εξήγηση του ονόματος του αντιμονίου αναφέρει πως προέρχεται από την λέξη άνθος λόγω της εμφάνισης του στιμπνίτη (αντιμονίτη,  $Sb_2S_3$ ) που μοιάζει με πέταλο.

Το αντιμόνιο και το φυσικό σουλφίδιο του αντιμονίου ήταν γνωστά ήδη από το 4000 π.Χ. Χρησιμοποιήθηκε ως επίστρωση χαλκού μεταξύ 2500 π.Χ. και 2200 π.Χ. Το σουλφίδιο χρησιμοποιήθηκε ως βαφή φρυδιών στους πρώτους Βιβλικούς χρόνους και έχει βρεθεί βάζο, στο Τέλο της Χαλδαίας, το οποίο αναφέρεται ότι από χυμένο αντιμόνιο. (Anderson, 2012)

Το αντιμόνιο από τους αρχαίους χρόνους είχε χρησιμοποιηθεί σε φάρμακα και καλλυντικά. Το 3100 π.Χ. Αιγύπτιοι και Ινδουιστές χρησιμοποιούσαν το στιμπνίτη για καλλυντικό για την βαφή των ματιών με μαύρο χρώμα. Αρχαία αιγυπτιακά ιερογλυφικά αναγράφουν: «οι επισκέπτες φέρνουν στιμπνίτη», τα οποία χρονολογούνται το 1890 π.Χ. Χρησιμοποιήθηκε κι αργότερο από αλχημιστές ως ισχυρό εμετικό με την μορφή  $SbOCl$

### **1.3 Χρήσεις του Αντιμονίου**

Ένα από τα χαρακτηριστικά του αντιμονίου είναι ότι είναι πολύ εύθραυστο και αυτό το καθιστά δύσκολο να χρησιμοποιηθεί μόνο του και τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται σε κράματα. Για αυτό το λόγο η εκμετάλλευση και η ανάπτυξη της παραγωγής του ήταν αργή. Νέες αγορές εμφανίστηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε σε στρατιωτικές εφαρμογές και πιο συγκεκριμένα το 1905, στον πόλεμο μεταξύ Ρωσίας και Ιαπωνίας, κατά τον οποίο αυξήθηκε σημαντικά η ζήτηση. Ευρέως χρησιμοποιήθηκε την περίοδο του Α Παγκοσμίου Πολέμου όταν διαπιστώθηκε πως το κράμα αντιμονίου είναι πιο ανθεκτικό και καλύτερο για την παραγωγή πυρομαχικών μολύβδου τα οποία μπορούσαν να διεισδύουν πιο εύκολα σε θωρακισμένες πλάκες. Τα κράματα με κύριο συστατικό το αντιμόνιο χρησιμοποιούνται και στην παραγωγή άλλων πυρομαχικών. Μια περαιτέρω ώθηση στην παραγωγή αντιμονίου έδωσε η μαζική παραγωγή αυτοκινήτων αφού είναι το βασικό συστατικό πέραν του μολύβδου των μπαταριών μολύβδου – οξέος.

Το τριοξείδιο του αντιμονίου,  $Sb_2O_3$ , είναι η πιο σημαντική ένωση αντιμονίου που παράγεται. Σήμερα, το τριοξείδιο του αντιμονίου παράγεται με εξάτμιση του μεταλλικού αντιμονίου σε οξειδωτικό φούρνο. Χρησιμοποιείται σε επιβραδυντικά καύσης αλογονούχων πλαστικών, χρωμάτων, υφασμάτων και καουτσούκ. Οι περισσότερες εμπορικές ποιότητες τριοξειδίου του αντιμονίου περιέχουν μεταξύ 99,2% και 99,5% τριοξείδιο αντιμονίου με ποικίλες ποσότητες ακαθαρσιών όπως αρσενικό, σίδηρο και μόλυβδο. Οι εμπορικοί προμηθευτές προσφέρουν διάφορες ποιότητες τριοξειδίου του αντιμονίου ανάλογα με τη σχετική χρωματική ισχύ του προϊόντος τους, η οποία είναι συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων. Το τριοξείδιο του αντιμονίου βρίσκεται επίσης αυξανόμενη χρήση ως καταλύτης για την παραγωγή PET. Το πεντοξείδιο του αντιμονίου και το αντιμονικό νάτριο,  $NaSb(OH)_6$ , χρησιμοποιούνται επίσης ως επιβραδυντικά φλόγας. Οι ενώσεις αντιμονίου, κυρίως το αντιμονικό νάτριο, χρησιμοποιούνται επίσης για αποχρωματισμό και καθαρισμό γυαλιού καθοδικών λυχνιών (cathode ray tube, CRT). Στη βιομηχανία ηλεκτρονικών, η χρήση του  $Sb$  αυξάνεται για διόδους. Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή αντιμονιακού μολύβδου, το οποίο είναι



σημαντικό προϊόν της δευτερογενούς μεταλλουργίας μόλυβδου. Σε φρεατώδη κάμινο που περιέχει χρησιμοποιημένες ή απορριφθείσες πλάκες μπαταρίας, λαμαρίνες και ρουλεμάν ανάγονται σε ράβδους μόλυβδου. Οι ράβδοι στη συνέχεια εξευγενίζονται σε αντανακλαστικές καμίνους για να πετύχουν τις συγκεκριμένες προδιαγραφές. Τα κράματα μόλυβδου – αντιμονίου χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες εκκίνησης – ανάφλεξης – φωτισμού, πυρομαχικά, αντλίες και σωλήνες ανθεκτικές στη διάβρωση, επενδύσεις δεξαμενών, φύλλα οροφής, συγκόλληση, θήκες καλωδίων και ρουλεμάν κατά της τριβής.

Επί του παρόντος, η κύρια πρακτική στη βιομηχανία αντιμονίου είναι η ανακύκλωση του μετάλλου που περιέχεται σε χρησιμοποιημένες μπαταρίες αποθήκευσης μόλυβδου οξέος, λαμαρίνες και αντιτριβικό μέταλλο. Επίσης, ο αντιμονικός μόλυβδος και το μέταλλο αντιμονίου ανακτώνται από προϊόντα ενδιάμεσου τήγματος όπως σκωρίες, επιπλεύουσες σκωρίες, σκόνες καπναερίων και υπολείμματα που δημιουργούνται στη μεταλλουργία χαλκού και μόλυβδου. Η παροχή από την δευτερογενή παραγωγή αντιμονίου υπερβαίνει σημαντικά αυτήν από τις πρωτογενείς πηγές στις εφαρμογές αντιμονικού μόλυβδου. Τα οξείδια του αντιμονίου χρησιμοποιούνται σε άλλες μικρές ποσότητες ως λευκές χρωστικές σε χρώματα, όπου το τρισουλφίδιο του αντιμονίου και το πεντασουλφίδιο λειτουργούν ως μαύρες κόκκινες, κίτρινες και πορτοκαλί χρωστικές. Τα χρώματα καμουφλάζ περιέχουν τρισουλφίδιο αντιμονίου που αντανακλά την υπέρυθη ακτινοβολία. Το τρισουλφίδιο του αντιμονίου χρησιμοποιείται επίσης στις επενδύσεις των φρένων αυτοκινήτων. Στην παραγωγή κόκκινου καουτσούκ, το πεντασουλφίδιο του αντιμονίου χρησιμοποιείται ως παράγοντας βουλκανισμού. Οι ενώσεις αντιμονίου χρησιμοποιούνται επίσης σε καταλύτες, φυτοφάρμακα, πυρομαχικά και φάρμακα. Επίσης, μια ποικιλία ενώσεων που περιέχουν αντιμόνιο ως το κύριο συστατικό χρησιμοποιούνται επίσης για άλλα πυρομαχικά όπως πυροκροτητές, σφαίρες ιχνηθέτη και πανοπλίες. Επίσης, όπως σημειώθηκε προηγουμένως, το αντιμόνιο χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά τη διάρκεια του Πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου καθώς διαπιστώθηκε ότι ήταν το καλύτερο υλικό κράματος μόλυβδου που χρησιμοποιήθηκε για διεισδυτική πλάκα πανοπλίας.

Τα επιβραδυντικά φλόγας συνεχίζουν να αυξάνουν τη ζήτησή τους για το τριοξείδιο του αντιμονίου. Η ετήσια παραγωγή προϊόντων αντιμονίου των μεγαλύτερων παγκόσμιων παραγωγών, όπως καταγράφηκαν, παρατίθεται στον Πίνακα 1.1, ενώ ο Πίνακας 1.2 παρουσιάζει την ετήσια παραγωγή αντιμονίου από τις εταιρείες εξόρυξης το 2011 (Roskill, 2011).

Συνολικά, εκτιμάται ότι η κατανομή των χρήσεων και της κατανάλωσης αντιμονίου παγκοσμίως είναι 72% σε επιβραδυντικά φλόγας, 10% σε μεταφορές οι οποίες περιλαμβάνουν τις μπαταρίες, 10% σε χημικά, 4% σε κεραμικά και γυαλί και 4% σε άλλες χρήσεις. Οι ΗΠΑ, η Ιαπωνία και η Δυτική Ευρώπη που μαζί αντιπροσωπεύουν περίπου το 70% της παγκόσμιας ζήτησης κυριαρχούν στην παγκόσμια κατανάλωση αντιμονίου. (Anderson, 2012)

*Πίνακας 1.1. Αποθέματα Αντιμονίου των μεγαλύτερων παραγωγών παγκοσμίως (Anderson, 2012)*

Company	Location	Total capacity and products (Sb tonne/year)
Hsikwangshan Mining Administration	China	30,000 (metal, trioxide, pentoxide, sodium antimonate)
Kadamjaisk Antimony Combine	Kyrgyzstan	20,000 (metal, trioxide)
Amspec Chemical Corp.	USA	15,000 (trioxide)
Laurel Industries Inc.	USA	12,500 (trioxide)
Societe Industrielle et Chimique de L'Aisne	France	12,000 (metal, trioxide)
Dachang Mining Administration	China	10,000 (metal)
Mines de la Lucette	France	9500 (metal)
Enal	Bolivia	9300 (trioxide)
Great Lakes Chemical (Anzon)	USA	6000 (trioxide)
Union Miniere	Belgium	6000 (sodium antimonate)
Guzhou Dushan Dongfeng	China	4000 (metal, trioxide)
Hubei Chongyang	China	4000 (metal, trioxide)
Sunshine Mining and Refining	USA	1000 (metal, sodium antimonate)
Total listed		138,300

*Πίνακας 1.2. Παγκόσμια δυνατότητα εξόρυξης ορυχείων από κύριες εταιρείες παραγωγής, μέχρι το 2011 (Anderson, 2012)*

Country	Company	Total capacity (tonne/year as Sb)
Australia	Mandalay Resources	2705
Bolivia	Various	5460
Canada	Beaver Brook	6000
China	Hsikwangshan Twinkling Star	55,000
	Hunan Cheznu Mining	20,000
	China Tin Group	20,000
	Shenyang Huacheng Antimony	15,000
Kazakhstan	Kazzinc	1000
Kyrgyzstan	Kadamshai	500
Laos	SRS	500
Mexico	US Antimony	70
Myanmar	Various	6000
Russia	GeoPro Mining	6500
South Africa	Consolidated Murchison	6000
Tajikistan	Anzob	5500
Thailand	Various	600
Turkey	Cengiz & Ozdemir Antimuan	2400
	Madenleri	
Total listed		143,280

#### **1.4 Ορυκτολογία και Γεωλογικά Χαρακτηριστικά**

Η αφθονία αντιμονίου στον φλοιό της Γης είναι περίπου 0,2 mg/kg. Το αντιμόνιο είναι χαλκόφιλο και συναντάται με το θείο και τα βαρέα μέταλλα όπως χαλκό, μόλυβδο και ασήμι ως σούλφο – άλας. Εμφανίζεται είτε ως διακριτό θειούχο αντιμόνιο, όπως ο στιμπνίτης, ή ως μικτά θειούχα ορυκτά, όπως τετραεδρίτη, ή ως σπάνια αντιμονίδια, όπως ο αυροστιβίτης, είτε ως δευτερεύοντα ή ίχνος συστατικών σε σουλφίδια όπως ο αρσενοπυρίτης και ο πυρίτης. Περισσότερα από 100 μέταλλα αντιμονίου βρίσκονται στη φύση. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα, όπως συνοψίζονται, παρατίθενται στον Πίνακα 1.3 (Anderson, 2012).

Βιομηχανικά, ο στιμπνίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό ενδιαφέροντος και σημασίας. Συνήθως βρίσκονται εμφανίσεις στιμπνίτη σε χαλαζιακές φλέβες. Οι πιο σημαντικές αποθέσεις ορυκτών αντιμονίου εμφανίζονται σε γεωλογικά περιβάλλοντα με μια παχιά ακολουθία πυριτικών ρηξιγενών ιζηματογενών πετρωμάτων. Η Κίνα διαθέτει το μεγαλύτερο μέρος των αναγνωρισμένων μεταλλευτικών πόρων αντιμονίου του κόσμου. Η Βολιβία, ο Καναδάς, η Ιαπωνία, το Μεξικό, η Ρωσία, η Νότια Αφρική, το Τατζικιστάν και η Τουρκία έχουν επίσης επιδείξει πόρους αντιμονίου. Έξι χώρες στην Ευρώπη έχουν βεβαιωμένα κοιτάσματα αντιμονίου και πιο συγκεκριμένα η Γαλλία, Γερμανία, Σουηδία, Φινλανδία, Σλοβακία και Ελλάδα. Μία από τις σημαντικότερες εμφανίσεις αντιμονίου στην Ελλάδα είναι στη περιοχή των μεταλλείων Κασσάνδρας (Β.Α Χαλκιδική). (Anderson, 2019)

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 βεβαιωμένους 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).

## **1.5 Κοιτασματολογία**

Τα κοιτάσματα αντιμονίου περιέχουν συχνά μικρές ποσότητες χρυσού, αργύρου και θειούχων υδραργύρου. Η εικόνα 1.2 απεικονίζει τις παγκόσμιες αποθέσεις αντιμονίου και τις θέσεις παραγωγής (DOI USGS, 2017). Οι περισσότερες αποθέσεις Sb εμφανίζονται σε ορογενείς περιοχές εμφάνισης Au σε ζώνες σύγκρουσης. (Dail, 2014). Μπορούν να έχουν γραμμικές ζώνες παράλληλες με την ζώνη συρραφής τεκτονικών πλακών, αλλά συνήθως εντός πορφυρίτη Cu και Sn-W. Βρίσκονται συχνά σε ξεχωριστές "ζώνες" Sb-Au "και" Sb-Au-W ", όπως η Γραμμή Αντιμονίου Murchison Range και η Βολιβιανή Ζώνη Sb-Au. Οι τελικές μεταλλικές πηγές υποτίθεται ότι προέρχονται από βασικούς σχιστόλιθους εμπλουτισμένους με μέταλλο που έχουν αφομοιωθεί σε ανερχόμενα μειωμένα μάγματα υπό συνθήκες παχιάς ηπειρωτικής μόλυνσης του φλοιού. Όμως, ορισμένες ζώνες παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ή υβρίδια βασικού συστήματος άλμης SEDEX (ιζηματογενείς αποθέσεις), περιφερικό VMS (ηφαιστειακό ογκώδες σουλφίδιο) και υψηλή θερμοκρασία MVT (Mississippi Valleytype) (Anderson, 2019).

Στην Ευρώπη βεβαιωμένα κοιτάσματα αντιμονίου έχουν έξι χώρες: Γαλλία, Γερμανία, Φινλανδία, Σουηδία, Σλοβακία και 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 (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω) (Tzamos *et al.*, 2019).

Πίνακας 1.3. Κοινά Αντιμονούχα Μέταλλα (Anderson, 2019)

ΚΟΙΝΑ ΑΝΤΙΜΟΝΟΥΧΑ ΜΕΤΑΛΛΑ		
Horsfordite $Cu_6Sb$	Dyscrasite $Ag_3Sb$	Stibiodomeykite $Cu_3(As,Sb)$
Aurostibite $AuSb_2$	Breithauptite $NiSb$	Breithauptite $NiSb$
Ullmannite $NiSbS$	Gudmundite $FeSbS$	Stibnite $Sb_2S_3$
Stibiobismuthine $(Bi,Sb)_4S_7$	Tetrahedrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$	Annivite $Cu_{12}(Sb,Bi,As)_4S_{13}$
Freibergite $(Cu,Ag)_{12}Sb_4S_{13}$	Bournonite $PbCuSbS_3$	Stephanite $Ag_5SbS_4$
Ramdohrte $Ag_2Pb_3Sb_3S_9$	Andorite $AgPbSb_3S_6$	Geocronite $Pb_5(As,Sb)_{12}S_8$
Zinckenite $PbSb_2S_4$	Jamesonite, $Pb_4FeSb_6S_{14}$	Boulangerite $Pb_5Sb_4S_{11}$
Falkmanite $Pb_3Sb_2S_6$	Meneghinite $Pb_4Sb_2S_7$	Cylindrite $Pb_3Sn_4Sb_2S_{14}$
Franckeite $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$	Livingstonite $HgSb_4S_7$	Berthierite $FeSb_2S_4$
Famatinite $Cu_3SbS_4$	Stibioluzonite $Cu_3(Sb,As)S_4$	Bournonite $PbCuSbS_3$
Stibioenargite $Cu_3(As,Sb)_4$	Gerstleyite $Na_2(Sb,As)_8S_{13} \cdot 2H_2O$	Kermesite $Sb_2S_2O$
Gabrielite $Tl_6Ag_3Cu_6(As,Sb)_9S_{21}$	Stibiocolumbite $Sb(Nb,Ta)O_4$	Senarmontite $Sb_2O_3$
Romeite $5CaO_3 \cdot Sb_2O_5$	Stibiconite $Sb_2O_4 \cdot H_2O$	Stenhuggarite $CaFeSbAs_2O_7$
Cervantite $Sb_2O_4$	Stibio-tellurobismutite $(Bi,Sb)_2Te_3$	Valentinite $Sb_2O_3$



Εικόνα 1.2. Παγκόσμιος χάρτης που δείχνει τοποθεσίες με κοιτάσματα και ορυχεία αντιμονίου (Anderson, 2019)

## 1.6 Οικονομική Σημασία του Αντιμονίου

Τα μέταλλα, τα ορυκτά και οι φυσικές ύλες αποτελούν μέρος της καθημερινής μας ζωής. Οι πρώτες ύλες που είναι πιο σημαντικές από οικονομική άποψη και για τις οποίες υφίσταται υψηλός εφοδιαστικός κίνδυνος ονομάζονται πρώτες ύλες κρίσιμης σημασίας. Οι πρώτες ύλες κρίσιμης σημασίας είναι απαραίτητες για τη λειτουργία και την ακεραιότητα ενός ευρέος φάσματος βιομηχανικών οικοσυστημάτων. Χάρη στο βολφράμιο, τα κινητά τηλέφωνα μπορούν να δονούνται. Το γάλλιο και το ίνδιο αποτελούν μέρος της τεχνολογίας διόδου φωτοεκπομπής (LED) στους λαμπτήρες. Για την κατασκευή ημιαγωγών απαιτείται η χρήση πυριτιούχου μετάλλου. Για την κατασκευή κυψελών καυσίμου υδρογόνου και ηλεκτρολυτικών κυψελών απαιτείται η χρήση μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου.

Το αντιμόνιο είναι ένα από εκείνα τα στοιχεία που συγκαταλέγονται στον κατάλογο με τις Πρώτες Ύλες Κρίσιμης Σημασίας (Critical Raw Materials, CRMs) , που προετοιμάστηκε και εκδίδεται κάθε τρία έτη από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Έχει θέση στον κατάλογο από την πρώτη κιόλας έκδοση του, το 2011 και στις επόμενες, του 2014, 2017 και 2020 λόγω της σημαντικότητας του αλλά και της εξάρτησης του από τις εισαγωγές (Πίνακας 1.4). Οι Πρώτες Ύλες Κρίσιμης Σημασίας περικλείουν 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.

Πίνακας 1.4. Στοιχεία παραγωγής/κατανάλωσης για το Αντιμόνιο (Union, 2020)

Πρώτες ύλες	Στάδιο	Κυριότεροι παραγωγοί σε παγκόσμιο επίπεδο	Κυριότερες προμηθεύτριες <sup>33</sup> χώρες της ΕΕ	Εξάρτησ η από τις εισαγωγές <sup>34</sup>	EoL-RIR <sup>35</sup>	Επιλεγμένες χρήσεις
Αντιμόνιο	Εξόρυξη	Κίνα (74 %) Τατζικιστάν (8 %) Ρωσία (4 %)	Τουρκία (62 %) Βολιβία (20 %) Γουατεμάλα (7 %)	100 %	28 %	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Επιβραδυντικά φλόγας</li> <li>• Εφαρμογές αμυντικού χαρακτήρα</li> <li>• Συσσωρευτές μολύβδου-οξέως</li> </ul>

Η Επιτροπή επανεξετάζει τον κατάλογο πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας για την ΕΕ κάθε τρία έτη. Δημοσίευσε τον πρώτο κατάλογο το 2011 και τον επικαιροποίησε εν συνεχεία το 2014 και το 2017 . Η αξιολόγηση βασίζεται σε δεδομένα από το πρόσφατο παρελθόν και δείχνει την εξέλιξη της κρισιμότητας από τη δημοσίευση του πρώτου καταλόγου και έπειτα. Δεν προβλέπει μελλοντικές τάσεις. Η αξιολόγηση του 2020 ακολουθεί την ίδια μεθοδολογία με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε το 2017 . Χρησιμοποιεί τον μέσο όρο για την τελευταία πλήρη 5ετή περίοδο για την ΕΕ χωρίς το Ηνωμένο Βασίλειο (ΕΕ-27). Στο πλαίσιο της αξιολόγησης ελέγχθηκαν 83 ύλες (5 περισσότερες σε σχέση με το 2017) και, στις περιπτώσεις που ήταν εφικτό, εξετάστηκε — πιο προσεκτικά

απ' ό,τι στις προηγούμενες αξιολογήσεις— σε ποιο στάδιο της αξιακής αλυσίδας παρουσιάζεται η κρισιμότητα: εξαγωγή και/ή επεξεργασία.

Ο κατάλογος της ΕΕ για το 2020 περιέχει 30 ύλες, έναντι 14 υλών στον κατάλογο του 2011, 20 υλών στον κατάλογο του 2014 και 27 υλών στον κατάλογο του 2017. 26 ύλες παραμένουν στον κατάλογο. Ο βωξίτης, το λίθιο, το τιτάνιο και το στρόντιο προστίθενται στον κατάλογο για πρώτη φορά.

Πίνακας 1.5. Λίστα των Πρώτων Υλών Κρίσιμης Σημασίας του 2020 (Union, 2020)

Πρώτες ύλες κρίσιμης σημασίας για το 2020 (οι νέες σε σύγκριση με το 2017 υποδεικνύονται με έντονους χαρακτήρες)		
Αντιμόνιο	Άφνιο	Φωσφόρος
Βαρίτης	Βαριές σπάνιες γαίες	Σκάνδιο
Βηρύλλιο	Ελαφρές σπάνιες γαίες	Πυριτιούχο μέταλλο
Βισμούθιο	Ίνδιο	Ταντάλιο
Βορικά άλατα	Μαγνήσιο	Βολφράμιο
Κοβάλτιο	Φυσικός γραφίτης	Βανάδιο
Ανθρακας οπτανθρακοποίησης	Φυσικό καουτσούκ	<b>Βωξίτης</b>
Αργυραδάμας	Νιόβιο	<b>Λίθιο</b>
Γάλλιο	Μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου	<b>Τιτάνιο</b>
Γερμάνιο	Φωσφορίτης	<b>Στρόντιο</b>

Πίνακας 1.6. Κρίσιμες Πρώτες Ύλες 2020 vs 2017 (Union, 2020)

2020 CRMs vs. 2017 CRMs			
Antimony	Germanium	PGMs	<b>Bauxite</b>
Baryte	Hafnium	Phosphate rock	<b>Lithium</b>
Beryllium	HREEs	Phosphorus	<b>Titanium</b>
Bismuth	LREEs	Scandium	
Borate	Indium	Silicon metal	
Cobalt	Magnesium	Tantalum	<b>Strontium</b>
Coking Coal	Natural Graphite	Tungsten	
Fluorspar	Natural Rubber	Vanadium	
Gallium	Niobium	<i>Helium</i>	

**Legend:**

**Black:** CRMs in 2020 and 2017

**Red:** CRMs in 2020, non-CRMs in 2017

**Green:** CRMs assessed in 2020 that were not assessed in 2017

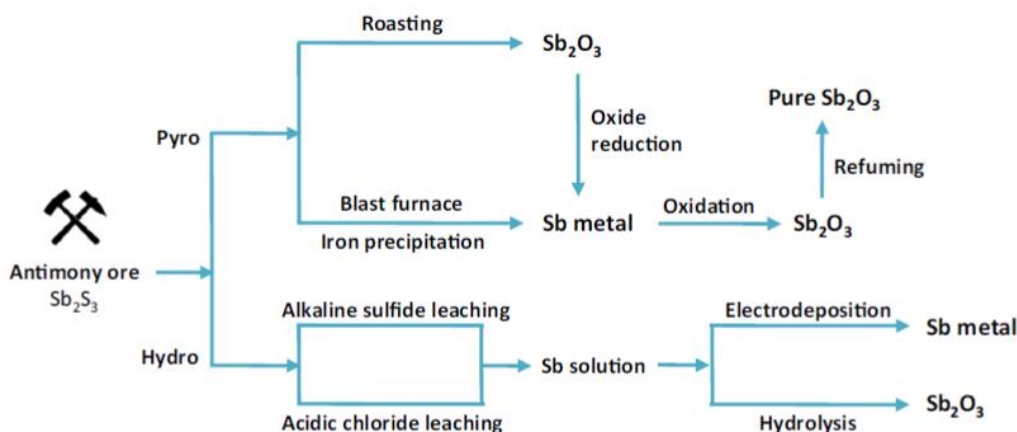
**Strike:** Non-CRMs in 2020 that were critical in 2017

Ο εφοδιασμός σε πολλές πρώτες ύλες κρίσιμης σημασίας παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση. Για παράδειγμα, η Κίνα παρέχει το 98 % του εφοδιασμού της ΕΕ σε σπάνιες γαίες, η Τουρκία παρέχει το 98 % του εφοδιασμού της ΕΕ σε βορικά άλατα, και η Νότια Αφρική καλύπτει το 71 % των αναγκών της ΕΕ σε λευκόχρυσο και ένα ακόμη μεγαλύτερο ποσοστό των αναγκών της στα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου ιρίδιο, ρόδιο και ρουθίνιο. Η ΕΕ βασίζεται σε μεμονωμένες ενωσιακές επιχειρήσεις για τον εφοδιασμό της σε άφνιο και στρόντιο (Union, 2020).



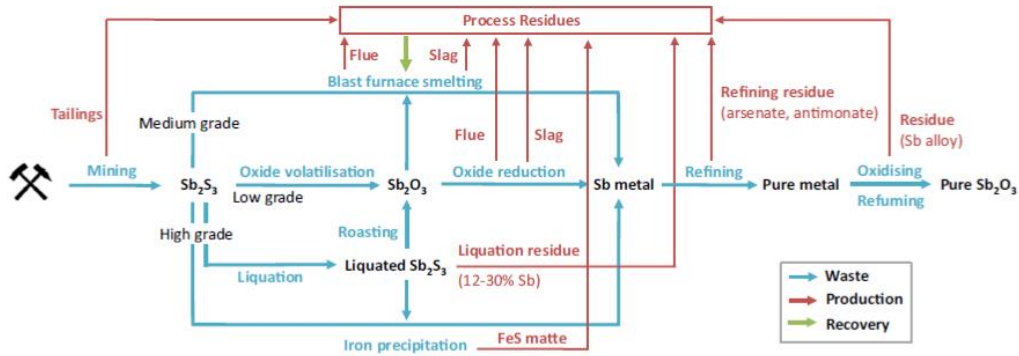
## 2. ΕΞΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ

Για την εξαγωγή του αντιμονίου χρησιμοποιούνται και πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες. Οι κύριες διεργασίες για την παραγωγή αντιμονίου και οξειδίου του αντιμονίου ( $Sb_2O_3$ ), φαίνονται στην Εικόνα 2.1 (Dupont, et al., 2016). Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι βασίζονται σε δύο στάδια: την εκχύλιση (αλκαλική θειούχο εκχύλιση ή όξινη χλωριούχο εκχύλιση), ακολουθούμενη από την ηλεκτρανάκτηση του μετάλλου αντιμονίου στην κάθοδο, ή υδρόλυση με  $NaOH$  ή  $NH_4OH$  για παραγωγή  $Sb_2O_3$ . Αυτή τη στιγμή, χρησιμοποιούνται κυρίως πυρομεταλλουργικές διεργασίες, αλλά υδρομεταλλουργικές διεργασίες που βασίζονται στην εκχύλιση αλκαλικού σουλφιδίου έχουν χρησιμοποιηθεί βιομηχανικά στην πρώην Σοβιετική Ένωση, την Κίνα, την Αυστραλία και τις Ηνωμένες Πολιτείες.



Εικόνα 2.1. Πρωτογενής παραγωγή αντιμονίου με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές μεθόδους (Dupont et al., 2016)

Η τεχνολογία της θειούχου εκχύλισης σε αλκαλικό περιβάλλον έχει το πλεονέκτημα ότι έχει υψηλή εκλεκτικότητα έναντι του αντιμονίου και λιγότερα προβλήματα με τη διάβρωση. Ωστόσο, έχει δημοσιευθεί σημαντικός αριθμός ερευνητικών και πιλοτικών εργασιών για τη χρήση τεχνολογίας με βάση το χλωρίδιο. Μια πιο λεπτομερής επισκόπηση των πυρομεταλλουργικών οδών και υπολειμμάτων διεργασίας δίνεται στην Εικόνα 2.2. (Dupont et al., 2016)



Εικόνα 2.2. Πυρομεταλλουργικές οδοί (μπλε) και ρεύματα αποβλήτων που περιέχουν μέταλλο (κόκκινο) για την πρωτογενή παραγωγή αντιμονίου από μεταλλεύματα σιμπνίτη. Τα διαφορετικά υπολείμματα διαδικασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δευτερεύουσες πηγές αντιμονίου και να τροφοδοτηθούν ξανά στην υψικάμινο (πράσινο) (Dupont et al., 2016)

## 2.1 Προπαρασκευή και Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Αντιμονίου

Κατά το παρελθόν το αντιμόνιο ταξινομούνταν με χειροδιαλογή. Δεδομένου ότι το μεγαλύτερο μέρος της πρωτογενούς παραγωγής γίνεται στην Κίνα, όπου η εργασία είναι άφθονη και φτηνή, εξακολουθεί να εφαρμόζεται η χειροδιαλογή. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, πολλές άλλες μέθοδοι χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των ορυκτών του αντιμονίου. Αυτές περιλαμβάνουν κυρίως την θραύση και άλεση οι οποίες ακολουθούνται από την ταξινόμηση και επίπλευση. (Anderson, 2019)

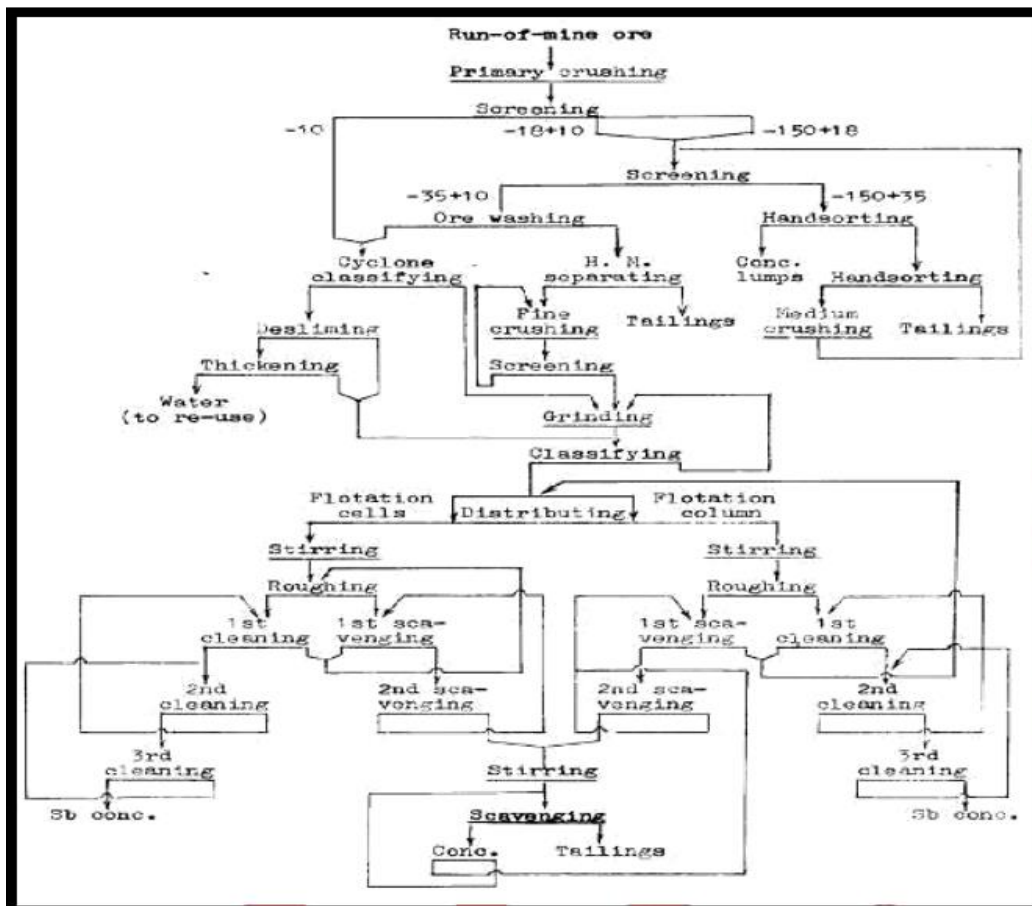
Κατά την επίπλευση χρησιμοποιούνται διάφορα αντιδραστήρια ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο θα ληφθεί το προϊόν, αν δηλαδή θα συλλεγεί από την υπερχειλίση ή από την υπορροή. Η επιλογή των αντιδραστηρίων επηρεάζεται από πολλούς σημαντικούς παράγοντες. Ένας εξ αυτών είναι τα ορυκτά με τα οποία συνυπάρχει το αντιμόνιο στο μεταλλευμα, όπως είναι ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο σίδηρος, ο χρυσός κι ένας δεύτερος είναι 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 ως 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).



Ο στιμπνίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό του αντιμονίου και η Κίνα είναι ο κυρίαρχος παραγωγός. Ένα τυπικό κοίτασμα στιμπνίτη συνήθως περιέχει θειούχο αντιμόνιο μαζί με πυρίτη και μια ομάδα ορυκτών που αποτελείται από χαλαζία, ασβεσίτη, βαρίτη, καολίνη και γύψο. Η ταξινόμηση μεταλλευμάτων που περιέχουν περίπου 2,7% Sb γίνεται με ένα συνδυασμό χειροδιαλογής, διαχωρισμού με βαρέα ενδιάμεσα και επίπλευση. (Xikuangshan, 1964, Chen, 1964, Huang, 1965, και Xikuangshan, 1979). Τα τυπικά αποτελέσματα διαχωρισμού του αντιμονίου στη κινέζικη παραγωγή παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 και ένα τυπικό διάγραμμα ροής της παραγωγής στην Εικόνα 2.3 (Xikuangshan Administration of Mines, 1979) (Anderson, 2019).

Πίνακας 2.1. Αποτελέσματα Επεξεργασίας Στιμπνίτη (Xikuangshan, 1979)

Λειτουργία	Περιεκτικότητα Sb %			
	Μετάλλευμα	Συμπύκνωμα	Απόρριμμα	Ανάκτηση
Χειροδιαλογή	2,25	7,80	0,12	95,95
Βαρέα Ενδιάμεσα	1,58	2,65	0,18	95,11
Επίπλευση	3,19	47,58	0,21	93,97
Μέσος Όρος	2,68	19,44	0,18	94,11



Εικόνα 2.3. Τυπικό κινεζικό διάγραμμα ροής παραγωγής Sb (Xikuangshan, 1979)

## 2.2 Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι

Για την πρωτογενή παραγωγή, η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε αντιμόνιο παραδοσιακά καθορίζει την πυρομεταλλουργική μέθοδο ανάκτησης. Σε γενικές γραμμές, οι χαμηλότερες ποιότητες θειούχων μεταλλευμάτων που περιέχουν 5-25% αντιμόνιο, οξειδώνονται και εξατμίζονται σε τριοξείδιο του αντιμονίου, αυτά που περιέχουν 25-40% αντιμόνιο ανάγονται σε υψικάμινο προς παραγωγή αντιμονίου και τέλος αυτά που περιέχουν 45-60% αντιμόνιο και μετά από στάδιο υγροποίησης με την προσθήκη σιδήρου παράγεται αντιμόνιο. Ακολουθεί περιγραφή καθενός από αυτά, καθώς και αναγωγή οξειδίου (Motoo, 1974, Vladislav, 1981, Young-Fu και Wei-Tao, 1981) (Anderson, 2019).

### 2.2.1 Εξάτμιση οξειδίου

Η αφαίρεση του αντιμονίου από φτωχά μεταλλεύματα επιτυγχάνεται μόνο με την πυρομεταλλουργική μέθοδο της εξάτμισης του τριοξειδίου του αντιμονίου. Η οξείδωση των θειούχων συστατικών του μεταλλεύματος τροφοδοτεί μέρος της θερμότητας και ως εκ τούτου, οι απαιτήσεις για καύσιμα είναι ήσσονος σημασίας. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές της διαδικασίας εξάτμισης, οι αρχές που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιες, αλλά ο εξοπλισμός διαφέρει. Όπως φαίνεται στην εξίσωση (1), το θείο του στιμπνίτη αντιδρά με το οξυγόνο στους 1000°C και απομακρύνεται με τα απαέρια, ενώ το εξατμιζόμενο τριοξείδιο του αντιμονίου ανακτάται σε κοιλότητες, σωλήνες συμπύκνωσης, διαχωριστή Cottrell ή συνδυασμό των ανωτέρω. Η φρύξη και η εξάτμιση επηρεάζονται σχεδόν ταυτόχρονα από την θέρμανση του μεταλλεύματος, αναμειγμένο με κωκ ή κάρβουνο, υπό ελεγχόμενες συνθήκες σε εξοπλισμό όπως η υψικάμινο, η περιστροφική κάμινο, ο μεταλλάκτης ή ο κλίβανος. Αν οι συνθήκες κατά την εξάτμιση είναι πολύ οξειδωτικές, μπορεί να σχηματιστεί τετραοξείδιο του αντιμονίου,  $Sb_2O_4$ , μειώνοντας την ανάκτηση του αντιμονίου, ως τριοξείδιο του αντιμονίου. Ωστόσο, αν γίνει προσεκτική επιλογή του φορτίου, των συνθηκών εξάτμισης, και σωστή επιλογή του προϊόντος οδηγεί σε ένα υψηλής ποιότητας οξείδιο που είναι κατάλληλο για χρήση σε κεραμικά και άλλες εφαρμογές. Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως με οξείδωση μεταλλικού αντιμονίου που απεικονίζεται στην εξίσωση (2). (Anderson, 2019)



### 2.2.2 Υγροποίηση

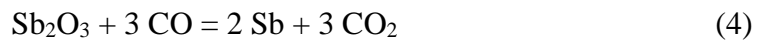
Το θειούχο αντιμόνιο διαχωρίζεται εύκολα από τα πλούσια θειούχα μεταλλεύματα με θέρμανση σε 550 - 600°C σε διάτρητα δοχεία τοποθετημένα σε κλίβανο τούβλων. Αυτό απεικονίζεται στην εξίσωση (3). Το τηγμένο σουλφίδιο συλλέγεται σε χαμηλότερα δοχεία. Μια πιο αποτελεσματική μέθοδος χρησιμοποιεί έναν κλίβανο και συνεχή υγροποίηση, ωστόσο πρέπει να υπάρχει αναγωγική ατμόσφαιρα αναγωγής για την πρόληψη της οξείδωσης του θειούχου αντιμονίου και της απώλειας με εξάτμιση. Μπορεί

να ακολουθήσει και διεργασία εξάτμισης του οξειδίου για την ανάκτηση του πρόσθετου αντιμονίου που υπάρχει στο υπόλειμμα, που περιέχει 12-30% αντιμόνιο. Το υγροποιημένο προϊόν, που ονομάζεται ακατέργαστο, υγροποιημένο αντιμόνιο ή βελονοειδές αντιμόνιο, πωλείται ως τέτοιο για εφαρμογές που απαιτούν θειούχο αντιμόνιο ή μετατρέπεται σε μεταλλικό αντιμόνιο με κατακρήμνιση σιδήρου ή προσεκτική φρύξη στο οξείδιο, ακολουθούμενη από μείωση σε κλίβανο (Anderson, 2019).



### **2.2.3 Αναγωγή οξειδίου**

Τα οξείδια του αντιμονίου ανάγονται σε μέταλλο με ανθρακα σε κλιβάνους περίπου στους 1200°C. Αυτό απεικονίζεται στις εξισώσεις (4) και (5). Χρησιμοποιείται συνήθως και αλκαλικό μέσο που αποτελείται από σόδα, κάλιο και θειικό νάτριο, για την ελαχιστοποίηση της εξάτμισης και τη διάλυση υπολειμματικών θειούχων και ενώσεων. Μέρος της σκωρίας επαναχρησιμοποιείται συχνά. Η απώλεια του αντιμονίου από το φορτίο με εξάτμιση είναι υψηλή (12-20% ή περισσότερο), ακόμη και με τη χρήση άφθονης σκωρίας και προσεκτικού ελέγχου. Αυτό απαιτεί τη χρήση αποτελεσματικών κατακρημνιστών Cottrell ή εγκαταστάσεων φίλτρων καθαρισμού, και σημαντική ανακύκλωση του οξειδίου (Anderson, 2019).



### **2.2.4 Ανάκτηση με σίδηρο**

Το πλούσιο θειούχο μέταλλο ή το υγροποιημένο θειούχο αντιμόνιο (ακατέργαστο αντιμόνιο) ανάγεται σε μέταλλο με στοιχειακό σιδήρου. Αυτό απεικονίζεται στην εξίσωση (6). Αυτή η διεργασία που περιλαμβάνει τη θέρμανση λιωμένου θειούχου αντιμονίου σε χωνευτήρια με ελαφρώς περισσότερο από τη θεωρητική ποσότητα θραυσμάτων λεπτόκοκκου στοιχειακού σιδήρου, σχετίζεται με την ικανότητα του σιδήρου να εκτοπίσει το αντιμόνιο από το τετηγμένο θειούχο αντιμόνιο. Το θειικό νάτριο και ο άνθρακας προστίθενται για την παραγωγή θειούχου νατρίου, ή προστίθεται σκωρία για να σχηματίσει ένα ελαφρύ τήγμα με θειούχο σίδηρο και να διευκολύνει το διαχωρισμό του μετάλλου. Επειδή το μέταλλο που σχηματίζεται έτσι περιέχει σημαντικό σίδηρο και λίγο θείο, ακολουθεί μια δεύτερη σύντηξη με κάποιο υγρό θειούχο αντιμόνιο και αλάτι για καθαρισμό (Anderson, 2019).



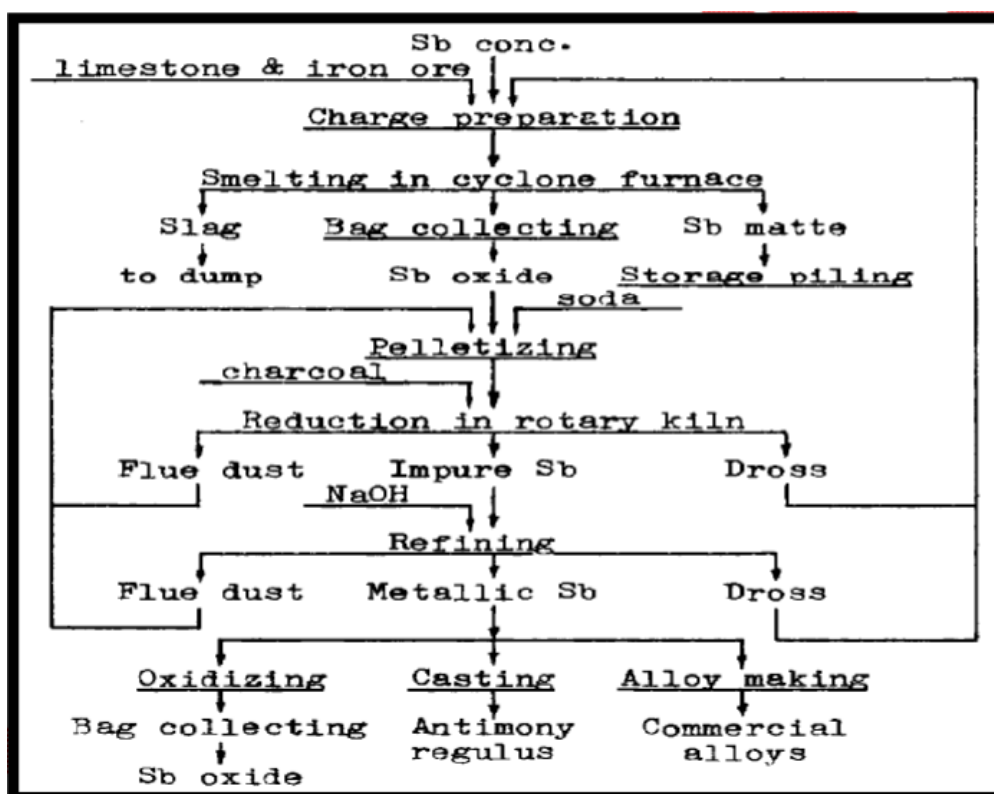
### **2.2.5 Τήξη σε φρεατώδη κάμινο**

Οι ενδιάμεσες ποιότητες οξειδίων ή θειούχων ή μεικτών μεταλλευμάτων, υπολειμμάτων υγροποίησης, ματ, πλούσιων σκωριών και σκόνης υποβάλλονται σε επεξεργασία σε φρεατώδεις κλιβάνους με πυρίμαχες επενδύσεις στους 1300°C - 1400°C. Θεωρητικά,

αυτή η διαδικασία περιγράφεται με τις εξισώσεις (7) και (8). Γενικά, ακολουθείται η ίδια πρακτική χρήσης φρεατώδους καμίνου που εφαρμόζεται για τον μόλυβδο, που χρησιμοποιεί μια στήλη υψηλής τήξης, συγκριτικά χαμηλή πίεση αέρα και διαχωρισμό σκωρίας και μετάλλου σε μια εμπρόσθια εστία. Είναι ο προτιμώμενος τρόπος τήξης για όλα τα υλικά που περιέχουν από 25 έως 40 % Sb, τα οποία μπορούν να αναμιχθούν με συλλιπάσματα για να δώσουν ένα φορτίο αρκετά φτωχό σε μέταλλο για να εμποδίσει την εξάτμιση. Επίσης, η σκωρία, που συνήθως λειτουργεί κάτω από το 1% αντιμόνιο, είναι επιθυμητή επειδή τείνει να μειώσει τις απώλειες εξάτμισης.



Στην Εικόνα 2.4 φαίνεται το διάγραμμα ροής μιας εγκατάστασης παραγωγής πρωτογενούς πυρομεταλλουργικού αντιμονίου στη Βολιβία (Vladislav, 1981) της Glencore η οποία εθνικοποιήθηκε από την κυβέρνηση της Βολιβίας (Anderson, 2016).



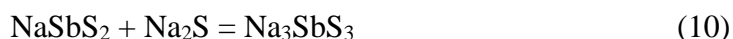
Εικόνα 2.4. Διάγραμμα ροής του μεταλλουργείου Vinto παραγωγής αντιμονίου (Anderson, 2019; Vladislav, 1981)

## 2.3 Υδρομεταλλουργικές Μέθοδοι

Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για απλά υλικά αντιμονίου, καθώς και για σύνθετα υλικά που περιέχουν οποιοδήποτε αριθμό μετάλλων. Οι κανονικές βιομηχανικές υδρομεταλλουργικές πρακτικές του αντιμονίου απαιτούν μια διαδικασία εκχύλισης σε δύο στάδια, ακολουθούμενη από ηλεκτράνακτηση. Υπάρχουν μόνο δύο

μέθοδοι εκχύλισης στην υδρομεταλλουργία του αντιμονίου με θειούχα διαλύματα σε αλκαλικό περιβάλλον και με χλωριούχα διαλύματα σε όξινο περιβάλλον. Η εκχύλιση με θειούχα διαλύματα σε αλκαλικό περιβάλλον κυριαρχεί.

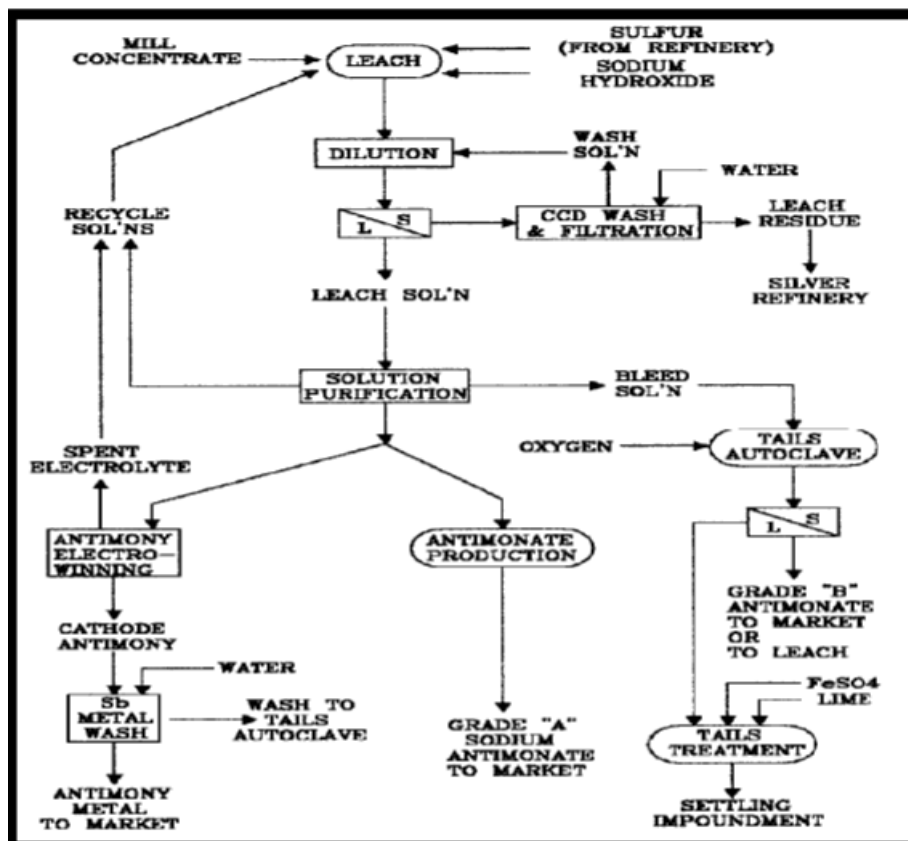
Το αλκαλικό θειούχο σύστημα έχει χρησιμοποιηθεί βιομηχανικά στην πρώην Σοβιετική Ένωση, την Κίνα, την Αυστραλία και τις Ηνωμένες Πολιτείες (Anderson et al., 1992, Anderson and Krys, 1993, Nordwick και Anderson, 1993, Anderson et al., 1994). Ουσιαστικά, το εκχυλιστικό μέσο είναι ένα μείγμα θειούχου νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου και όταν εφαρμόζεται σε στιμπνίτη, σχηματίζεται ένα διάλυμα θειοαντιμονικού νατρίου μέσω μιας αντίδρασης συμπλοκοποίησης. Αυτό μπορεί να αναπαρασταθεί ως εξής:



Ωστόσο, η διάλυση του στοιχειακού θείου στο υδροξείδιο του νατρίου χρησιμοποιείται επίσης ως εκχυλιστικό μέσο για την αλκαλική εκχύλιση του αντιμονίου. Ο συνδυασμός υδροξειδίου του νατρίου και στοιχειακού θείου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διαφόρων σύμπλοκων ιόντων εκτός από το θειούχο ανιόν ( $\text{S}^{2-}$ ). Τόσο το πολυθειούχο νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ) όσο και το θειοθειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) δημιουργούνται μαζί με το σουλφίδιο.

Λόγω της οξειδωτικής ισχύος του πολυσουλφιδίου στο θειοαντιμονικό νάτριο, το κύριο είδος στο διάλυμα είναι συνήθως το θειοαντιμονικό νάτριο ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ ). Η ηλεκτραπόθεση του αντιμονίου από το διάλυμα αλκαλικού σουλφιδίου στο μέταλλο της καθόδου πραγματοποιείται κανονικά μέσω ηλεκτρόλυσης είτε σε διαφραγματικά είτε σε μη διαφραγματικά κελιά.

Το τελικό προϊόν μεταλλικού αντιμονίου στην κάθοδο μπορεί μετά το πλύσιμο να φτάσει σε βαθμό καθαρότητας άνω του 99,5%. Ένα τυπικό βιομηχανικό διάγραμμα ροής παραγωγής αντιμονίου με αλκαλική θειούχο εκχύλιση και ηλεκτρόλυση που λειτουργήσε με επιτυχία για σχεδόν 60 χρόνια στην Αμερική από την εταιρεία Sunshine δίδεται στην Εικόνα 2.5 (Ackerman et al., 1993).



Εικόνα 2.5. Βιομηχανική υδρομεταλλουργική αλκαλική διαδικασία αντιμονίου θειικού άλατος στο Sunshine (Anderson, 2019)

Η δεύτερη υδρομεταλλουργική μέθοδος παραγωγής αντιμονίου που εξετάστηκε σε εργαστηριακή και πιλοτική είναι η όξινη χλωριούχος εκχύλιση παρά το γεγονός ότι η αλκαλική θειούχος εκχύλιση κυριαρχεί (Kim Soo Sik et al., 1975, Su Ghoi, 1981, Tang Motang, 1981, Li και Xu, 1984, και Thibault 1997). Σε αυτή τη μέθοδο συνδυάζεται, το υδροχλωρικό οξύ, HCl, με τριχλωριούχο σίδηρο, FeCl<sub>3</sub>, και χρησιμοποιείται συνήθως ως εκχυλιστικό μέθοδο για θειούχα ορυκτά όπως ο σιμπνίτης. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Συνοπτικά, υπάρχουν δύο κυρίαρχα υδρομεταλλουργικά συστήματα για το αντιμόνιο. Η αλκαλική τεχνολογία σουλφιδίου είναι μακράν η πιο χρησιμοποιούμενη λόγω της εγγενούς επιλεκτικότητας αντιμονίου και της ευκολίας της πλήρους εφαρμογής κλίμακας καθώς επίσης και λόγω των ελάχιστων ζητημάτων διάβρωσης σχετικά με αυτά που υπάρχουν στο σύστημα χλωρίου (Anderson, 2016).

### **3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το αντιμόνιο σπάνια εντοπίζεται μόνο του. Συνήθως εμφανίζεται με άλλα μέταλλα. Αυτό καθιστά και τον τρόπο επεξεργασίας του διαφορετικό ανάλογα με το σύμπλεγμα στο οποίο εμφανίζεται. Υπάρχει πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή αντιμονίου. Είναι συχνό φαινόμενο να υπάρχει αντιμόνιο ή ενώσεις αντιμονίου σε μεταλλεύματα χρυσού, χαλκού, μολύβδου κ.α..

#### **3.1 Παραγωγή Αντιμονίου κατά την Παραγωγή Χρυσού**

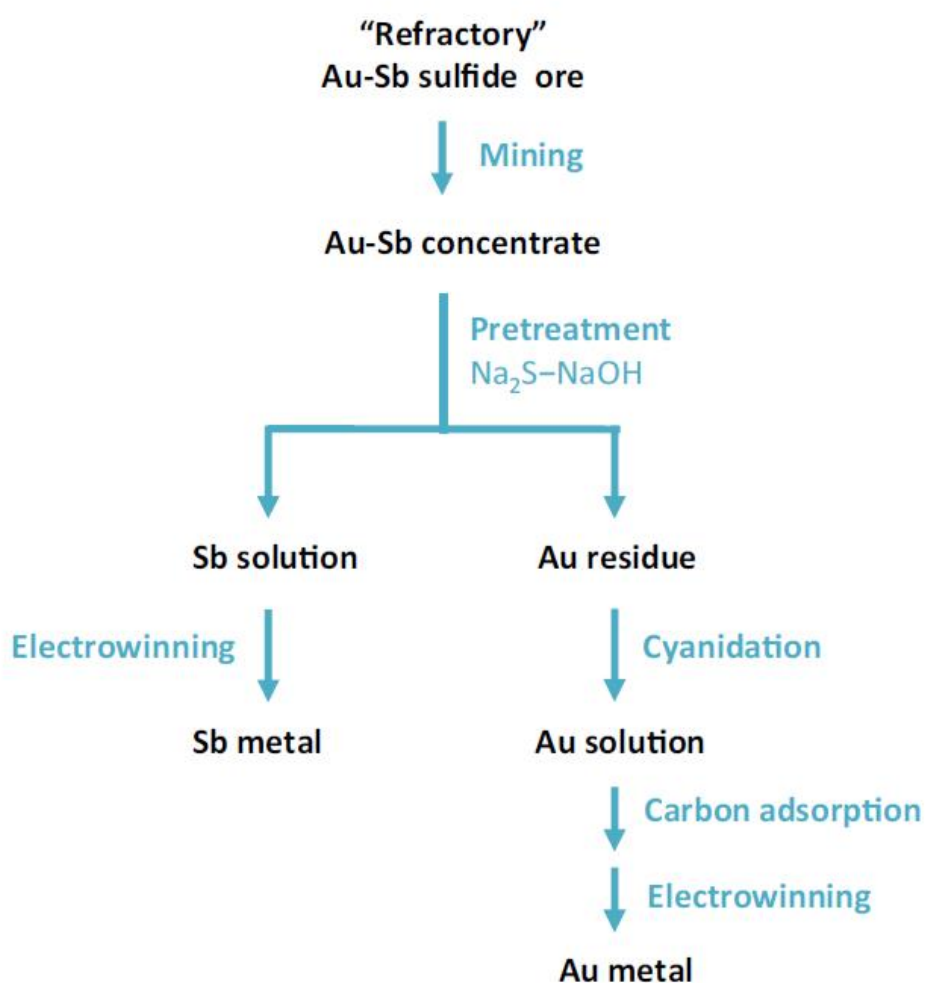
Τα θειούχα μεταλλεύματα που περιέχουν χρυσό συχνά περιέχουν σημαντικές ποσότητες αντιμονίου (Πίνακας 3.1). Ο Kyle κ.ά. έκανε μια σειρά αναφορών σχετικά με την εμφάνιση και ανάπτυξη ιχνοστοιχείων (Sb, Bi, Se, Te, As, Hg, Cd, Pb) κατά την επεξεργασία χρυσού. Υπολόγισαν ότι μόνο στην Αυστραλία, οι συνολικές εκπομπές του αντιμονίου (αέρας, νερό, γη) φθάνουν μέχρι και 3,8 τόνους/έτος κατά τη διάρκεια της εξόρυξης και 8,7 τόνους/έτος κατά την παραγωγή μετάλλων. Αυτό αντιπροσωπεύει μια σημαντική απώλεια πολύτιμου αντιμονίου και αποτελεί πρόκληση η εξεύρεση καλύτερων τεχνολογιών επεξεργασίας που μπορούν να ελαχιστοποιήσουν την απώλεια του αντιμονίου αξιοποιώντας τα διάφορα υπολείμματα εξόρυξης χρυσού και τις ροές αποβλήτων.

Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις χρυσού και αντιμονίου, τα μεταλλεύματα μπορεί να ομαδοποιηθούν σε διαφορετικές κατηγορίες: 1) μεταλλεύματα στα οποία ο χρυσός είναι το κύριο πολύτιμο συστατικό ενώ το αντιμόνιο είναι επιβλαβής πρόσμειξη, 2) μεταλλεύματα που φέρουν χρυσό, για τα οποία η ποσότητα του περιεχομένου αντιμονίου θεωρείται σημαντική και για τα οποία είναι οικονομικά βιώσιμη η ανάκτηση του αντιμονίου ως εμπορικού παραπροϊόντος, 3) μεταλλεύματα αντιμονίου στα οποία ο χρυσός αποτελεί δευτερεύον συνοδευτικό στοιχείο, η ανάκτηση του οποίου θα μπορούσε να αυξήσει την οικονομική αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

Για τα μεταλλεύματα της ομάδας (1) και (3) εφαρμόζεται πρότυπη τεχνολογία επεξεργασίας χρυσού και αντιμονίου, αντίστοιχα. Η ανάκτηση ιχνών χρυσού ή αντιμονίου από τα μεταλλεύματα αυτά παρουσιάζει ενδιαφέρον μόνο για τα απόβλητα. Η επεξεργασία της δεύτερης ομάδας μεταλλευμάτων συνήθως απαιτεί αλλαγές στο διάγραμμα ροής προκειμένου να εξασφαλιστεί η ανάκτηση τόσο του κλάσματος χρυσού όσο και αντιμονίου. Για αυτόν τον τύπο μεταλλευμάτων, η εκχύλιση με αλκαλικό σουλφίδιο είναι η προτιμώμενη μέθοδος προεπεξεργασίας, καθώς απομονώνει το αντιμόνιο και ταυτόχρονα αυξάνει το ρυθμό ανάκτησης του χρυσού στο στάδιο κύνανωσης συνεχούς ροής (Εικόνα 3.1) (Dupont et al., 2016).

Πίνακας 3.1: Βιβλιογραφικά παραδείγματα μεταλλευμάτων πλούσιων σε Au-Sb και αποβλήτων από τα οποία τόσο ο χρυσός όσο και το αντιμόνιο μπορούν να αξιοποιηθούν σε συμπυκνώματα (Dupont et al., 2016)

Antimony concentrate	Au (g/t)	Ag (g/t)	Sb (wt%)	As (wt%)
Refractory Sb-Au ore 1	3.6		0.3	0.4
Refractory Sb-Au ore 2	7.4		16.73	
Refractory Sb-Au ore 3	42.2		28.7	
Refractory Sb-Au ore 4	20	220	1.6	0.03
Refractory Sb-Au ore 5	10.5	2.1	0.22	1.67
Electrorefining Slime	210		0.31	



Εικόνα 3.1. Σχηματική απεικόνιση της προεπεξεργασίας του πυρίμαχου θειούχου μεταλλεύματος Au-Sb με αλκαλική εκχύλιση σουλφιδίου. Η μέθοδος προεπεξεργασίας βελτιώνει την κυανίωση του χρυσού και επιτρέπει την ανάκτηση του αντιμονίου (Dupont et al., 2016)



### 3.2 Παραγωγή Αντιμονίου κατά την Παραγωγή Χαλκού

Ο χαλκός παράγεται κυρίως από μεταλλεύματα χαλκού όπως ο χαλκοπυρίτης,  $\text{CuFeS}_2$ , που συχνά περιέχουν αντιμόνιο, αρσενικό και βισμούθιο ως προσμίξεις. Κατά τα διάφορα στάδια παραγωγής του χαλκού παράγονται και διάφορα απόβλητα ή παραπροϊόντα που περιέχουν μέρος ή το σύνολο των ως άνω προσμίξεων μεταξύ των οποίων και το αντιμόνιο. Η σύνθεση τους εξαρτάται πολύ από τον τύπο του μεταλλεύματος και τη διεργασία που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του χαλκού. Ορισμένα αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αποβλήτων και παραπροϊόντων από την πρωτογενή παραγωγή χαλκού δίδονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 3.2) (Dupont et al., 2016).

Πίνακας 3.2: Παραδείγματα υπολειμμάτων επεξεργασίας χαλκού και της περιεκτικότητάς τους σε μέταλλα (wt%) (Dupont et al., 2016)

Residue	Sb	Cu	Ni	Se	Te	As	Bi	Pb	Zn	Ag	Sn	Fe
Slag		0.4										49.3
Flue dust	3.1	5.3				2.8	2.8	28	8.9		12.0	1.2
Anode slime 1	3.0	25.4		8.2	1.3	3.4	0.8	2.9		14.5		
Anode slime 2	24.6	1.44	2.4					0.5			17.7	2.4
Anode slime 3	8.3	1.0	1.0	0.2	0.2	2.0	2.0	35.7		18.2		
Anode slime 4	5.09	11.9		5.2	0.6	4.1		16.2		10.5	1.0	
Electrolyte	1.0	90.3				7.51	1.2	0.1				
Electrolyte	1.0	97.5					0.6					1.0

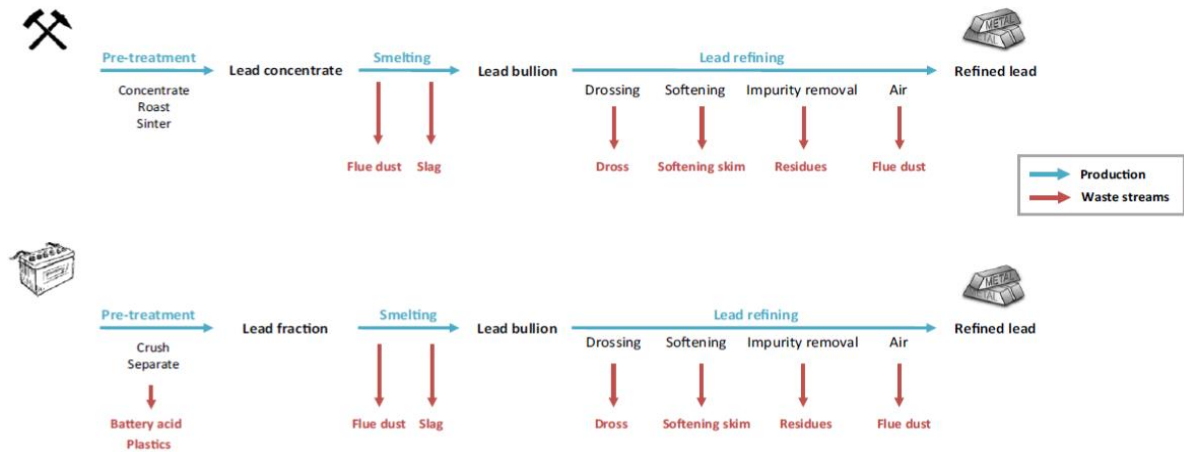
Τα υπολείμματα που περιέχουν αντιμόνιο είναι ένα όλο και μεγαλύτερο ζήτημα στην επεξεργασία χαλκού λόγω της επιδεινούμενης ποιότητας των πρωτογενών μεταλλευμάτων χαλκού. Ωστόσο, επί του παρόντος δεν διεξάγονται δραστηριότητες ανακύκλωσης σε βιομηχανική κλίμακα, αν και υπάρχει ισχυρή δέσμευση για την ανάπτυξή τους στο μέλλον. Το αντιμόνιο βρίσκεται σε διάφορα ενδιάμεσα και τελικά ρεύματα ως υπολείμματα της διαδικασίας παραγωγής χαλκού με μια μεγάλη ποικιλία διεργασιών να έχει αναπτυχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα για την ανάκτηση αντιμονίου από αυτές τις ροές αποβλήτων. Ο Awe et al. ανέπτυξε ένα διάγραμμα ροής για την αφαίρεση του αντιμονίου από συμπυκνώματα χαλκού που τροφοδοτούν τη βιομηχανία χαλκού.

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε εκχύλιση με αλκαλικό διάλυμα θειούχου νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ ) για την εξαγωγή του αντιμονίου από το μέταλλευμα, το οποίο στη συνέχεια ηλεκτροαποτέθηκε στην κάθοδο μονάδας ηλεκτρόλυσης ως μεταλλικό αντιμόνιο. Σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση, η περιεκτικότητα του συμπυκνώματος σε αντιμόνιο μειώθηκε από 1,7 % σε λιγότερο από 0,1 % Sb, που είναι επιθυμητή για τον χαλκό. Ο Zhang κ.ά (2012) μελέτησε την ανάκτηση του αντιμονίου και του βισμούθιου από την αλεσμένη σκόνη που δημιουργείται κατά την τήξη του χαλκού. Χρησιμοποίησαν μια διαδικασία τριών σταδίων που αποτελείται από ένα στάδιο αποθείωσης, ένα στάδιο χλωριούχου εκχύλισης και ένα τελικό στάδιο υδρόλυσης για την ανάκτηση του 95,80 % Bi και του 90,8 % Sb. Η Virsikova κ.ά (1999) ερευνήσε την απομάκρυνση του αρσενικού

από τη σκόνη των απαερίων μεταλλάκτη καθώς και τη συμπεριφορά του αντιμονίου και του βισμούθιου. Το αρσενικό εκχυλίσθηκε με τη χρήση διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}$  και στη συνέχεια καταβυθίστηκε με διαφορετικές μεθόδους. Ποσοστά ανάκτησης έως 99,9 % επιτεύχθηκαν για το αρσενικό, αλλά μόνο 6,6 % για το αντιμόνιο. Οι Fernandez et al (1996) διερεύνησαν την έκπλυση αντιμονίου και αρσενικού από ανοδική ιλύ ηλεκτρολυτικού καθαρισμού χαλκού. Οι οξειδωμένες ενώσεις αρσενικού και αντιμονίου στις ανοδικές ιλύες διαλύθηκαν επιλεκτικά και σχεδόν πλήρως σε 0,4 M KOH στους 80 °C. Ο Meng et al. (2015) μελέτησε την ανάκτηση του αντιμονίου (V) από το χλωριούχο εκχύλισμα των ανοδικών ιλύων χαλκού. Αντιμόνιο ανακτήθηκε με υδρόλυση υπό μορφή  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  με ποσοστό ανάκτησης 97 %. Ο Anderson (2001) ανέφερε την επιλεκτική έκπλυση αντιμονίου και αρσενικού από ιλύες ηλεκτρολυτικού χαλκού, με αλκαλική εκχύλιση με θειούχο νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}$ -NaOH). Τα ποσοστά ανάκτησης ήταν 99,3 % για το Sb και 99,5 % για την As. Ο Li et al. (2015) διερεύνησε την αλκαλική σύντηξη και εκχύλιση ως μέθοδο ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από ανοδική ιλύ ηλεκτρολυτικού χαρακτηρισμού χαλκού. Η ιλύς τήχθηκε με NaOH και  $\text{NaNO}_3$ , ακολουθούμενη από έκπλυση με νερό. Το Se, As, Sn και Pb εκχυλίστηκαν, αφήνοντας ως υπόλειμμα έν πολύτιμο συμπύκνωμα από Cu, Sb, Te και πολύτιμα μέταλλα (Ag, Au, Pt) (Dupont et al., 2016).

### **3.3 Παραγωγή Αντιμονίου κατά την Παραγωγή Μολύβδου**

Το αντιμόνιο συνδέεται επίσης με την πρωτογενή και τη δευτερογενή παραγωγή μολύβδου, επειδή απαντάται σε πρωτογενή μεταλλεύματα μολύβδου (π.χ., γαληνίτης, PbS), καθώς και σε κράματα μολύβδου που χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες μολύβδου-οξέος (LA), τα οποία χρησιμοποιούν το μεγαλύτερο μέρος του μολύβδου παγκοσμίως (76,7 % το 2006). Λόγω των μεγάλων όγκων παραγωγής μολύβδου (11.000.000 τόνους/έτος το 2014), σε σύγκριση με το αντιμόνιο (160.000 τόνους/έτος το 2014), τα σχετιζόμενα με την παραγωγή μολύβδου υπολείμματα θεωρούνται σημαντικές δευτερογενείς πρώτες ύλες του αντιμονίου. Οι αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί και η εξάντληση των υψηλής ποιότητας πρωτογενών κοιτασμάτων μολύβδου έχουν οδηγήσει σε μια επιταχυνόμενη στροφή προς την ανακύκλωση μολύβδου ως κύρια πηγή εφοδιασμού. Το 2006, το 60% της παγκόσμιας ετήσιας κατανάλωσης μολύβδου καλύφθηκε με την ανακύκλωση ηλεκτρικών στηλών LA, αγωγών μολύβδου κ.λπ.. Στις ΗΠΑ, η δευτερογενής προσφορά καλύπτει περισσότερο από το 80% της ζήτησης για μολύβδο και σε χώρες όπως η Αυστρία, οι Κάτω Χώρες, η Ισπανία και το Βέλγιο, η συνολική παραγωγή μολύβδου βασίζεται σε δευτερογενείς πρώτες ύλες που προέρχονται από την ανακύκλωση του μολύβδου. Στη συνέχεια, δίνεται μια επισκόπηση της πρωτογενούς και δευτερογενούς παραγωγής μολύβδου με έμφαση στο σχηματισμό των διαφόρων υπολειμμάτων που περιέχουν Sb (π.χ. σκωρίες, ιλύες) και τις υπάρχουσες τεχνολογίες για την ανάκτηση του αντιμονίου από αυτά τα υπολείμματα (Εικόνα 3.2) (Dupont et al., 2016).



Εικόνα 3.2. Σχηματική επισκόπηση της πρωτογενούς παραγωγής μολύβδου από μεταλλεύματα μολύβδου, και δευτερογενούς παραγωγής μολύβδου από χρησιμοποιημένες μπαταρίες μολύβδου-οξέος (LA). Οι διάφορες ροές αποβλήτων και τα υπολείμματα που περιέχουν μέταλλα αναγράφονται με κόκκινο χρώμα (Dupont et al., 2016)

Σχεδόν όλο το αντιμόνιο του δευτερογενούς μολύβδου ανακυκλώνεται. Για παράδειγμα, τα ξαφρίσματα μολύβδου που περιέχουν αντιμόνιο χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αντιμονικού μολύβδου. Έχουν επίσης ξεκινήσει προσπάθειες για την αναβάθμιση της διεργασίας προκειμένου να παραχθεί καθαρό  $Sb_2O_3$  από αυτά τα δευτερεύοντα υπολείμματα μολύβδου. Τα υπολείμματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε αντιμόνιο, όπως οι σκωρίες και το ματ, είναι λιγότερο ενδιαφέροντα όταν πρόκειται για την ανακύκλωση του αντιμονίου, αλλά μπορούν να έχουν και άλλες εφαρμογές. Οι μονάδες εξευγενισμού μολύβδου ενδιαφέρονται ιδιαίτερα για την αξιοποίηση των πολύτιμων ρευμάτων αποβλήτων που περιέχουν Sb τόσο από οικονομική όσο και από περιβαλλοντική άποψη. Η σύνθεση των διαφόρων καταλοίπων της διεργασίας εξαρτάται από την τροφοδοσία, τον εξοπλισμό και τη διεργασία, αλλά ορισμένα αντιπροσωπευτικά παραδείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Βιβλιογραφία παραδείγματα καταλοίπων επεξεργασίας μολύβδου και της περιεκτικότητάς τους σε μέταλλο (wt%)

Residue	Sb	Pb	Cu	As	Fe	Ni	Zn	Ag	Sn	Bi
Slag		2.8	0.1		37.1		11.2			
Harris dross	8.2	67.0			0.8		0.7			
Speiss	3.3	14.8	43.5	12.2	1.7	1.4	0.9	0.9	0.5	
Matte	0.9	41.1	45.3	0.6	0.3	0.3	0.4			
Softening skim	31.7	52.9		3.3						
Sb dust	42.4	7.5	0.12	10.4						0.6
Slime	63.6	12.6	1.47	4.0				1.1		3.3

Το αρσενικό, ο κασσίτερος και το αντιμόνιο απομακρύνονται καλύτερα σε ένα στάδιο που περιλαμβάνει τη θέρμανση αργού μολύβδου σε φούρνο παρουσία αέρα, η οποία

προκαλεί την οξείδωση των προσμείξεων με μεγαλύτερη συγγένεια με το οξυγόνο από τον μόλυβδο. Τα παραγόμενα ξαφρίσματα μπορεί στη συνέχεια να συλλεγούν από την επιφάνεια του λουτρού. Μια εναλλακτική λύση είναι η μέθοδος Harris, η οποία χρησιμοποιεί μια ροή τετηγμένου NaOH και NaNO<sub>3</sub> για να αφαιρέσει τις ακαθαρσίες ως αρσενικό, κασσιτερικό και αντιμονικό νάτριο.

Το πλεονέκτημα του ηλεκτροεξευγενισμού είναι ότι, σε αντίθεση με τον θερμικό εξευγενισμό, όλες οι προσμείξεις αφαιρούνται σε ένα στάδιο και λαμβάνεται 99,999 % καθαρός μόλυβδος. Στα στάδια πυροσυσσωμάτωσης, τήξης και καθαρισμού, οι αναθυμιάσεις και οι σκόνες μπορεί να περιέχουν μεταξύ 10 και 60 % Pb και ένα ευρύ φάσμα άλλων μετάλλων (π.χ. Cu, Zn, As, Sb, Sn, Cd, Ag, Au, Bi).

Η ανάκτηση του αντιμονίου από κατάλοιπα παραγωγής μολύβδου έχει ερευνηθεί εδώ και αρκετό καιρό. Ο Anderson (2001), μελέτησε την εφαρμογή μεθόδων εκχύλισης με αλκαλικό διάλυμα θειούχων αλάτων για την επιλεκτική αφαίρεση αντιμονίου (και του αρσενικού) από υπολείμματα τήξης μολύβδου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Na<sub>2</sub>S και NaOH για τη διαλυτοποίηση του αντιμονίου ως ευδιάλυτου θειοαντιμονίτη, Na<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. Αναφέρθηκαν υψηλά ποσοστά ανάκτησης αντιμονίου για το spreiss μολύβδου (99,4 %), ξαφρίσματα μολύβδου (89,0 %) και σκόνη απαερίων (95 %). Ο Singh (1990) ανέφερε την ανάκτηση του αντιμονίου από αντιμενούχα ξαφρίσματα που παρήχθησαν με τη μέθοδο Harris που περιείχε αντιμόνιο (8,2 % Sb). Το HCl χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του αντιμονίου από τα ξαφρίσματα (ανάκτηση 95 %) για παραγωγή με υδρόλυση Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ανάκτηση 73,6 %). Οι Peterson και Twidwell (1985) διερεύνησαν την απομάκρυνση αρσενικού και αντιμονίου από spreiss μολύβδου, χρησιμοποιώντας τεχνικές εξάτμισης. Η απομάκρυνση αντιμονίου από σκόνη αντιμονίου που συλλέχθηκε κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τήξης του μολύβδου μελετήθηκε από τους Liu et al. (2014) οι οποίοι πρότειναν μια πυρομεταλλουργική διεργασία με βάση την αναγωγική τήξη, τον αλκαλικό καθαρισμό και την οξείδωση για την εξαγωγή αντιμονίου από σκόνη αντιμονίου και παραγωγή Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με καθαρότητα άνω του 99,8 %. Ο Cao et al. (2010) μελέτησε την ανάκτηση αντιμονίου από ανοδικές ιλύες μολύβδου, με ελεγχόμενη χλωριωτική εκχύλιση και συνεχή απόσταξη. Τελικά παρήχθη υψηλής καθαρότητας SbCl<sub>3</sub> με ποσοστό ανάκτησης αντιμονίου άνω του 95 %. Η διαδικασία σχηματίζει κλειστό βρόχο και δεν παράγεται απόβλητο. Οι Itoh et al. (2005), πρότειναν μια εναλλακτική διεργασία για την ανάκτηση αντιμονίου από ανοδική ιλύ (κράμα Pb-Bi-Sb) της διεργασίας ανακύκλωσης μπαταριών μολύβδου - οξέος. Το αντιμόνιο οξειδώνεται επιλεκτικά λόγω της υψηλότερης συγγένειας του για το οξυγόνο σε σύγκριση με τον μόλυβδο ή το βισμούθιο προς σχηματισμό του πτητικού οξειδίου Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη συνέχεια εξατμίζεται λόγω της υψηλής τάσης ατμών του. Οι Lin και Qiu (2011) ανέπτυξαν επίσης μια διαδικασία για την ανάκτηση αντιμονίου και αρσενικού από ανοδική ιλύ. Χρησιμοποίησαν μια νέα διαδικασία που ονομάζεται δυναμική ακαριαία αναγωγή υπό κενό για να εξατμίσουν τα πτητικά οξείδια του αντιμονίου και του αρσενικού, αφήνοντας πίσω το ασήμι. Επιτεύχθηκε ανάκτηση 93,67 % για το αντιμόνιο και 98,92 % για το αρσενικό. Η επεξεργασία κενού εξαλείφει μεγάλο μέρος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και τις απώλειες υλικών που σχετίζονται με άλλες συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας. Ο Qui et al. (2012) χρησιμοποίησε επίσης τεχνολογία εξάτμισης

κενού για να ανακτήσει το αντιμόνιο από ανοδικές ιλύες πλούσιες σε Sb από τη βιομηχανία μολύβδου. Το ποσοστό ανάκτησης του αντιμονίου ήταν 92 %, και ελήφθη ένα καθαρό απόσταγμα οξειδίου του αντιμονίου περιεκτικότητας 99,7 %. Οι Binz κ.ά. (2015) ανέπτυξαν μια διεργασία από κάτω προς τα πάνω για την ανάκτηση αντιμονίου από υπολείμματα της διεργασίας καθαρισμού μολύβδου. Διερεύνησαν μια πιο επιλεκτική οξείδωση κατά τη διάρκεια της μαλακής έγχυσης του μολύβδου και την καρβοθερμική αναγωγή της σκωρίας για να παράγουν σκωρία αντιμονίου και να βελτιώσουν την ανάκτηση αντιμονίου. Ο Karoral κ.ά. (2004) μελέτησε τη σκοπιμότητα της αφαίρεσης του αντιμονίου από το οξύ που βρίσκεται σε μπαταρίες αναλωμένου μολύβδου - οξέος. Πέτυχαν την απομάκρυνση του αντιμονίου κατά 100% από συνθετικά διαλύματα, χρησιμοποιώντας ηλεκτραπόθεση με ηλεκτρόδιο χαλκού. Οι Bergmann και Karoral (2011) συνέχισαν αυτό το έργο και μελέτησαν την ηλεκτροχημική ανάκτηση του αντιμονίου από το πραγματικό αναλωμένο οξύ συσσωρευτή που βρέθηκε σε μπαταρίες μολύβδου - οξέος. Κατάφεραν να μειώσουν τα επίπεδα του αντιμονίου από 5 ppm σε λιγότερο από 0,15 ppm, ενώ επίσης αναγέννησαν το οξύ του συσσωρευτή (Dupont et. al., 2016)

#### **4. ANTIMONIO ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

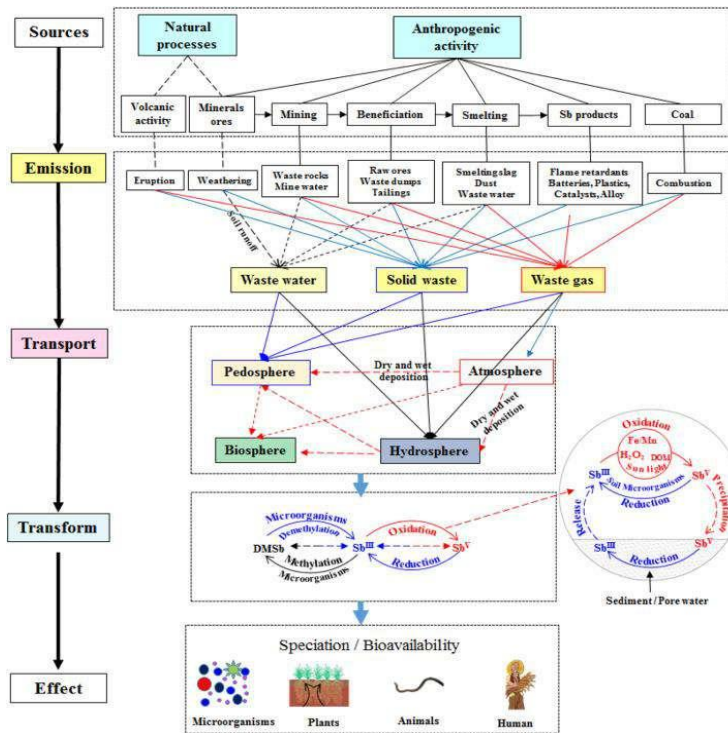
Υπάρχει μια χημικό-τοξικολογική ομοιότητα μεταξύ αρσενικού και αντιμονίου και η τοξικολογική τους ενέργεια είναι συχνά ορατή. Πράγματι, και τα δύο στοιχεία έχουν πολλές κοινές ιδιότητες. Τα τρισθενή αρσενικά ιόντα είναι γνωστό ότι είναι καρκινογόνα για τον άνθρωπο και το οξείδιο του αντιμονίου (με εισπνοή) έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα σε θηλυκούς αρουραίους. Το αρσενικό είναι γνωστό, εδώ και χρόνια, ότι είναι τοξικό για το περιβάλλον. Η αυξημένη έκθεση του ανθρώπου σε αυτό το στοιχείο, που προκαλείται κυρίως από την πρόσληψη μολυσμένου νερού βρύσης, σχετίζεται με αυξημένα περιστατικά καρκίνου σε διάφορες τοποθεσίες. Δεν είναι ακόμη σαφές πώς οι ενώσεις αρσενικού ασκούν τη γονοτοξική τους δράση. Μικρή δουλειά έχει γίνει στην τοξικολογία του αντιμονίου καθώς είναι λιγότερο διαδεδομένο στο περιβάλλον. Υπάρχουν ενδείξεις ότι στα θηλαστικά το αντιμόνιο, σε αντίθεση με το αρσενικό, δεν αποτοξινώνεται μέσω μεθυσίωσης αλλά παραμένει ασαφές ποιος μηχανισμός είναι υπεύθυνος για τη γονιδοτοξικότητα του αντιμονίου. (Gebel, 1997)

Η τοξικότητα, η αντιδραστικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των στοιχείων εξαρτώνται από τις χημικές τους μορφές και τα χημικά είδη τους και παράγοντες όπως η κατάσταση οξειδωσης, η διαλυτότητα των ενώσεων και οι αλληλεπιδράσεις με τους προσδέτες.

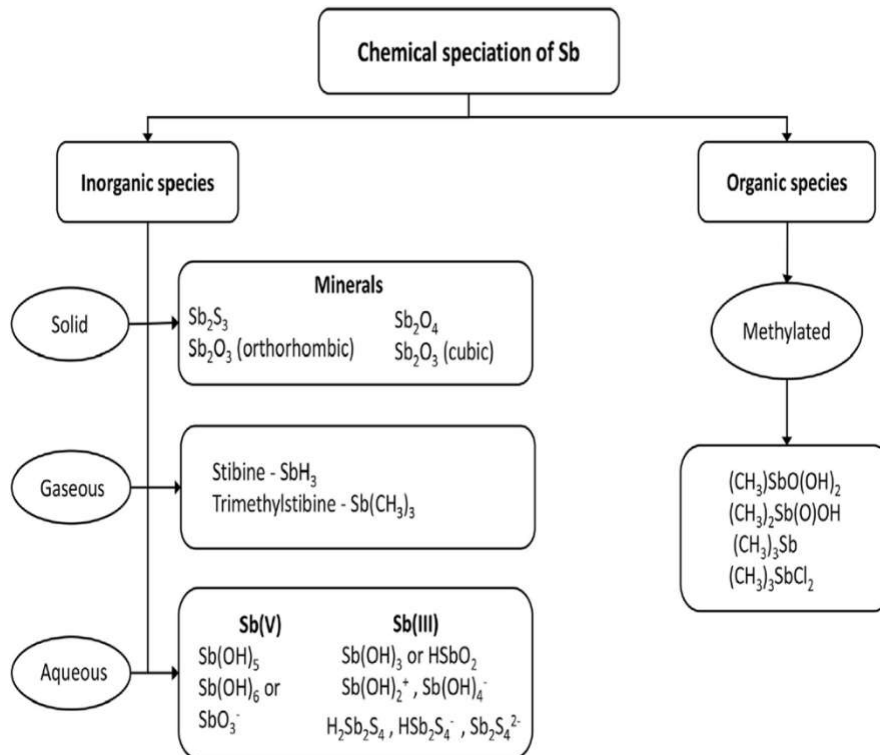
Είναι πλέον γνωστό ότι η Sb έχει λιγότερες γεωχημικές και τοξικολογικές ομοιότητες με το As από ό, τι πιστευόταν προηγουμένως. Έχει περισσότερο μεταλλικό χαρακτήρα και η χημεία του αντιμονίου είναι αρκετά διαφορετική από αυτή του φωσφόρου ή του αρσενικού. Έχει χαμηλή κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα στα εδάφη και παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα στα φυτά. (Tzeferis, 2019)

Φυσικά φαινόμενα όπως οι καιρικές συνθήκες, βιολογικές δραστηριότητα και ηφαιστειακή δραστηριότητα, μαζί με ανθρωπογενή παράγοντες είναι υπεύθυνα για την εκπομπή Sb στο περιβάλλον. Το αντιμόνιο που εκπέμπεται στο περιβάλλον μπορεί να απορροφήσει και υποστεί σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σε οργανικά ή ανόργανα περιβαλλοντικά μέσα, αλλάζοντας έτσι την υπάρχουσα μορφή του και ασκώντας τοξικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα.

Στους ανθρωπογενής παράγοντες εκπομπής αντιμονίου στο περιβάλλον είναι η μεταλλουργική εξόρυξη (χρυσό και σουλφίδια) και η τήξη μετάλλων. Όπως επίσης η καύση άνθρακα, τα αστικά απόβλητα και τα καυσαέρια αυτοκινήτων, καθώς χρησιμοποιείται στην κατασκευή μολύβδου, μπαταρίες, όπλα και σφαίρες ιχνηθέτη, σύνθετα πάνελ αμαξώματος αυτοκινήτων και πίνακες ελέγχου, καθώς και πυροπροστασίας ενώσεις, χρώματα, κεραμικά σμάλτα, γυαλί και κεραμική.



Εικόνα 4.1. Πηγή ρύπανσης, περιβαλλοντική διεργασία και οικολογική επίδραση του αντιμονίου στο περιβάλλον (Tzeferis, 2019)



Εικόνα 4.2. Χημικά είδη του Sb που μπορούν να βρεθούν συνήθως στο περιβάλλον (Tzeferis, 2019)



## **4.1 Αέρας**

Το αντιμόνιο και οι ενώσεις του, συνήθως το τριοξείδιο του αντιμονίου, βρίσκουν την είσοδο τους στην ατμόσφαιρα από διάφορες πηγές και υπάρχουν ως στερεές ενώσεις αιωρούμενες στον αέρα (Belzile et al., 2011). Οι πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικές και ανθρωπογενείς, η τελευταία αποτελείται από εργασίες εξόρυξης, τήξης και διύλισης, καύσης ορυκτών καυσίμων και αποτέφρωση αποβλήτων (Selim, 2012). Η φυσική ατμοσφαιρική συγκέντρωση του αντιμονίου στις αστικές περιοχές είναι αρκετά  $\text{ng/m}^3$  πιο κοντά σε ανθρωπογενείς περιοχές (π.χ. αστικοί αποτεφρωτήρες, τοποθεσίες ορυχείων και μεταλλουργεία), αυτή η τιμή μπορεί να αυξηθεί σε εκατοντάδες  $\text{ng/m}^3$  (Belzile et al., 2011). Στην Κίνα, η αναφερόμενη συγκέντρωση σε ανθρωπογενείς περιοχές, όπως περιοχές εξόρυξης και αποτεφρωτήρες αποβλήτων ήταν τόσο υψηλή όσο  $575 \text{ mg/m}^3$  (He et al., 2012). Οι διεθνείς κανονισμοί σχετικά με τις επιτρεπόμενες εκπομπές του βιομηχανικού αέρα από αντιμόνιο διαφέρουν από χώρα σε χώρα, ωστόσο, στον Καναδά και την Κίνα, οι συνολικές επιτρεπόμενες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων είναι  $70$  και  $87 \mu\text{g/m}^3$  αντίστοιχα, κατά μέσο όρο σε ετήσια βάση (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999; He et al., 2012; Multani et al., 2016)

## **4.2 Έδαφος**

Η συγκέντρωση του αντιμονίου στον φλοιό της γης είναι περίπου  $0,2$  έως  $0,3 \text{ mg/kg}^1$  και τυπικά βρίσκεται ως ορυκτός στιμπνίτης ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), μερικές φορές ως βαλεντινίτης ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Λόγω της αυξημένης μεταλλείας/επεξεργασίας που φέρει το αντιμόνιο κατά τις τελευταίες δεκαετίες, έχει υπάρξει αυξημένη εναπόθεση αντιμονίου στο περιβάλλον (Selim, 2012). Οι ανθρωπογενείς πηγές, που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους, συμβάλλουν σε σημαντικό μέρος της ρύπανσης. Οι συγκεντρώσεις του εδάφους κοντά σε αυτές τις πηγές μπορούν να φθάσουν σε τιμές  $15.000 \text{ mg/kg}$  και ακόμη και  $80.200 \text{ mg/kg}$  όπως συνέβη στη νότια Τοσκάνη και σε εγκατάσταση τήξης στη Νέα Ζηλανδία, αντίστοιχα (Selim, 2012). Ο Πίνακας 4.1 δίνει παραδείγματα αυξημένων επιπέδων ρύπανσης από Sb σε εδάφη γύρω από ανθρωπογενείς τοποθεσίες όπως τοποθεσίες εξόρυξης και βολών λόγω της χρήσης πυρομαχικών μολύβδου-αντιμονίου. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα γεωργικά εδάφη είναι  $10 \text{ mg/kg}$  για το αντιμόνιο, η οποία τυχαίνει να είναι πιο αυστηρή από το αρσενικό ( $15-20 \text{ mg/kg}$ ) (Kabata-Pendias, 2011; Multani et al., 2016)



Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση αντιμονίου σε ρυπασμένα εδάφη από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Προσαρμογή από Wilson et al. (2010).

Soil Sb concentration range (mg kg <sup>-1</sup> )	Contamination source	Comments
80,200 2.5-175	Smelter site Urban soils impacted by lead zinc smelter	From one sample classified as soil 0-25 cm surface soils
0-1090	Area surrounding a gold-antimony mine	A horizon samples up to 7.5 km from tailing dam (in prevailing wind direction)
11.9-710	Previous mining activities	Low levels of water-soluble Sb
27.7-15,100	Previous mining activities	Shoots and leaf accumulation for 3 species of up to 1160 and 1370 mg kg <sup>-1</sup>
2.5-237	Previous mining activities	Soils classified as highly contaminated
31-5986	Abandoned mine area	B horizon soils, Portugal
0.1-39.4	Antimony mine 300 km upstream	Floodplain in NSW Australia, moderately contaminated with Sb
180-554	Antimony mine area approx. 2 km upstream	Rhizosphere soil adjacent to contaminated creek, NSW
7.4-13,610	Previous mining activities	A horizon soils
26-1150	Mining contaminated area, S. France	Surface soils
35-17,500	Shooting range, Switzerland	<0.5 mm soil fraction. High concentrations associated with Sb in bullets
1300-17,500 629-8230	Shooting range Shooting range	0-0.45 cm depth 0.2-10 cm depth Rhizosphere soil

### 4.3 Νερό

Η παγκόσμια συγκέντρωση του αντιμονίου σε μη ρυπασμένα φυσικά ύδατα είναι συνήθως πολύ κάτω από 1μg/L. Το πιο φυσικό αντιμόνιο σε γλυκά νερά είναι από την αποσάθρωση βράχων και τις εδαφικές απορροές (Filella et al., 2002a). Μία από τις λίγες εξαιρέσεις στις χαμηλές συγκεντρώσεις σε φυσικά ύδατα είναι οι θερμές πηγές όπου οι συγκεντρώσεις μπορεί μερικές φορές να υπερβαίνουν 500 mg/L, αν και η πιθανότητα αντιμετώπισης αυτής της κατάστασης είναι χαμηλή. Στους ωκεανούς, η συγκέντρωση είναι ακόμη μικρότερη από ό, τι σε φρέσκα νερά, εκτιμάται ότι είναι 200 ng/L (Filella et al., 2002a). Οι ανθρωπογενείς περιοχές έχουν συνήθως συγκεντρώσεις από μία έως δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερα από τα φυσικά ύδατα. Στην Κίνα, σε ορισμένα φυσικά νερά

ορυχείων βρέθηκε τιμή συγκέντρωσης αντιμονίου 263μg/L. Πολλοί ρυθμιστικοί φορείς παγκοσμίως θέτουν αυστηρά όρια στην περιεκτικότητα του πόσιμου νερού σε αντιμόνιο, καθώς έχει χαρακτηριστεί επικίνδυνη ουσία. Τα πρότυπα πόσιμου νερού της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας, της Κίνας, της USEPA και της Ευρωπαϊκής Ένωσης ορίζονται σε 20, 5, 6 και 5 μg/L, αντίστοιχα (Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 1998; USEPA, 1999; ΠΟΥ, 2006; Heat et al., 2012). Ο βιομηχανικός περιβαλλοντικός κανονισμός απελευθέρωσης ρύπων ποικίλει ή δεν είναι ειδικός για το αντιμόνιο και τις ενώσεις του, ωστόσο, μερικές φορές τα όρια για το αρσενικό συνδέονται με το αντιμόνιο λόγω των ομοιοτήτων τους, που είναι 0,5 mg/L (μηνιαίος μέσος όρος) και 1,0 mg/L (για ένα τυχαίο δείγμα) από τον καναδικό κανονισμό μεταλλευτικών αποβλήτων (Government of Canada, 2014).

Η φυσική και ανθρωπογενής συγκέντρωση του αντιμονίου στα συστήματα αέρα, εδάφους και νερού έχει αποδειχθεί ότι διαφέρει τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους, ωστόσο, η διαφορά είναι συνήθως μεγαλύτερη (δύο τάξεις) όταν προσεγγίζονται οι ανθρωπογενείς τοποθεσίες και ακόμη πιο έντονη στις ίδιες τις τοποθεσίες. Για να μειωθεί η συγκέντρωση σε αυτές τις περιοχές, έχουν καταβληθεί εκτεταμένες προσπάθειες επεξεργασίας. (Kabata-Pendias, 2011; Multani et al, 2016).

#### **4.4 Περιβαλλοντική Επεξεργασία**

Τα σωματίδια και οι τοξικές ουσίες που απελευθερώνονται, όπως τα οξείδια του αντιμονίου, συγκρατούνται κανονικά και υποβάλλονται σε μεταγενέστερη επεξεργασία. Συλλέγονται σε καπναγωγούς, σωλήνες συμπύκνωσης, σακκόφιλτρα και ηλεκτροστατικά φίλτρα (Anderson, 2012). Η αποτέφρωση αποβλήτων είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα όπου τα αστικά απόβλητα μαζί με κάποια νοσοκομειακά απόβλητα καίγονται με το 20% της ποσότητας τους να γίνεται τέφρα πυθμένα και το 2-3% συλλέγεται στα συστήματα ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ως απόβλητα. Το στοιχειακό αντιμόνιο, το οποίο είναι αρκετά πτητικό σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500 °C, μόνο περίπου το μισό αναφέρεται στην τέφρα του πυθμένα, ενώ το άλλο μισό συλλέγεται στα συστήματα ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, το οποίο περιέχει πολλές άλλες τοξικές ουσίες και πρέπει να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία πριν μετακινηθεί σε χώρο υγειονομικής ταφής (Cornelis et al., 2008; Okkenhaug et al., 2013). Δεδομένου ότι το απόβλητο που συλλέγεται στα συστήματα ελέγχου ρύπανσης είναι πολύ αλκαλικό, η επιλογή της επεξεργασίας είναι η εξουδετέρωση του με άλλα όξινα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν σίδηρο για να αποδώσει ένα τελικό pH μεταξύ 8 και 9. Ενώσεις σιδήρου όπως υδροξείδια σιδήρου και οξυδροξείδια σιδήρου καθιζάνουν από το διάλυμα λόγω της εξουδετέρωσης και πολλά μέταλλα είτε προσροφούνται ή συγκαταβάλλονται με αυτές τις ενώσεις. Το ίζημα μεταφέρεται σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ το ουδέτερο διάλυμα, το οποίο εξακολουθεί να περιέχει ιχνοστοιχεία, μεταφέρεται στην επεξεργασία των λυμάτων για την τελική επεξεργασία (Okkenhaug et al., 2013).

Υπάρχουν εκτεταμένες μέθοδοι εξυγίανσης του εδάφους για την αντιμετώπιση των ιδιαίτερα ρυπασμένων εδαφών, όπως η έκπλυση, η σταθεροποίηση του εδάφους

(ακίνητοποίηση ρύπων), η βιοαποικοδόμηση (μικροβιακή αποδόμηση ουσιών), η φυτοαποκατάσταση (απομάκρυνση των μετάλλων με πρόσληψη από το φυτό), η υαλοποίηση (ακίνητοποίηση μέσω τήξης σε στερεό που μοιάζει με γυαλί), η ενθυλάκωση, η εκσκαφή η ανασκαφή γέμισμα), και απομόνωση (τοποθέτηση υποεπιφανειακών φραγμάτων όπως πηλό ή πλαστικά χιτώνια) (Kabata-Pendias, 2011). Μια κοινή μέθοδος φαίνεται να είναι η σταθεροποίηση του εδάφους, δεδομένου ότι η επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί επιτόπου και είναι σχετικά χαμηλού κόστους. Αυτή είναι επίσης η επιλογή αποκατάστασης για την ακίνητοποίηση του αντιμονίου σε πολλές τοποθεσίες όπως τα φυσικά ρυσμένα εδάφη, τα βιομηχανικά εδάφη και οι βοσκότοποι. Πολλά υλικά έχουν δοκιμαστεί τα τελευταία χρόνια, όπως σημειώνεται από τους Álvarez-Ayuso et al. (2013), τα οποία περιλαμβάνουν φωσφορικές και θειούχες προσθήκες, χουμικά, , λάσπη απιονισμού πόσιμου νερού, υδροξείδιο του ασβεστίου, πράσινο λίπασμα αποβλήτων, τσιμέντο Πόρτλαντ, φλοιό ξύλου και φωσφορικά λιπάσματα. Από αυτές, οι σταθεροποιήσεις με βάση το θείο, η ιλύς από σίδηρο με πόσιμο νερό, το υδροξείδιο του ασβεστίου και το τσιμέντο Portland έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά. Ωστόσο, υπάρχει έλλειψη εφαρμογής αποτελεσματικών μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων που προέρχονται από την εξόρυξη. Από εργαστηριακές δοκιμές υπάρχουν πολυάριθμα οξειδία μετάλλων και οξυυδροξείδια όπως το οξυυδροξείδιο του σιδήρου και του μαγγανίου που έχουν δείξει υψηλή εκχύλιση του αντιμονίου από εδάφη, ωστόσο δεν έχει ακόμη καθιερωθεί μεγάλης κλίμακας εκτέλεση (Kabata-Pendias, 2011; Álvarez-Ayuso et al., 2013; Multani et al, 2016).

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **5. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ**

### **5.1 Εισαγωγή**

Στο πειραματικό μέρος εξετάζεται η ανάκτηση του αντιμονίου από συμπυκνώματα γαληνίτη. Σε προηγούμενη διπλωματική εξετάστηκε η εξαγωγή του αντιμονίου από τα συμπυκνώματα Ολυμπιάδας Χαλκιδικής εφαρμόζοντας μεθόδους εκχύλισης με αλκαλικά θειούχα διαλύματα. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε μετά την επιτυχημένη εφαρμογή της από την Sunshine Mine στην πόλη Kellogg, του Αϊντάχο, όπου όμως εφαρμόστηκε επιτυχώς για την κατεργασία αργυρούχων συμπυκνωμάτων του χαλκού που περιέχουν αντιμόνιο, για 60 χρόνια, έως το 2001 και όχι για την κατεργασία συμπυκνωμάτων γαληνίτη στα οποία εστιάζεται η παρούσα εργασία.

Ως επόμενο βήμα, το οποίο είναι και το θέμα αυτής της διπλωματικής, είναι να μελετηθεί η ολοκληρωμένη μέθοδος εξαγωγής αντιμονίου από συμπυκνώματα γαληνίτη αλλά και ανάκτησης του αντιμονίου από το κυοφορούν διάλυμα με μεθόδους καταβύθισης ως ένυδρου αντιμονικού νατρίου. Η καταβύθιση έγινε υπό ελεγχόμενες συνθήκες σε αυτόκλειστο με παροχή αερίου οξυγόνου. Αυτή η μέθοδος έχει βασιστεί σε μια πατέντα του Anderson.

### **5.2 Αλκαλική Θειούχος Εκχύλιση Θειούχων Συμπυκνωμάτων**

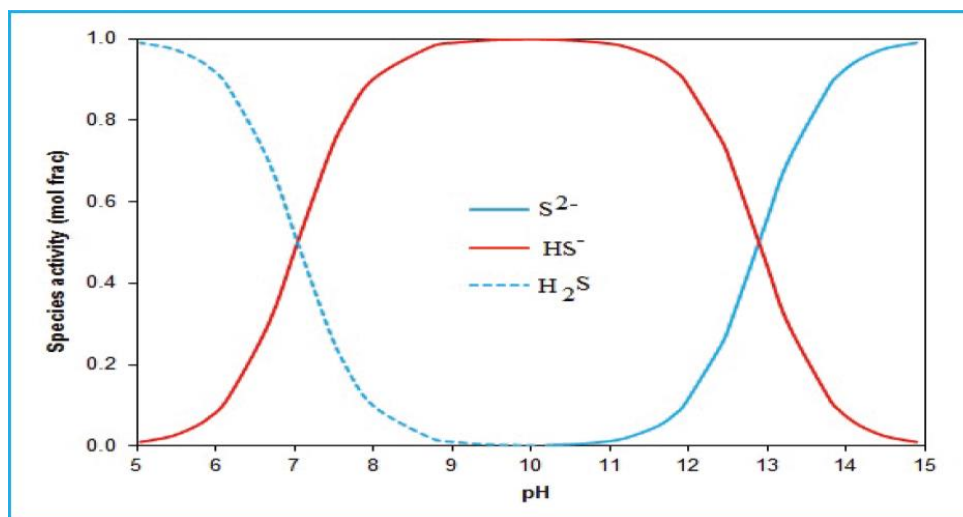
Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης πραγματοποιούνται κάποιες αντιδράσεις, το θειούχο νάτριο διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση (13):



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:

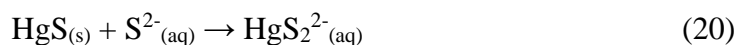
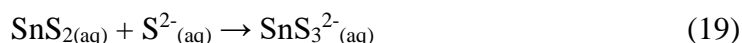
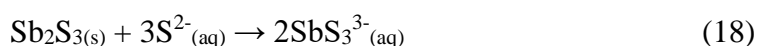
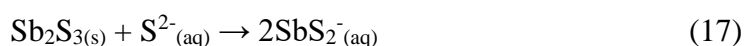
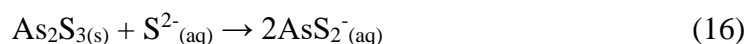


Στην παρακάτω απεικόνιση (Εικόνα 5.1) φαίνεται η αναλογία των μοριακών συγκεντρώσεων  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  και  $\text{H}_2\text{S}$  στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH για συνολική συγκέντρωση θειούχων 1.0 M (Awe, 2013).



Εικόνα 5.1. Διαγραμματική απεικόνιση των μοριακών συγκεντρώσεων  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  και  $H_2S$  στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH (Awe, 2013)

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση ιόντων του θείου αυξάνεται εκθετικά όταν το pH ξεπερνά την τιμή 10. Άρα 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  $H_2S$ , 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 Πίνακα 5.1.

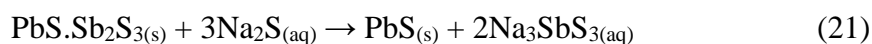
Από τη σύγκριση εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι ενώσεις θειούχων μετάλλων που βρίσκονται στον πίνακα έχουν εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα σε σχέση με τα σουλφίδια αντιμονίου, αρσενικού κασίτερου και υδραργύρου. Κάποιες εκ των οποίων είναι αδιάλυτες στο θειούχο διάλυμα.

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 ( $Na_2S$ )

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  $\text{pH} > 12$ , η αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα, προκειμένου το αποτέλεσμα να είναι επιτυχημένη εξαγωγή αντιμονίου από το συμπύκνωμα γαληνίτη είναι (Awe, 2013):



Πίνακας 5.1: Διαλυτότητες συσχετιζόμενων μεταλλικών θειούχων ενώσεων στο διάλυμα θειούχου νατρίου (Awe, 2013)

Θειούχες ενώσεις μετάλλων	$\text{Log}K_{25^\circ\text{C}}$
$\text{As}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	2.00
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O} (2\text{Sb}_2\text{S}_2^-)$	0.90
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O} (2\text{SbS}_3^-)$	12.61
$\text{SnS}_2\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	5.04
$\text{HgS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	0.58
$\text{PbS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	-3.39
$\text{ZnS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	-3.37
$\text{CdS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	-3.96
$\text{FeS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	-2.56
$\text{Ca}_2\text{S-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	-3.66
$\text{MoS}_2\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	-1.89
$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$	-2.85

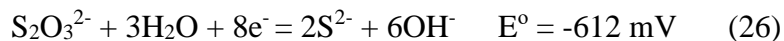
### 5.3 Ηλεκτρόλυση Αντιμονίου από Διάλυμα Σουλφιδίου

#### 5.3.1 Κάθοδος

Συνήθως, τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα συμπλόκου αντιμονίου στο διάλυμα έκπλυσης είναι ιόντα  $\text{SbS}_4^{3-}$  και  $\text{SbS}_3^{3-}$ . Αυτά τα ιόντα του αντιμονίου μεταναστεύουν στην κάθοδο, ανάγονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (22) και (23) και το παραγόμενο μεταλλικό αντιμόνιο αποτίθεται στην κάθοδο. Κατά την εναπόθεση αντιμονίου σε ηλεκτρολυτικό κελί που δεν έχει διάφραγμα, τα ιόντα  $\text{SbS}_4^{3-}$  μπορεί να είναι ουσιαστικά παρόντα στον ηλεκτρολύτη λόγω οξειδωσης ιόντων  $\text{SbS}_3^{3-}$  από τα ιόντα θείου στο διάλυμα. Συνεπώς, η απόδοση της διαδικασίας είναι συνήθως πολύ χαμηλή.



Όλες οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδωμένων θειούχων ειδών στην κάθοδο όπως δίνονται στις εξισώσεις (24), (25), (26) καταναλώνουν ενέργεια και συνεπώς μειώνουν την απόδοση ρεύματος.



Το δυναμικό διάσπασης νερού προς παραγωγή υδρογόνου είναι πιο αρνητικό από το δυναμικό εναπόθεσης του αντιμονίου. Ωστόσο, η παραγωγή υδρογόνου θα συμβεί στην κάθοδο αν η συγκέντρωση του αντιμονίου είναι πολύ χαμηλή στο διάλυμα. Αναφέρεται ότι στην πράξη αυτή η αντίδραση συμβαίνει όταν η συγκέντρωση του αντιμονίου είναι μικρότερη από 20 g/L. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του αντιμονίου, τα σύμπλοκα ιόντα του αντιμονίου θα έχουν πολύ μικρή συγκέντρωση και το δυναμικό εναπόθεσης του αντιμονίου θα μετατοπιστεί προς αρνητικότερες τιμές, οπότε θα προκληθεί έκλυση υδρογόνου στην κάθοδο (αντίδραση 27) που θα επηρεάσει αρνητικά την απόδοση ρεύματος. Το υδρογόνο της καθόδου μπορεί να αντιδράσει με το αντιμόνιο της καθόδου για να σχηματίσει τοξικό αέριο υδριδίου του αντιμονίου (αντίδραση 28). Επομένως, αυτή η διαδικασία πρέπει να παρακολουθείται και να ελέγχεται. (Samuel A Awe, 2013)



### 5.3.2 Άνοδος

Οι αντιδράσεις 29 και 30 είναι οι κύριες αντιδράσεις ανόδου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του αλκαλικού διαλύματος σουλφιδίου. Σε υψηλότερη συγκέντρωση υδροξειδίου, θα λάβει χώρα κατά προτίμηση η αντίδραση 29 στην άνοδο που οδηγεί στην έκλυση οξυγόνου, αλλά σε χαμηλότερη συγκέντρωση ιόντων OH, θα επικρατήσει η αντίδραση 30. Αν κυριαρχεί η αντίδραση 30, το στοιχειακό θείο που σχηματίζεται θα αντιδράσει περαιτέρω με το  $S^{2-}$  σύμφωνα με την αντίδραση 31 για την παραγωγή πολυσουλφιδίου στο διάλυμα. Το σχηματιζόμενο πολυσουλφίδιο θα οξειδωθεί περαιτέρω από το οξυγόνο που εκλύεται στην άνοδο και θα παραχθεί  $S_2O_3^{2-}$  στον ηλεκτρολύτη σύμφωνα με την αντίδραση 32. (Awe, 2013)



## 5.4 Καταβύθιση Αντιμονίου

Μετά την εκχύλιση, το διάλυμα διηθείται ώστε να προκύψει αδιάλυτο στερεό υπόλειμμα και ένα διαυγές υγρό εκχύλισης, γνωστό ως κυοφορούν διάλυμα. Το αδιάλυτο στερεό υπόλειμμα περιέχει στερεά τα οποία είτε δεν έχουν αντιδράσει ή έχουν παραχθεί

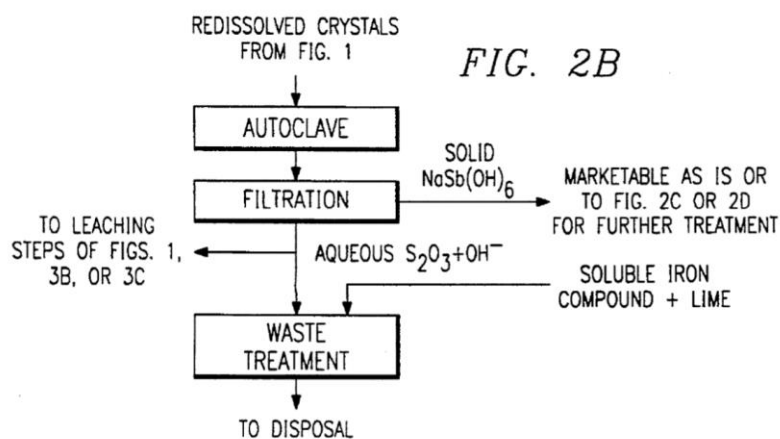


δευτερογενώς κατά το στάδιο της εκχύλισης. Αυτό καθιστά τα στερεά πιο σταθερά και πιο εύκολα επεξεργασμένα με καθιερωμένες μεταλλουργικές τεχνικές όπως η επίπλευση και η τήξη (Anderson, 1992).

Όπως έχει αναφερθεί στην προηγούμενη παράγραφο, μια μέθοδος για την ανάκτηση του αντιμονίου από το κυοφορούν διάλυμα είναι η ηλεκτρόλυση του διαλύματος και η συλλογή του αντιμονίου ως μεταλλικού στην κάθοδο. Εναλλακτικά, εξετάστηκαν και διάφορες μέθοδοι καταβύθισης του αντιμονίου με την μορφή των αντιμονιακών αλάτων.

Οι ενώσεις του αντιμονίου μπορεί να κρυσταλλώνονται από το διαυγές, κυοφορούν υγρό, με έλεγχο του σημείου κορεσμού τους στο υδατικό διάλυμα. Αυτό μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως με την ψύξη, την εξάτμιση ή τα χημικά μέσα. Η κρυστάλλωση επιτυγχάνεται κατά προτίμηση με ψύξη του διαλύματος για να καθιζάνει τις επιθυμητές κρυσταλλικές ενώσεις του αντιμονίου.

Μια ολοκληρωμένη μέθοδος παρασκευής ένυδρου αντιμονικού νατρίου από κυοφορούντα διαλύματα αλκαλικής θειούχου εκχύλισης συμπυκνωμάτων που περιέχουν αντιμόνιο περιγράφηκε σε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (Anderson, USA Patent No 5290338). Η μέθοδος αυτή περιλάμβανε δύο κύρια στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο έγινε η κρυστάλλωση του περιεχομένου στο κυοφορούν διάλυμα αντιμονίου με τη μορφή του θειοαντιμονικού νατρίου και κατά το δεύτερο στάδιο έγινε αρχικά επαναδιαλυτοποίηση του με NaOH και στη συνέχεια κατεργασία του διαλύματος σε αυτόκλειστο με διοχέτευση οξυγόνου (Εικόνα 5.2). Η αντίδραση οξείδωσης διήρκεσε 3,5 ώρες και το παραγόμενο στερεό υδροξυ - αντιμονικό νάτριο μετά από διήθηση και ξήρανση στους 85 °C αποτέλεσε το τελικό προϊόν αντιμονίου.

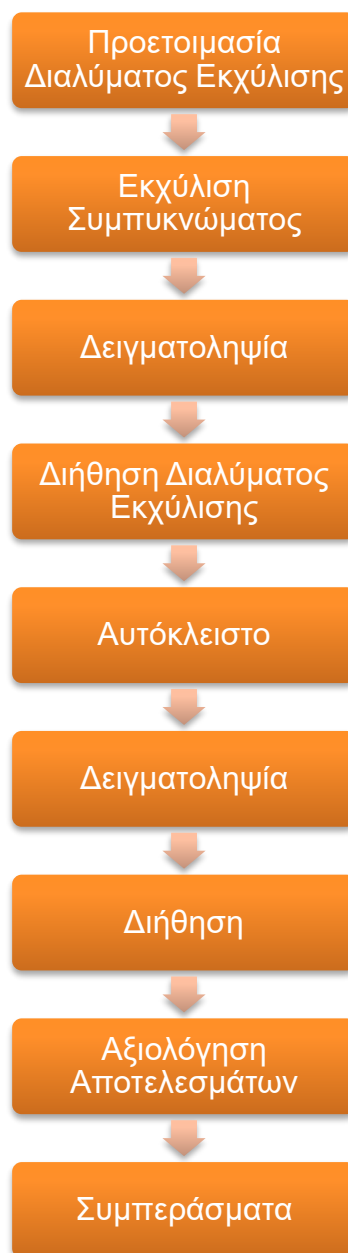


Εικόνα 5.2. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας εξαγωγής αντιμονίου σε αυτόκλειστο (Anderson et al., 1994)

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 6.1 Γενικά

Στη παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακά πειράματα εκχύλισης και καταβύθισης σε δείγμα συμπυκνώματος γαληνίτη από το μεταλλείο της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής που περιέχει υψηλό ποσοστό αντιμονίου. Οι συνθήκες επιλέχθηκαν από την βιβλιογραφία και συγκεκριμένα από την υδρομεταλλουργική διαδικασία που εξετάστηκε και εφαρμόστηκε στο μεταλλείο Sunshine Mine (Anderson, 1994). Παρακάτω παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν και ένα διάγραμμα ροής (Εικόνα 6.1):



Εικόνα 6.1. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

Στα κύρια βήματα περιλαμβάνονται:

1. Επαναληπτικές δοκιμές εκχύλισης σε αλκαλικό περιβάλλον με χρήση πυκνού διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}$  για 8 ώρες. Σε αυτό το στάδιο παραλήφθηκαν δείγματα για διαφορετικούς χρόνους για να εξεταστεί η απόδοση της εκχύλισης.
2. Δοκιμές καταβύθισης αντιμονίου σε αυτόκλειστο με 3 διαφορετικά διαλύματα εκχυλίσεως τα οποία προετοιμάστηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης και διαφορετικούς χρόνους γήρανσης του διαλύματος. Πραγματοποιήθηκε, επίσης, δειγματοληψία σε διάφορους χρόνους.
3. Ανάλυση δειγμάτων κυοφορούντος διαλύματος κατά την εκχύλιση καθώς επίσης και δειγμάτων κατά την καταβύθιση σε αυτόκλειστο, ανάλυση των αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων.

## **6.2 Συμπύκνωμα Γαληνίτη Ολυμπιάδας**

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή είναι συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας που έχει υγρασία 8,08 % κ.β. σε ξηρή βάση. Είναι ένα λεπτομερές υλικό με  $d_{90} = 190\mu\text{m}$ ,  $d_{10} = 2\mu\text{m}$  και  $d_{50} = 41.9\mu\text{m}$  και 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,  $\text{PbS}$ ), ο μπουλανζεριτίης (Boulangierite,  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ ), ο σφαλερίτης (sphalerite,  $\text{ZnS}$ ), ο τζειμσονίτης (Jamesonite,  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ) και ο χαλαζίας (quartz,  $\text{SiO}_2$ ). Επίσης, από το SEM ταυτοποιήθηκαν οι εξής φάσεις: ο αρσενοπυρίτης ( $\text{FeAsS}$ ), ο σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ), ο βουρνονίτης (burnonite,  $\text{CuPbSbS}_3$ ) (Μεγαλούδη, 2021). Επιπλέον έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές η παρουσία γεοργιαδεσίτη (georgiadesite,  $\text{Pb}_4(\text{AsO}_3)\text{Cl}_4(\text{OH})$ ), σελιγμανίτη (seligmannite,  $\text{PbCuAsS}_3$ ), και διαφορίτη (diaphorite  $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ ) (Tzamos et al, 2019).

## **6.3 Δοκιμές Εκχύλισης**

Οι δοκιμές της εκχύλισης έγιναν εκτενώς σε προηγούμενη διπλωματική εργασία (Μεγαλούδη, 2021) στην οποία εξετάστηκαν όλες οι παράμετροι και οι συνθήκες εκχύλισης ώστε να καταλήξουν στις ιδανικές για την απόδοση της εκχύλισης. Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν 2 δοκιμές εκχύλισης οι οποίες διήρκησαν 8 ώρες ώστε να επιβεβαιώσουμε τον βέλτιστο χρόνο απομάκρυνσης του αντιμονίου. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν 2 εκχυλίσεις, με διαφορετικές συνθήκες, για να χρησιμοποιηθούν στην διαδικασία της καταβύθισης στο αυτόκλειστο που είναι και το πειραματικό κομμάτι που εξετάζει αυτή η διπλωματική.

### **6.3.1 Συνθήκες Εκχύλισης**

Για την απομάκρυνση του αντιμονίου από το συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας επιλέχθηκε η εκχύλιση σε αλκαλικό περιβάλλον με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{S}$ . Το αντιμόνιο

εκχυλίζεται και απομακρύνεται στην υδατική φάση, ενώ ο γαληνίτης και τα άλλα θειούχα ορυκτά δεν διαλυτοποιούνται. Το αρσενικό διαλυτοποιείται ανάλογα με την ορυκτή φάση στην οποία εμπεριέχεται στο συμπύκνωμα.

Τα δύο πρώτα οχτάωρα πειράματα εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 98 °C. Το διάλυμα εκχύλισης περιλάμβανε 150 g/L Na<sub>2</sub>S και 50 g/L NaOH και προστέθηκε 0,1 kg/L συμπυκνώματος.

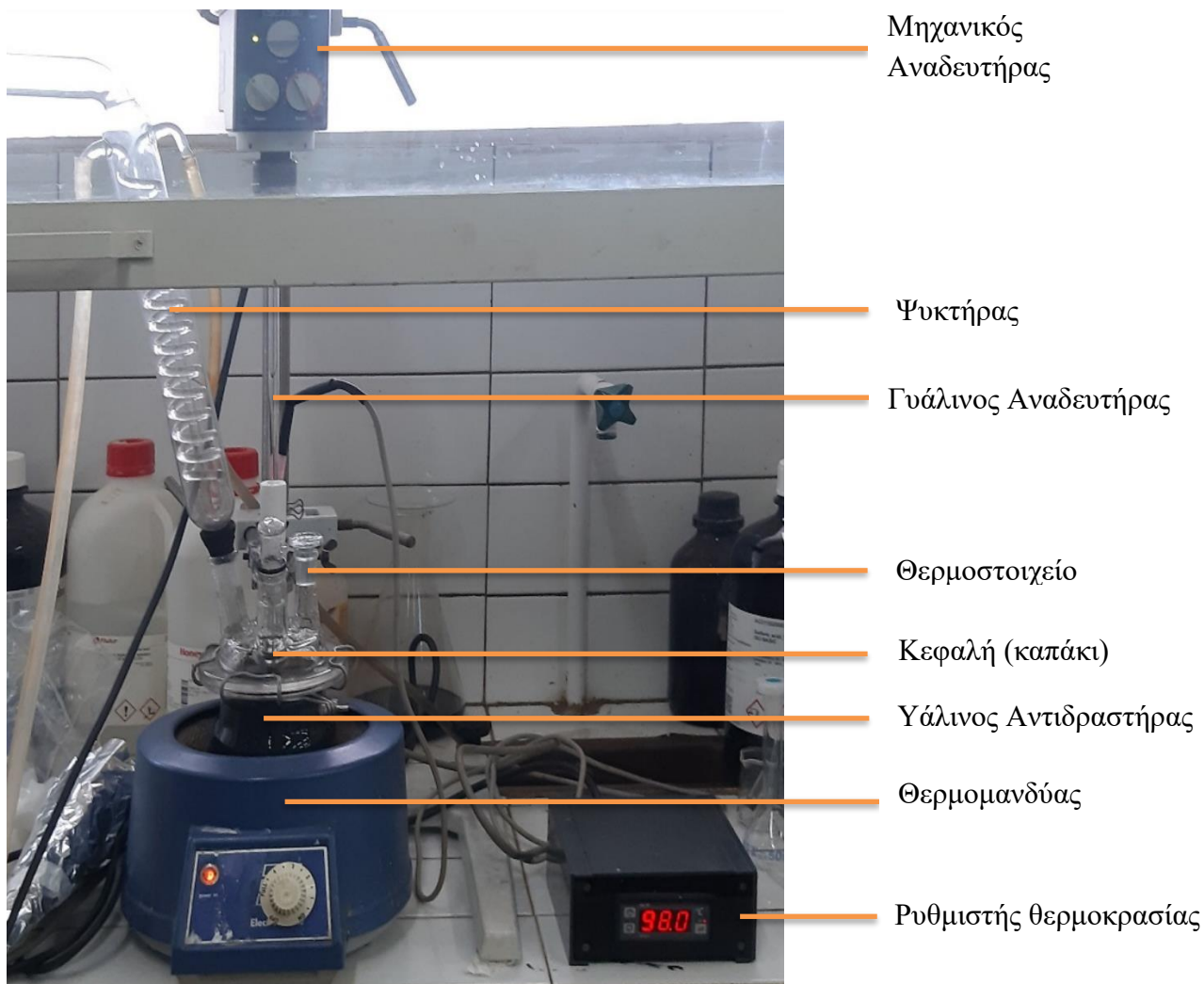
Τα επόμενα δύο πειράματα εκχύλισης, στα οποία έγινε αλλαγή στις συνθήκες εκχύλισης, έγιναν στους 104 °C. Το διάλυμα εκχύλισης περιλάμβανε 150g/L Na<sub>2</sub>S και 30g/L NaOH και προστέθηκε 0,02 kg/L συμπυκνώματος.

### **6.3.2 Συσκευή Εκχύλισης**

Για τις δοκιμές εκχύλισης, χρησιμοποιήθηκε γυάλινος θερμαινόμενος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 500 ml (Εικόνα 6.2) με ανεξάρτητη κεφαλή 4 οπών 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 H<sub>2</sub>S που μπορεί να παραχθεί όταν οι τιμές pH του διαλύματος εκχύλισης μειωθούν.



Εικόνα 6.2. Συσκευή Εκχύλισης

### 6.3.3 Πειραματική Διαδικασία

Για τις δοκιμές της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε συμπύκνωμα γαληνίτη και για το διάλυμα της εκχύλισης στερεό NaOH (Sodium Hydroxide, Καθαρότητα >98%, Εταιρεία Acros Organic) και Na<sub>2</sub>S με τη μορφή του ένυδρου θεικού άλατός του (Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, Sodium Sulphide nonahydrate, Καθαρότητα >98%, Εταιρεία Acros Organic). Για την επίτευξη της σωστής σύστασης του διαλύματος εκχύλισης, όλες οι ποσότητες ζυγίστηκαν ξεκινώντας από τα αντιδραστήρια τα οποία διαλύθηκαν αρχικά σε απιονισμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως συνολικού όγκου 500ml. Η ανάδευση έγινε μηχανικά με μαγνήτη, ενώ το διάλυμα θερμαινόταν ταυτόχρονα έως ότου τα στερεά διαλύθηκαν τελείως (Εικόνα 6.3). Έπειτα το διάλυμα μεταφέρθηκε στο σφαιρικό υάλινο αντιδραστήρα, τέθηκε σε λειτουργία το θερμοστοιχείο, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στην επιθυμητή και λίγο πριν φτάσει σε αυτήν προστίθεται το ζυγισμένο δείγμα συμπυκνώματος γαληνίτη. Το δείγμα του υλικού προστίθεται πριν φτάσει το διάλυμα στην επιθυμητή θερμοκρασία διότι η αντίδραση της εκχύλισης είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα να ανεβάζει απότομα τη

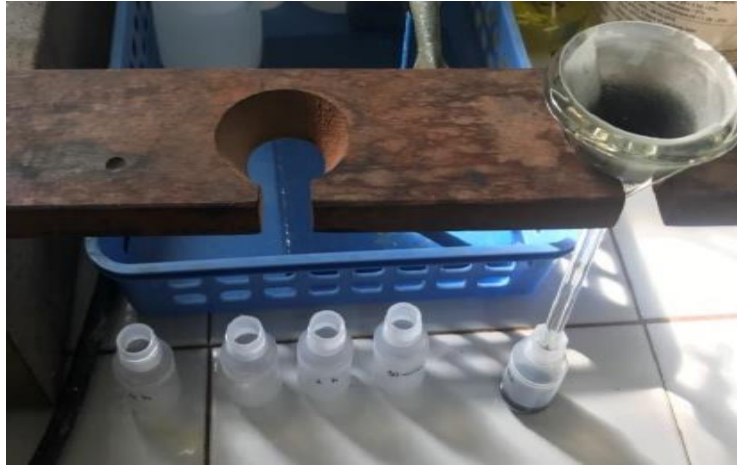
θερμοκρασίας ξεπερνώντας την επιθυμητή. Μετά από λίγα λεπτά πέφτει στην επιθυμητή ( $T = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τις 2 πρώτες δοκιμές και  $T = 104\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τις δοκιμές του αυτοκλείστου).



*Εικόνα 6.3. Προετοιμασία του διαλύματος εκχύλισης (μαγνητική ανάδευση με ταυτόχρονη θέρμανση)*

Την ώρα που προστίθεται το υλικό και φτάνει η θερμοκρασία στην επιθυμητή είναι η ώρα έναρξης του πειράματος. Από εκείνη την στιγμή λαμβάνονται 5ml δείγματος πολφού με χρήση σιφωνίου και πλαστικής σφαίρας αναρρόφησης (πουάρ) στα 15min, 30min, 1h, 2h, 4h και 8h. Οι εκχυλίσεις που χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά για να τροφοδοτήσουν το στάδιο καταβύθισης σε αυτόκλειστο διήρκησαν 4 ώρες και δείγμα πάρθηκε μόνο από το τελικό προϊόν.

Το δείγμα διηθήθηκε επί τόπου με διηθητικό χαρτί (μπλε ηθμός) διαμέτρου 110 mm και πορώδους  $2 - 4\text{ }\mu\text{m}$  (Εικόνα 6.4). Το κάθε δείγμα αραιώθηκε με απιονισμένο νερό στα 1:10, 1:100 και 1:1000 (Εικόνα 6.5). Το αντιμόνιο μετρήθηκε στην αραιώση 1:1000.



*Εικόνα 6.4. Διήθηση δειγμάτων*



*Εικόνα 6.5. Αραιώσεις δειγμάτων στα 1:10, 1:100 και 1:1000*

Μετά το πέρας του χρόνου της εκχύλισης το κυοφορούν διάλυμα διηθήθηκε υπό κενό, με φιάλη διήθησης, χωρητικότητας ενός λίτρου και διηθητικό χαρτί διαμέτρου 120 mm και πορώδους 2-4  $\mu\text{m}$ , όπου πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός στερεών υγρών (Εικόνα 6.6). Στο διάλυμα της εκχύλισης παρατηρήθηκε πως δεν πραγματοποιούνταν καλός διαχωρισμός, δεν γινόταν καλή διήθηση αμέσως μετά την εκχύλιση, ενώ μετά από 24h διήθηση γινόταν κανονικά.





*Εικόνα 6.6. Διήθηση του κυοφορούντος διαλύματος μετά από το πέρας της εκχύλισης*

Οι πειραματικές συνθήκες εκχύλισης συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.

*Πίνακας 6.1. Συνθήκες εκχύλισης*

ΑΑ δοκιμής	Συγκ. Na <sub>2</sub> S (g/L)	Συγκ. NaOH (g/L)	Λόγος στερεών / υγρ (kg/L)	Θερμ. (°C)	Χρόνος (min)	Γήρανση	Σχόλια
1	150	50	0,1	98	8		
2	150	50	0,1	98	8	4 μήνες	Επαναληπτική
3	150	30	0,02	104	4	24 ώρες	
4	150	30	0,02	104	4	0 ώρες	

## **6.4 Δοκιμές Καταβύθισης σε Αυτόκλειστο**

Οι δοκιμές καταβύθισης σε αυτόκλειστο είναι το βασικό κομμάτι που εξετάζει αυτή η διπλωματική εργασία. Σκοπός ήταν να ελεγχθεί το αν στις συνθήκες που είχαν επιλεγεί μπορεί να καταβυθιστεί το αντιμόνιο από το διάλυμα της εκχύλισης.

### **6.4.1 Πειραματική διαδικασία καταβύθισης**

Η ανάκτηση του αντιμονίου με μεθόδους καταβύθισης είναι το επόμενο βήμα από την εκχύλιση η οποία είναι επιτυχής και τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός στερεών / υγρών. Για την ανάκτηση αντιμονίου, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, η πιο γνωστή και εφαρμοσμένη μέθοδος είναι της ηλεκτρόλυσης. Όμως, σε αυτήν τη διπλωματική εργασία, επιλέχθηκε να εξετασθεί η μέθοδος ανάκτησης του αντιμονίου με την μορφή των αντιμονιακών του αλάτων, με καταβύθιση τους από το κυοφορούν διάλυμα.

Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο χωρητικότητας 500ml με ταυτόχρονη παροχή καθαρού οξυγόνου. Το οξυγόνο αναμένεται να ενωθεί με τις θειούχες και



θειοαντιμονιακές ενώσεις και να παραχθεί έτσι στερεό υδροξοαντιμονιακό νάτριο. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε ήταν οι 150°C και η κάθε πειραματική δοκιμή διήρκησε 4 ώρες. Το διάλυμα στο αυτόκλειστο προερχόταν από τις εκχύλισεις χωρίς να προστεθεί κάποιο παραπάνω υλικό ή αντιδραστήριο. Στη βιβλιογραφία αναφερόταν ένα βήμα παραπάνω μετά την εκχύλιση, η κρυστάλλωση του διαλύματος με μείωση της θερμοκρασίας η οποία παραλήφθηκε.

Στο αυτόκλειστο πραγματοποιήθηκαν 3 δοκιμές. Η πρώτη δοκιμή έγινε με διάλυμα εκχύλισης που έγινε από 4 μήνες (γήρανση 4 μηνών) για 8 ώρες αντίδρασης, η δεύτερη δοκιμή με διάλυμα εκχύλισης που πραγματοποιήθηκε την προηγούμενη μέρα (γήρανση 24 ωρών) και η τρίτη δοκιμή με διάλυμα εκχύλισης αμέσως μετά την παραγωγή του. Οι συνθήκες εκχύλισης έχουν ήδη αναφερθεί στον Πίνακα 6.1, όπου δίδονται ταυτόχρονα και οι χρόνοι γήρανσης

Για μελέτη της κινητικής της καταβύθισης λήφθηκαν δείγματα από το ειδικό σωλήνα δειγματοληψίας του αυτοκλείστου σε χρόνους 30min, 1h, 2h, 3h και 4h.

#### **6.4.2 Αυτόκλειστο**

Για την δοκιμή καταβύθισης χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο χωρητικότητας 500ml εφοδιασμένο με μανόμετρο για τη μέτρηση της εσωτερικής πίεσης, θερμοστοιχείο και ρυθμιστή θερμοκρασίας με θερμομανδύα για θέρμανση και σωλήνα παροχής νερού για ψύξη. Η ανάδευση του περιεχομένου πολφού γίνεται με μηχανικό αναδευτήρα με διάταξη ρύθμισης των στροφών. Επίσης, διέθετε και σύστημα εισαγωγής αερίου οξυγόνου και προσαρμόστηκε ειδική διάταξη για την εξαγωγή δείγματος σε καθορισμένο χρόνο (Εικόνα 6.7).



*Εικόνα 6.7. Πειραματική διάταξη αυτοκλείστου*

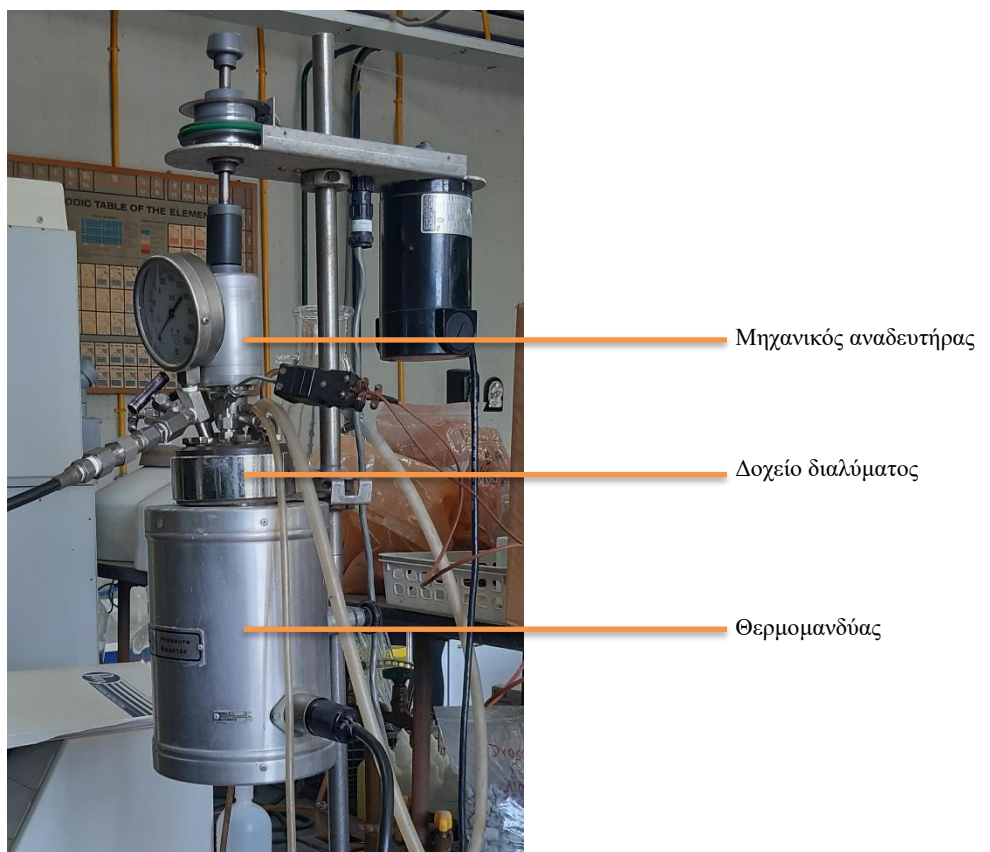
Στην Εικόνα 6.7 εμφανίζονται:

- α) Το αυτόκλειστο για το οποίο περιγράφονται αναλυτικά τα επιμέρους εξαρτήματα στις Εικόνες 6.8 και 6.9 που ακολουθούν.

β) Η φιάλη οξυγόνου εφοδιασμένη με μανόμετρο για μέτρηση της πίεσης του περιεχομένου αερίου, η οποία συνδέεται στο αυτόκλειστο με σωλήνα και η παροχή του αερίου ρυθμιζόταν με ειδική βαλβίδα.



*Εικόνα 6.8. Συσκευή αυτόκλειστου*



*Εικόνα 6.9. Αυτόκλειστο*

### **6.4.3 Πειραματική διαδικασία**

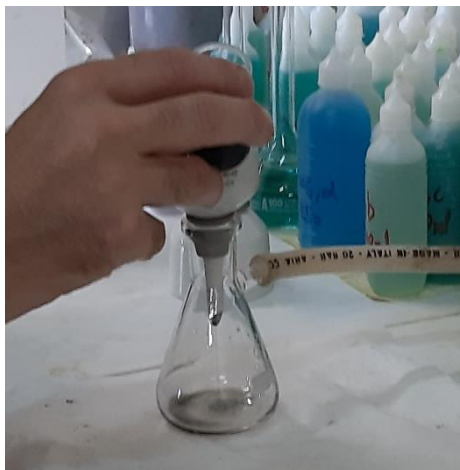
Για τις δοκιμές στο αυτόκλειστο χρησιμοποιήθηκαν τα διαλύματα της εκχύλισης χωρίς να προστεθεί επιπλέον κάποιο αντιδραστήριο ή υλικό. Το διάλυμα της εκχύλισης περνούσε πρώτα από διήθηση υπό κενό και στη συνέχεια εισαγόταν στο αυτόκλειστο (Εικόνα 6.10).



*Εικόνα 6.10. Διάλυμα εκχύλισης πριν εισαχθεί στο αυτόκλειστο*

Αρχικά, θερμαίνεται το διάλυμά μέχρι τους 95°C. Μετά την επίτευξη της θερμοκρασίας, ανοίγεται η βαλβίδα παροχής οξυγόνου για 5 λεπτά ώστε να καθαριστεί ο χώρος του αυτοκλείστου και το διάλυμα από άλλα αέρια. Μετά, συνεχίζεται η θέρμανση του διαλύματος μέχρι τους 150°C και ανοίγεται η παροχή του αερίου διοχετεύοντας στο σύστημα οξυγόνο με πίεση 100 psi. Ο χρόνος μηδέν του πειράματος είναι η χρονική στιγμή που το σύστημά φτάνει στους 150°C. Το σύστημα ρυθμιζόταν για να έχει μια σταθερή παροχή αερίου γιατί στο σύστημά καταναλώνονταν αέριο.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος λαμβάνονταν δείγματα σε χρόνο 30min, 1h, 2h και 4h. Τα δείγματα διηθούνταν υπό κενό με φίλτρα 0,45 μm (Εικόνα 6.11). Στο κάθε δείγματα γινόταν αραιώση 1:10, 1:100 και 1:1000. Το αντιμόνιο μετριοταν στην αραιώση 1:1000.



Εικόνα 6.11. Διήθηση διαλύματος αυτοκλείστου

Έγιναν 3 δοκιμές στο αυτόκλειστο με διάλυμα εκχύλισης διαφορετικών συνθηκών που περιγράφονται στον Πίνακα 6.1. Το πρώτο ήταν διάλυμα εκχύλισης 8h το οποίο είχε πραγματοποιηθεί πριν 4 μήνες από την δοκιμή του αυτοκλείστου. Αυτή η δοκιμή έγινε για έλεγχο της διαδικασίας καταβύθισης με αυτόκλειστο διότι πραγματοποιούνται πρώτη φορά. Η δεύτερη δοκιμή έγινε με διάλυμα εκχύλισης το οποίο είχε πραγματοποιηθεί πριν 24h από την δοκιμή του αυτοκλείστου. Και η τρίτη και τελευταία δοκιμή έγινε με διάλυμα εκχύλισης το οποίο όταν παράχθηκε διοχετεύτηκε κατευθείαν για επεξεργασία στο αυτόκλειστο.

Μετά το πέρας της διαδικασίας (μετά από 4h) το διάλυμα που προέκυψε συλλέχθηκε και διηθήθηκε υπό κενό με φίλτρο 0,45  $\mu\text{m}$ .

#### 6.4.4 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι παράμετροι που τελικά επιλέχθηκαν για την πειραματική διαδικασία αυτής της διπλωματικής εργασίας σε σύγκριση με τις παραμέτρους που δίδονται στην βιβλιογραφία και κυρίως στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας Anderson et al (1994), για όμοια αλλά όχι τα ίδια συστήματα παρατίθεται στον παρακάτω Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Παράμετροι εργαστηριακών δοκιμών καταβύθισης σε αυτόκλειστο

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	Επιλεγείσες τιμές			Προτεινόμενες τιμές (Anderson et al, 1994)
	Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	
Περιεκτικότητα σε Sb (g/L)	9,73	1,16	1,65	1 – 100
pH	14			12,5 – 13,5
Θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{C}$ )	150			90 – 150
Πίεση οξυγόνου (psig)	100			1 – 125
Χρόνος δοκιμής (hours)	4			0,5 – 10

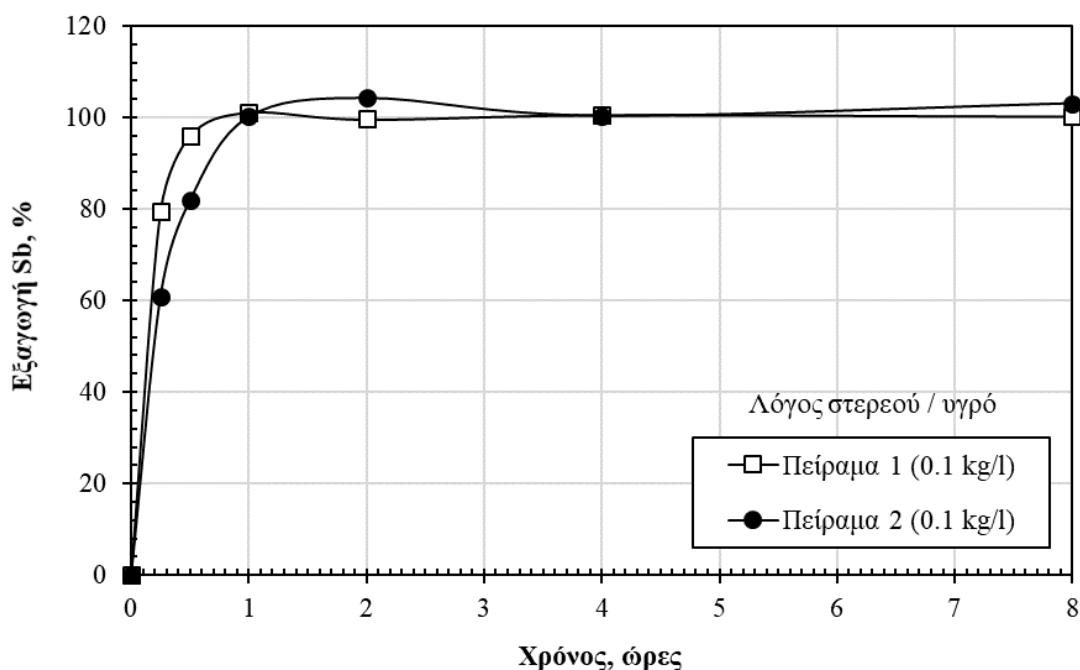


## 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

### 7.1 Αποτελέσματα Εκχύλισης

#### 7.1.1 Εκχύλιση σε μεγάλη πυκνότητα πολφού

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του αντιμονίου στο διάλυμα εκχύλισης σε συνάρτηση με το χρόνο, για σχετικά μεγάλη πυκνότητα πολφού 0.1 kg/L σε θερμοκρασία 98°C που έγιναν εις διπλούν (Πείραμα 1 και 2) δίδονται στο Σχήμα 7.1 και στον Πίνακα 7.1 που ακολουθούν.



Σχήμα 7.1. Μεταβολή % εξαγωγής Sb από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας σε συνάρτηση με το χρόνο

Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εκχύλισης σε μεγάλη πυκνότητα πολφού

Συνθήκες			Πείραμα 1		Πείραμα 2	
			Συγκ. Sb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)
T (°C)	98	0	0	0	0	
Συγκ. Na <sub>2</sub> S (g/L)	150	0,25	7,87	79,41	6,04	60,95
C NaOH (g/L)	50	0,5	9,63	96,01	8,21	81,85
S/L (kg/L)	0,1	1	10,27	101,15	10,17	100,16
		2	10,24	99,61	10,72	104,28
m γαληνίτη (g)	50	4	10,47	100,58	10,45	100,39
V διαλ. (mL)	500	8	10,57	100,26	10,87	103,11

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα αυτά η εκχύλιση του αντιμονίου φτάνει το 100 % σε μια ώρα και μετά σταθεροποιείται σε αυτές τις τιμές. Οι μικρές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται αποδίδονται σε πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων που έχουν γίνει. Σε μικρότερους χρόνους η εξαγωγή του αντιμονίου είναι ανοδική και κυμαίνεται είναι από 60-96%. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης είναι επαναλήψιμα καθώς οι καμπύλες εξαγωγής των πειραμάτων 1 και 2 σχεδόν συμπίπτουν.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του τελικού κυοφορούντος διαλύματος μετά από γήρανση 4 μηνών δίδεται στον Πίνακα 7.2

Πίνακας 7.2. Χημική ανάλυση κυοφορούν διαλύματος μετά από γήρανση 4 μηνών

Συγκέντρωση Sb (g/l)	Εξαγωγή Sb (%)	Συγκέντρωση As (g/l)
9,73	92,3	0,0656

Όπως παρατηρείται στον πίνακα αυτό, υπάρχει μια σχετική μείωση της συγκέντρωσης του Sb στο κυοφορούν διάλυμα η οποία αποδόθηκε στην καταβύθιση αντιμονίου πιθανόν με τη μορφή του θειοαντιμονιούχο νατρίου, λόγω μείωσης της θερμοκρασίας που επηρεάζει το βαθμό κορεσμού του.

### 7.1.2 Εκχύλιση σε μικρή πυκνότητα πολφού

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του αντιμονίου στο διάλυμα εκχύλισης για μικρή πυκνότητα πολφού 0.02 kg/L, σε θερμοκρασία 104°C και για χρόνο αντίδρασης 4 h που έγιναν εις διπλούν (Πείραμα 3 και 4) δίδονται στον Πίνακα 7.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης σε μικρή πυκνότητα πολφού

Συνθήκες			Πείραμα 3		Πείραμα 4	
			Συγκ. Sb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Εξαγ. Sb (%)
T (°C)	104	4	1,82	91,83	1,98	100
Συγκ. Na <sub>2</sub> S (g/L)	150	0,25	Μετά από 24 h			
C NaOH (g/L)	30	0,5				
S/L (kg/L)	0,02	1	1,82	91,83		
		2				
m γαληνίτη (g)	10	4				
V διαλ. (mL)	500	8				

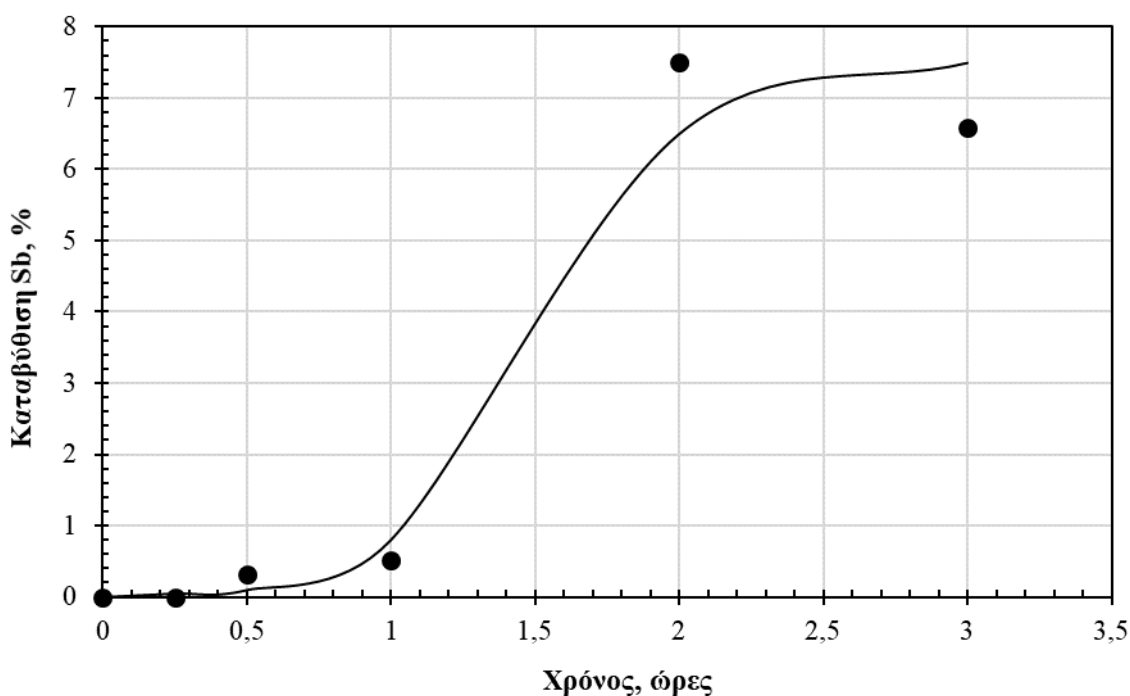
Όπως φαίνεται από τα στοιχεία του Πίνακα 7.3 η εξαγωγή του Sb κατά την εκχύλιση για 4 h σε μικρή πυκνότητα πολφού ήταν περίπου 92% στο Πείραμα 3 και 100% στο πείραμα 4. Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του As ήταν χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης του με τις πειραματικές μεθόδους ανάλυσης που εφαρμόστηκαν.

Η συγκέντρωση του Sb στο πείραμα 3 μετρήθηκε αμέσως μετά την εκχύλιση καθώς επίσης και μετά από 24 ώρες και τα αποτελέσματα δεν έδειξαν καμιά αλλαγή.

## 7.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Καταβύθισης

### 7.2.1 Καταβύθιση από πυκνό κνοφορούν διάλυμα

Τα αποτελέσματα των δοκιμών καταβύθισης του αντιμονίου από το κνοφορούν διάλυμα σχετικά υψηλής αρχικής συγκέντρωσης αντιμονίου (περίπου 10 g/L), το οποίο προέκυψε από την αλκαλική θειούχο εκχύλιση συμπυκνωμάτων γαληνίτη Ολυμπιάδας και μετά τη γήρανση του για 4 μήνες, εκφρασμένα ως τιμή συγκέντρωσής του στο διάλυμα και ως ποσοστό εξαγωγής του από την υδατική φάση σε συνάρτηση με τον χρόνο δίδονται στο Σχήμα 7.2 και στον Πίνακα 7.4.



Σχήμα 7.2. Μεταβολή του ποσοστού καταβύθισης Sb από πυκνά κνοφορούντα διαλύματα Πειράματος 2 σε συνάρτηση με το χρόνο

Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών καταβύθισης αντιμονίου από πυκνό κνοφορούν διάλυμα (κνοφορούν διάλυμα Πειράματος 2)

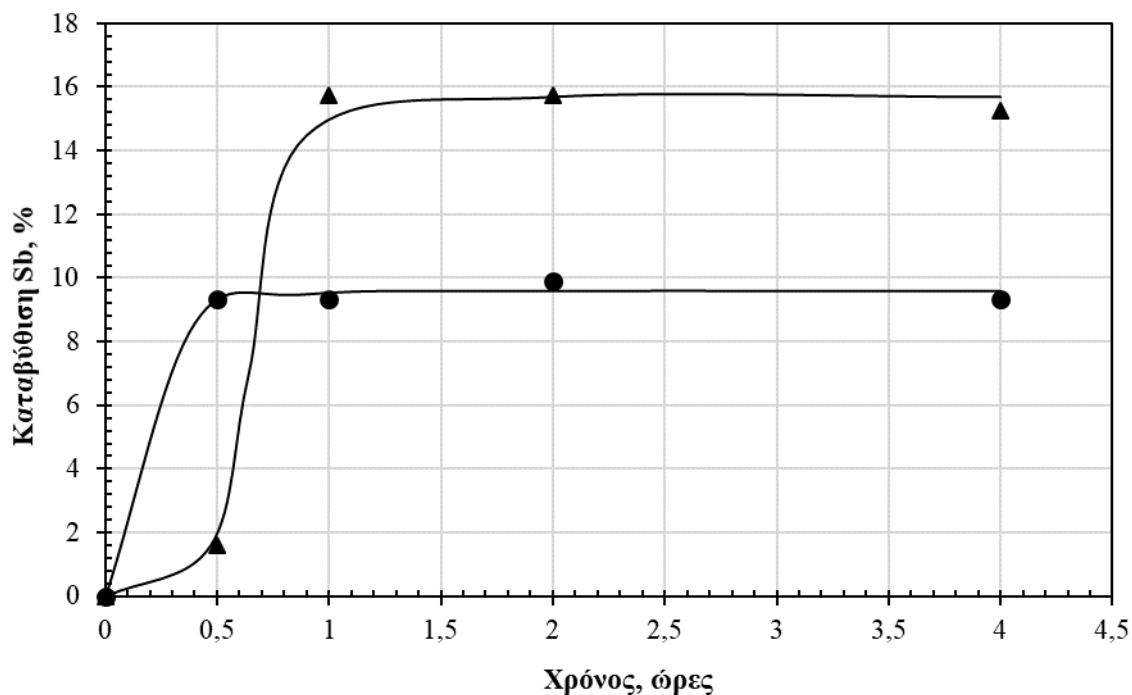
Συνθήκες	t (h)	Συγκ. Sb (g/l)	Καταβ. Sb (%)	Συγκ. As (g/l)	Καταβ. As (%)
T (°C)	150	0	9,73	0	0,0656
Πίεση (psi)	100	0,25	9,73	0,0	0,0650
Προσθήκη O <sub>2</sub>	-	0,5	9,70	0,31	0,0655
Ανάδευση (rpm)	450	1	9,68	0,51	0,0660
Κνοφορούν διάλ.	Πειρ. 2	2	9,00	7,50	0,0659
V διαλ. (mL)	430	3	9,09	6,58	0,0659

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής:

- Η καταβύθιση του αντιμονίου ως ποσοστό της αρχικής του συγκέντρωσης στο διάλυμα ήταν μικρή. Κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα (μικρότερα ή ίσα του 0,5%) την πρώτη ώρα και στη συνέχεια αυξήθηκε μέχρι ποσοστού περίπου 7% στις 3 ώρες αντίδρασης
- Η συγκέντρωση του As παραμένει στα ίδια επίπεδα του αρχικού κυοφορούντος διαλύματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την μη καταβύθιση του υπό τις συνθήκες των δοκιμών καταβύθισης του Sb.

### 7.2.2 Καταβύθιση από αραιό κυοφορούν διάλυμα

Τα αποτελέσματα των δοκιμών καταβύθισης του αντιμονίου από το κυοφορούν διάλυμα σχετικά χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης αντιμονίου (περίπου 1,8 – 1,9 g/L), που προέκυψε από την αλκαλική θειούχο εκχύλιση συμπυκνωμάτων γαληνίτη Ολυμπιάδας σε μικρή πυκνότητα πολφού, μετά τη γήρανση του για 24 ώρες (κυοφορούν διάλυμα Πειράματος 3) ή χωρίς γήρανση (κυοφορούν διάλυμα Πειράματος 4), εκφρασμένα ως τιμή συγκέντρωσής αντιμονίου στο διάλυμα σε συνάρτηση με τον χρόνο δίδονται στο Σχήμα 7.3 και στον Πίνακα 7.5. Σημειώνεται ότι σε όλες τις δοκιμές αυτές η συγκέντρωση του αρσενικού τόσο στο αρχικό κυοφορούν διάλυμα όσο και στα δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης κατά την διάρκεια των πειραματικών ήταν μικρότερη του ορίου ανίχνευσης.



Σχήμα 7.3. Μεταβολή του ποσοστού καταβύθισης Sb από τα αραιά κυοφορούντα διαλύματα Πειραμάτων 3 και 4 σε συνάρτηση με το χρόνο



Πίνακας 7.5. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών καταβύθισης Sb από τα αραιά κυοφορούντα διαλύματα Πειραμάτων 3 και 4

Συνθήκες		t (h)	Κυοφορούν διάλυμα Πειρ. 3		Κυοφορούν διάλυμα Πειρ. 4	
			Συγκ. Sb (g/l)	Καταβ. Sb (%)	Συγκ. Sb (g/l)	Καταβ. Sb (%)
T (°C)	150	0	1,82	0,00	1,98	0,00
Πίεση (psi)	100	0,5	1,65	9,34	1,95	1,61
Προσθήκη O <sub>2</sub>	-	1	1,65	9,34	1,67	15,74
Ανάδευση (rpm)	450	2	1,64	9,89	1,67	15,74
V διαλ. (mL)	450	4	1,65	9,34	1,68	15,24

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Τα μέγιστα ποσοστά καταβύθισης αντιμονίου είναι επίσης μικρά (9,5% και 15,5% για τα κυοφορούντα διαλύματα των δοκιμών 3 και 4 αντίστοιχα).
- Το ποσοστό καταβύθισης αυξάνεται σταδιακά και σε μια (1) ώρα επιτυγχάνονται οι οριακές τιμές περίπου 9,5% και 15,5% για τα κυοφορούντα διαλύματα των δοκιμών 3 και 4 αντίστοιχα. Μετά τη μια ώρα οι τιμές αυτές παρέμειναν σταθερές.
- Η τελική συγκέντρωση του Sb στα διαλύματα ήταν και στις δύο περιπτώσεις περίπου 1,65 g/l.
- Σε γενικές γραμμές συμπεραίνεται πως η διεργασία και οι παράμετροι που επιλέχθηκαν δεν οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Απαιτείται να μελετηθεί περαιτέρω το σύστημα και να διερευνηθεί η δυνατότητα επίτευξης ικανοποιητικού αποτελέσματος και υπό διαφορετικές συνθήκες.

Σημειώνεται ότι η διήθηση των διαλυμάτων εκχύλισης και καταβύθισης δεν ήταν εύκολη αμέσως μετά το πέρας των δοκιμών, αλλά παρουσίαζε καλύτερα αποτελέσματα όταν περνούσε κάποιος χρόνος.

## **8. 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.

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της παρουσίας αντιμονίου και αρσενικού στα συμπυκνώματα γαληνίτη εξετάζεται η εφαρμογή μιας ολοκληρωμένης μεθοδολογίας τα κύρια στάδια της οποίας είναι η αλκαλική θειούχος εκχύλιση και η ανάκτηση του αντιμονίου από το κυοφορούν διάλυμα με καταβύθιση του ως υδροξυαντιμονιακό νάτριο.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγιναν εκχυλίσεις με θειούχο νάτριο σε αλκαλικό περιβάλλον αφενός για να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα παλαιότερων δοκιμών και αφετέρου να παρασκευαστεί κυοφορούν διάλυμα για να διερευνηθεί η ανάκτηση του αντιμονίου από αυτό με μεθόδους καταβύθισης.

Από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η εκχύλιση είναι επιτυχής σε διάφορες συνθήκες με ποσοστό εξαγωγής σχεδόν 100% σε μια ώρα και μετά σταθεροποιείται σε αυτές τις τιμές, με μικρές διαφοροποιήσεις που αποδίδονται σε πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων που έχουν γίνει.
- Σε μικρότερους χρόνους η εξαγωγή του αντιμονίου είναι ανοδική και κυμαίνεται είναι από 60-96%.
- Ο κατάλληλος χρόνος εκχύλισης είναι 4 ώρες διότι μετέπειτα δίνει τα ίδια αποτελέσματα.
- Η εξαγωγή του αρσενικού κατά την εκχύλιση ήταν μικρή
- Τα αποτελέσματα της εκχύλισης είναι επαναλήψιμα καθόσον οι η επανάληψη της αρχικής δοκιμής έδωσε τα ίδια αποτελέσματα.
- Στο διάλυμα εκχύλισης μετά από διάστημα 4 μηνών υπήρξε μικρή καθίζηση στερεών που περιείχαν αντιμόνιο.

- Σε πυκνά διαλύματα, η καταβύθιση του αντιμονίου ως ποσοστό της αρχικής του συγκέντρωσης στο διάλυμα ήταν μικρή. Κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα (μικρότερα ή ίσα του 0,5%) την πρώτη ώρα και στη συνέχεια αυξήθηκε μέχρι ποσοστού περίπου 7% στις 3 ώρες αντίδρασης
- Σε αραιά διαλύματα τα μέγιστα ποσοστά καταβύθισης αντιμονίου ήταν επίσης μικρά (9,5% και 15,5% για τα κυοφορούντα διαλύματα των δοκιμών 3 και 4 αντίστοιχα). Το ποσοστό καταβύθισης αυξήθηκε σταδιακά και σε μια (1) ώρα επιτεύχθηκαν οι ως άνω οριακές τιμές. Μετά τη μια ώρα οι τιμές αυτές παρέμειναν σταθερές.
- Σε αραιά διαλύματα η τελική συγκέντρωση του Sb στα διαλύματα ήταν και στις δύο περιπτώσεις που μελετήθηκαν περίπου 1,65 g/l.
- Η συγκέντρωση του As παραμένει στα ίδια επίπεδα του αρχικού κυοφορούντος διαλύματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την μη καταβύθιση του υπό τις συνθήκες των δοκιμών που εκτελέστηκαν.
- Σε γενικές γραμμές συμπεραίνεται πως η διεργασία και οι παράμετροι που επιλέχθηκαν δεν οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα καταβύθισης του αντιμονίου. Απαιτείται να μελετηθεί περαιτέρω το σύστημα και να διερευνηθεί η δυνατότητα επίτευξης ικανοποιητικού αποτελέσματος και υπό διαφορετικές συνθήκες.

## **9. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ**

Καθώς τα πειράματα που διεξάχθηκαν σε αυτή την διπλωματική εργασία διεξήχθησαν σε πολύ περιορισμένο αριθμό συνθηκών και τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν ήταν ικανοποιητικά από τεχνικής άποψης, προτείνεται να γίνουν τα εξής:

- Εκτέλεση δοκιμών καταβύθισης με συνθετικά διαλύματα σε υψηλές τιμές συγκέντρωσης αντιμονίου στο αρχικό διάλυμα.
- Εκτέλεση των ίδιων συνθηκών με πυκνά κυοφορούντα διαλύματα που μπορεί να προκύψουν από την εκχύλιση του γαληνίτη σε μεγαλύτερο λόγο στερεών / υγρά.
- Εφαρμογή μεγαλύτερων χρόνων παραμονής
- Συνεχής μέτρηση της κατανάλωσης του οξυγόνου κατά τις δοκιμές καταβύθισης
- Βελτίωση της αποτελεσματικότητας της καταβύθισης με προσθήκη φύτρων
- Ανάλυση/χαρακτηρισμός του στερεού της διήθησης

## **10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Ackerman, Anderson, C.G., Nordwick, S.M., Krysz, L.E., 1993. Hydrometallurgy at the Sunshine Mine Metallurgical Complex.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., 2013. Evaluation of different amendments to stabilize antimony in mining polluted soils. *Chemosphere* 90, 2233–2239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.086>
- Anderson, C., 2019. Antimony production and commodities. SME mineral processing & extractive metallurgy handbook. society for mining, metallurgy, and exploration. Engelwood.
- Anderson, C.G., 2001. Hydrometallurgically treating antimony-bearing industrial wastes. *JOM* 53, 18–20. <https://doi.org/10.1007/s11837-001-0156-y>
- Anderson, C.G., 2012. The metallurgy of antimony. *Geochemistry* 72, 3–8.
- Anderson, C.G., Krysz, L.E., 1993. Leaching of Antimony from a Refractory Precious Metals Concentrate.
- Anderson, C.G., Nordwick, S.M., Krysz, L.E., 1994. Antimony separation process.
- Anderson, G., Nordwick, S.M., Krysz, L.E., 1992. Processing of Antimony at the Sunshine Mine.
- Awe, S.A., 2013. Antimony recovery from complex copper concentrates through hydro- and electrometallurgical processes.
- Awe, S.A., Sandström, Å., 2010. Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution. *Minerals Engineering* 23, 1227–1236. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.018>
- Belzile, N., Chen, Y.-W., Filella, M., 2011. Human Exposure to Antimony: I. Sources and Intake. *Chemosphere* 41, 1309–1373. <https://doi.org/10.1080/10643381003608227>
- Bergmann, M.E.H., Koparal, A.S., 2011. Electrochemical antimony removal from accumulator acid: Results from removal trials in laboratory cells. *Journal of Hazardous Materials* 196, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.073>
- Binz, F., Friedrich, B., 2015. Recovery of antimony trioxide flame retardants from lead refining residues by slag conditioning and fuming.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Canadian Environmental Quality Objectives, Canadian National Ambient Air Quality Objectives.
- Cao, H., Chen, J., Yuan, H., Zheng, G., 2010. Preparation of pure SbCl<sub>3</sub> from lead anode slime bearing high antimony and low silver. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20, 2397–2403. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60661-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60661-9)
- Chen, J., 1964. Floatability of Xikuangshan stibnite ore.

- Cornelis, G., Johnson, C.A., Gerven, T.V., Vandecasteele, C., 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry* 23, 955–976. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.001>
- Dupont, D., Arnout, S., Jones, P.T., Binnemans, K., 2016. Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2, 79–103.
- Fernández, M.A., Segarra, M., Espiell, F., 1996. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining. *Hydrometallurgy* 41, 255–267. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00061-K](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00061-K)
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.-W., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* 57, 125–176. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8)
- Gebel, T., 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-biological interactions* 107, 131–144.
- He, M., Wang, X., Wu, F., Fu, Z., 2012. Antimony pollution in China. *Science of The Total Environment* 421–422, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.009>
- Huang, et al., 1965. The continuous heavy medium separation process on antimony sulfide ores from Xikuangshan.
- Itoh, S., Ono, J., Hino, M., Nagasaka, T., 2005. Kinetic Study on Recovery of Antimony in Anode Slime from Used Lead Batteries Utilizing Volatile Oxide Formation. *MATERIALS TRANSACTIONS* 46, 658–664. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.658>
- Kabata-Pedias. A., 2011. Trace elements in soils and plants. 2nd ed.
- Koparal, A.S., Özgür, R., Ögütveren, Ü.B., Bergmann, H., 2004. Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition. *Separation and Purification Technology* 37, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.001>
- Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G., Pleysier, R., 2012. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing: Part II: Deportment in gold ore processing by cyanidation. *Hydrometallurgy* 111–112, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.005>
- Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G., Pleysier, R., May, P.M., 2011. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. Part 1: Mineralogy, aqueous chemistry and toxicity. *Hydrometallurgy* 107, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.010>
- Lager, T., Forsberg, K.S.E., 1989. Beneficiation characteristics of antimony minerals a review- part 1. *Minerals Engineering* 2, 321–336. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(89\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0892-6875(89)90002-2)

- Li, D., Guo, X., Xu, Z., Tian, Q., Feng, Q., 2015. Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process. *Hydrometallurgy* 157, 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.008>
- Lin, D., Qiu, K., 2011. Removal of Arsenic and Antimony from Anode Slime by Vacuum Dynamic Flash Reduction. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3361–3366. <https://doi.org/10.1021/es103424u>
- Liu, W., Yang, T., Zhang, D., Chen, L., Liu, Y., 2014. A New Pyrometallurgical Process for Producing Antimony White from By-Product of Lead Smelting. *JOM* 66, 1694–1700. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1026-8>
- Meng, L., Zhang, S.-G., Pan, D.-A., Li, B., Tian, J.-J., Volinsky, Alex.-A., 2015. Antimony recovery from SbCl<sub>5</sub> acid solution by hydrolysis and aging. *Rare Met.* 34, 436–439. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0480-y>
- Mineral Commodity Summaries, 2017.
- Motoo, W., 1974. Equilibrium in Reduction of Antimony Oxide with Carbon Monoxide.
- Multani, R.S., Feldmann, T., Demopoulos, G.P., 2016. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy* 164, 141–153.
- Nordwick, S., Anderson, C., 1993. Advances in antimony electrowinning at the Sunshine mine. Presented at the Proceedings of the Fourth International Symposium on Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations, pp. 1107–1128.
- 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)? *Journal of Hazardous Materials* 248–249, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.041>
- Pendias, H., 2011. Trace elements in soils and plants.
- Peterson, M., Twidwell, L.G., 1985. Removal of arsenic from lead smelter speiss. *Journal of Hazardous Materials* 12, 225–229. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(85\)85009-3](https://doi.org/10.1016/0304-3894(85)85009-3)
- Qiu, K., Lin, D., Yang, X., 2012. Vacuum Evaporation Technology for Treating Antimony-Rich Anode Slime. *JOM* 64, 1321–1325. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0458-2>
- Selim, H.M., 2012. Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media Sorption.
- Singh, L.N., 1990. Synthesis of potassium antimony tartrate from the antimony dross of lead smelters. *Hydrometallurgy* 25, 19–25. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(90\)90061-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(90)90061-6)

- Tzamos, E., Grieco, G., Bussolesi, M., Xenidis, A., Zouboulis, A., Godelitsas, A., 2019. Mineralogical and Geochemical Investigation of Sb-bearing minerals from Greek ores.
- Tzeferis, P., 2019. ANTIMONIO, ENA ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΔΙΑΗΜΜΑ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ.
- Union, P.O. of the E., 2020. Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, το Συμβούλιο, την Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών Διαμόρφωση του ψηφιακού μέλλοντος της Ευρώπης, COM/2020/67 final [WWW Document]. URL <http://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/db95106e-53ca-11ea-aece-01aa75ed71a1/language-el/format-PDF> (accessed 11.1.21).
- Vircikova, E., Havlik, M., 1999. Removing as from converter dust by a hydrometallurgical method. JOM 51, 20–23. <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0152-1>
- Vladislav, H., 1981. Apparatus and Methods for Thermal Treatment of Various Raw Materials for Nonferrous Metallurgy in a Cyclone Furnace.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. Environmental Pollution 158, 1169–1181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.045>
- Xikuangshan, A. of M., 1964. Volatilization smelting of antimony sulfide flotation concentrate in blast furnace.
- Xikuangshan, A. of M., 1979. A brief account of Xikuangshan ore processing.
- Yong-Fu, X., Wei-Tao, Z., 1981. Improved Smelting and Refining Processes for Production of Antimony and its Oxides in Xikuangshan, China, Xikuangshan Bureau of Mines.
- Zhang, B., Li, Q., Shen, W., Min, X., 2012. Recovery of bismuth and antimony metals from pressure-leaching slag. Rare Metals 31, 102–106. <https://doi.org/10.1007/s12598-012-0471-1>
- Μεγαλούδη, Ρ.-Α., 2021. Εξαγωγή αντιμονίου από συμπυκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας.