



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

Παραγωγή αλάτων αντιμονίου από διαλύματα εκχύλισης αντιμονιούχων  
συμπυκνωμάτων

Διπλωματική Εργασία

Σταθογιάννη Μαριάννα-Φωτεινή

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Αθήνα

Οκτώβριος 2023



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

Παραγωγή αλάτων αντιμονίου από διαλύματα εκχύλισης αντιμονιούχων  
συμπυκνωμάτων

Διπλωματική Εργασία

Σταθογιάννη Μαριάννα-Φωτεινή

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .....

Α. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ .....

Η. Χαλικά, Καθηγήτρια ΕΜΠ .....

Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη ΕΔΙΠ ΕΜΠ .....

Αθήνα

Οκτώβριος 2023

Copyright©, Μαριάννα-Φωτεινή Σταθογιάννη, 2023

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	3
Περίληψη .....	4
Abstract .....	6
1 Αντιμόνιο .....	8
1.1 Ιστορικά στοιχεία.....	8
1.2 Σύγχρονες εφαρμογές του αντιμονίου .....	9
1.2.1 Οι σημαντικότερες ενώσεις του αντιμονίου και οι χρήσεις τους.....	10
1.2.2 Αναδυόμενες τεχνολογικές εφαρμογές του αντιμονίου .....	11
1.3 Ιδιότητες και χαρακτηριστικά.....	12
1.4 Ορυκτολογία και Κοιτασματολογία.....	13
1.5 Οικονομικά στοιχεία.....	15
1.5.1 Γιατί το αντιμόνιο είναι κρίσιμο μέταλλο.....	15
1.6 Πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή αντιμονίου.....	17
1.7 Αντιμόνιο στο περιβάλλον.....	18
1.7.1 Η τοξικότητα του αντιμονίου.....	19
1.7.2 Οι επιπτώσεις του αντιμονίου στην ανθρώπινη υγεία .....	19
1.7.3 Περιβαλλοντικές νομοθεσίες για το αντιμόνιο στο νερό και το έδαφος.....	20
2 Η εξαγωγική μεταλλουργία του αντιμονίου .....	20
2.1.1 Η πυρομεταλλουργική κατεργασία.....	20
2.2 Η υδρομεταλλουργική κατεργασία.....	21
2.3 Μέθοδοι ανάκτησης του αντιμονίου.....	24
2.3.1 Ανάκτηση μέσω ηλεκτρανάκτησης/ηλεκτρόλυσης .....	24
2.3.2 Ανάκτηση μέσω υδρόλυσης.....	25
2.3.3 Ανάκτηση με οργανικούς διαλύτες.....	26

2.3.4	Ανάκτηση με ιοντοεναλλαγή .....	26
2.3.5	Ανάκτηση με καταβύθιση και κρυστάλλωση .....	27
3	Θεωρητικό υπόβαθρο.....	28
3.1	Η εκχύλιση με τη μέθοδο των αλκαλικών σουλφιδίων .....	29
3.2	Διάγραμμα “Eh-pH” για το σύστημα Sb-S-H <sub>2</sub> O.....	30
3.3	Η καταβύθιση του αντιμονίου.....	32
3.4	Το στάδιο της οξείδωσης .....	33
4	Πειραματικό μέρος.....	35
4.1	Χαρακτηρισμός πρώτων υλών για το αντιμόνιο.....	37
4.1.1	Συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας .....	37
4.1.2	Θειούχο Αντιμόνιο III – antimony sulfide III.....	37
4.2	Μέθοδοι και υλικά .....	37
4.3	Συσκευές εκχύλισης και ψύξης.....	39
4.4	Πειραματική διεργασία .....	41
4.4.1	Πειράματα ανάκτησης αντιμονίου από συνθετικό διάλυμα: .....	41
4.4.2	Πειράματα ανάκτησης αντιμονίου από συμπύκνωμα γαληνίτη: .....	43
5	Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	48
5.1	Αποτελέσματα εκχυλίσεων συμπυκνωμάτων γαληνίτη.....	48
5.2	Αποτελέσματα ανάκτησης αντιμονίου.....	48
5.3	Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης στερεών .....	50
5.3.1	Ορυκτολογική ανάλυση στερεών εκχύλισης .....	50
5.3.2	Ορυκτολογική ανάλυση στερεών καταβύθισης.....	51
6	Συμπεράσματα .....	53
7	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	54

## Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το έτος 2023.

Για την εργασία αυτή θέλω να ευχαριστήσω βαθύτατα τον επιβλέποντα της διπλωματικής, κύριο Άνθιμο Ξενίδη Καθηγητή της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του ΕΜΠ που μου εμπιστεύτηκε το θέμα, για τη διαρκή του προθυμία να με βοηθήσει αλλά και τις ώρες που αφιέρωσε.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω το μέλος της εξεταστικής επιτροπής Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη, ΕΔΙΠ ΕΜΠ ο οποίος με βοήθησε καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, για τις συμβουλές του καθώς επίσης και τον έλεγχο του κειμένου της εργασίας, όπως επίσης και την καθ. Ηλιάνα Χαλικιά για τον χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Κατερίνα Μεγαλούδη που με καθοδήγησε καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής, που μοιράστηκε μαζί μου πολύτιμες γνώσεις και που έκανε την τελευταία εργασία μου για τη σχολή μια τόσο όμορφη εμπειρία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη που μου πρόσφερε.

## Περίληψη

Το αντιμόνιο είναι ένα μεταλλοειδές με ευρεία τεχνολογική εφαρμογή ειδικά μετά το τέλος του β' παγκοσμίου πολέμου. Σπάνια συναντάται μόνο του στη φύση και η έρευνα για την εξαγωγή του είναι μεγάλης σημασίας.

Από τις ενώσεις του αντιμονίου το τριοξείδιο του αντιμονίου ( $Sb_2O_3$ ) πρωταγωνιστεί τόσο στην αγορά όσο και τη βιομηχανία και χρησιμοποιείται στα επιβραδυντικά φλόγας. Καινούρια κράματα και ενώσεις του αντιμονίου εξετάζονται ως πιθανές πρώτες ύλες στον τεχνολογικό τομέα και πιο συγκεκριμένα αυτό των ημιαγωγών.

Για την Ε.Ε το αντιμόνιο αποτελεί στρατηγικό μέταλλο και έχει θέση στη λίστα των κρίσιμων πρώτων υλών τα τελευταία 10 χρόνια. Η κρισιμότητα του αποδίδεται στο ρίσκο ανεφοδιασμού του καθώς εισάγεται εξολοκλήρου, αλλά και στο γεγονός ότι η αγορά του είναι εκτεταμένη και δεν υπάρχει αξιόλογο υποκατάστατο για την κύρια εφαρμογή του στα επιβραδυντικά φλόγας.

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

Στην Ολυμπιάδας Χαλκιδικής, γίνεται εκμετάλλευση μικτών θειούχων ορυκτών με το αντιμόνιο να συλλέγεται στο κύκλωμα εμπλουτισμού μαζί με τον γαληνίτη. Η παρουσία του αντιμονίου στο τελικό συμπύκνωμα δημιουργεί προβλήματα για τους πελάτες αφού θεωρείται ακαθαρσία για την οποία επιβάλλονται περιβαλλοντικά πρόστιμα όταν η συγκέντρωση του ξεπερνά κάποιες τιμές.

Στη διπλωματική αυτή εργασία, εξετάζεται ο τρόπος ανάκτησης του αντιμονίου από τα συμπτκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας, που στοχεύει αφενός στον καθαρισμό των συμπτκνωμάτων, επομένως στην αποφυγή των προστίμων και αφετέρου στην αξιοποίηση του περιεχομένου αντιμονίου με την πώληση του στις αγορές υλικών.

Για την πειραματική έρευνα λήφθηκε δείγμα συμπτκνώματος γαληνίτη από το μεταλλείο της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής που περιέχει υψηλό ποσοστό αντιμονίου (~10%). Το συμπύκνωμα χρησιμοποιήθηκε για την υδρομεταλλουργική εξαγωγή του περιεχομένου αντιμονίου, εκτελώντας δοκιμές εκχύλισης με αλκαλικά θειούχα διαλύματα και τέλος ανάκτησης του αντιμονίου με καταβύθιση και κρυστάλλωση μέσω ψύξης. Οι συνθήκες εκχύλισης επιλέχθηκαν με βάση προηγούμενη διπλωματική εργασία και βασίστηκαν σε εκχυλίσεις συμπτκνωμάτων χαλκού της μεταλλουργικής εταιρείας Sunshine Mine στην πόλη Kellog του Αϊντάχο με την μέθοδο των αλκαλικών θειούχων διαλυμάτων.

Αντίστοιχα, οι συνθήκες καταβύθισης επιλέχθηκαν μετά από βιβλιογραφική έρευνα η οποία οδήγησε σε δύο μελέτες στις οποίες βασίστηκαν τα πειράματα και που θα αναλυθούν εκτενώς σε επόμενο κεφάλαιο. Τα πειράματα υδρομεταλλουργικής εξαγωγής και ανάκτησης του αντιμονίου πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα που αφορούσαν δύο διαφορετικές πηγές αντιμονίου, πρώτα σε σκόνη θείουχου αντιμονίου III ( $Sb_2S_3$ ) με περιεκτικότητα σε Sb 68,5%, με την οποία παρασκευάστηκαν συνθετικά διαλύματα, και έπειτα στο συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας. Τα πειράματα είχαν κοινές συνθήκες και για τις δύο πηγές αντιμονίου προκειμένου να διερευνηθεί αρχικά η επιτυχία των μεθόδων που εφαρμόστηκαν κι έπειτα η καταλληλότητα τους συγκεκριμένα για τα συμπυκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας με περιεχόμενο αντιμόνιο. Συγκεκριμένα για τα συμπυκνώματα γαληνίτη τα στάδια της εκχύλισης ήταν δύο. Στο πρώτο πραγματοποιήθηκε εκχύλιση του συμπυκνώματος γαληνίτη με διάλυμα θείουχου νατρίου και καυστικού νατρίου και στο δεύτερο χρησιμοποιήθηκε το κυοφορούν διάλυμα ως εκχυλιστικό μέσο για την εκ νέου εκχύλιση δείγματος γαληνίτη με σκοπό τη διατήρηση της αναλογίας στερεών/υγρών του πολφού στα 0,2kg/l, συνθήκη που γνωρίζαμε από πρότερη διεργασία ότι οδηγεί σε επιτυχείς εκχυλίσεις και προκειμένου να εμπλουτιστεί το τελικό κυοφορούν διάλυμα σε αντιμόνιο, ώστε να είναι εφικτό το επόμενο στάδιο της καταβύθισης.

Για να μπορέσει το αντιμόνιο να καταβυθιστεί είναι απαραίτητο τα διαλύματα που θα παρασκευαστούν να είναι υπέρκορα σε αντιμόνιο και επιπλέον προκειμένου να ευνοηθεί περαιτέρω η καταβύθιση προηγείται το βήμα της οξειδωσης των κυοφορούντων διαλυμάτων. Μέσω της οξειδωσης μετατρέπεται το αντιμόνιο στην πεντασθενή του μορφή η οποία έχει καλύτερες ιδιότητες κρυστάλλωσης απ' ότι η τρισθενής μορφή του με την οποία εμφανίζεται στο διάλυμα.

Κατά την πειραματική διαδικασία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου ψύξης ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες.

Τα αποτελέσματα ανάκτησης του αντιμονίου ήταν ανεξάρτητα της πηγής του, με ποσοστά εξαγωγής από την αλκαλική θείουχο εκχύλιση να φτάνουν από 90 έως 97% και ποσοστά καταβύθισης ως θειοαντιμονιακό άλας του νατρίου στο 75-80%, τόσο για το θείουχο αντιμόνιο όσο και τα συμπυκνώματα γαληνίτη.

Η κρυσταλλική ένωση που παράχθηκε ταυτοποιήθηκε ως ένυδρο θειοαντιμονιακό άλας του νατρίου ( $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ ). Βρέθηκε πως η 1,5 ώρα είναι αρκετός χρόνος ψύξης προκειμένου να επέλθει χημική ισορροπία στο διάλυμα. Η μείωση της θερμοκρασίας ψύξης είχε θετικά αποτελέσματα, με το βέλτιστο ποσοστό καταβύθισης να επιτυγχάνεται στους 8°C όπου έφτασε το 80%.



## Abstract

Antimony is a metallic element with broad technological applications, especially after the end of World War II. It is rarely found in nature on its own, making research on its extraction of great importance.

Among the compounds of antimony, antimony trioxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) plays a significant role in both the market and industry, and it is used mainly in flame retardants. New alloys and compounds of antimony are being investigated as potential raw materials in the technological sector, particularly in the field of semiconductors.

For the European Union (EU), antimony is considered a strategic metal and has been listed as a critical raw material for the past 10 years. Its criticality is attributed to the risk of supply, as it is entirely imported, and the fact that its market is extensive with no significant substitute for its primary application in flame retardants.

In Greece, antimony deposits are found in Kallydirio of Rodopi, north of the town of Lachanas, in the mountain complex of Krousia in Kilkis, in Kerasia in Chios, and in mines of Northeastern Chalkidiki, in the Kassandra mines, in the regions of Stratoni and Olympias.

In Olympias Chalkidiki, where mixed sulfide minerals are exploited, antimony is collected in the beneficiation circuit along with galena. However, its presence in galena concentrates is considered an impurity by customers, leading to penalties when its concentration in the concentrate exceeds certain limits.

In this thesis, the recovery of antimony from Olympias galena concentrates is examined, aiming to both clean the concentrates to avoid fines and utilize the antimony market value.

For the experimental research, a sample of galena concentrate was taken from Olympias Chalkidiki mine, containing a high percentage of antimony (~10%). The concentrate was used for hydrometallurgical extraction of antimony content, conducting leaching tests with alkaline sulfide solutions and finally recovering antimony through precipitation and crystallization via cooling. The extraction conditions were selected based on previous diploma thesis and were based on leaching of copper concentrates from the Sunshine Mine metallurgical company in Kellogg city, Idaho.

Similarly, the precipitation conditions were selected after a literature review, which led to two studies that served as the basis for the experiments and will be extensively analyzed in a subsequent chapter. The hydrometallurgical processes for extracting and then recovering antimony in the form of sodium thioantimonate were carried out using two sources of antimony: first antimony (III) sulfide powder containing 68.5% Sb, with which synthetic solutions were prepared, and then with the Olympias galena concentrate. The experiments had common conditions for both antimony sources to initially investigate the

success of the methods applied and then their suitability specifically for the concentrates of Olympias galena. For the galena concentrates there were two extraction stages. In the first, the galena concentrate was leached with a solution of sodium sulfide and sodium hydroxide, and in the second, the pregnant leaching solution was used as a leaching agent for the extraction of new galena sample in order to maintain the solid/liquid ratio at 0.2 kg/l, a condition that we knew from a previous process leads to successful extractions, and to enrich the final leachate solution with antimony, so that we could proceed to the precipitation stage..

For antimony to be precipitated, it is necessary for the solutions to be supersaturated with antimony, and to further favor the precipitation, the step of oxidation of the pregnant leaching solution precedes the cooling step. Through oxidation, antimony is brought to its pentavalent form since it has better crystallization properties than in its trivalent form, in which it was present in the solution.

During the experimental process, the effect of temperature and cooling time was studied to find the optimal conditions.

The antimony recovery results were independent of the source, with extraction rates from the alkaline sulfuric leachings reaching 90-97% and precipitation rates as sodium thioantimonate salt ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ ) at 75-80%, both for antimony sulfide and galena concentrates.

The crystalline compound produced was identified as hydrated sodium thioantimonate  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . It was found that a cooling time of 1.5 hours was sufficient to achieve chemical equilibrium in the solution.

Lowering the cooling temperature had a positive effect, with the optimal recovery rate achieved at 8°C, reaching 80%.

## 1 Αντιμόνιο

### 1.1 Ιστορικά στοιχεία

Το όνομα αντιμόνιο προέρχεται από την μεσαιωνική λατινική λέξη antimonium αλλά η πηγή της λέξης είναι άγνωστη. Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τη λέξη antimonium ήταν ο Κωνσταντίνος ο Αφρικανός τον 11<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ., ο οποίος ήταν βυζαντινός ιατρός. Μέσα από ιερογλυφικές γραφές φαίνεται πως οι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν για τη λέξη αντιμόνιο το *sdmt* ή *stem*, επιπλέον η ελληνική λέξη στίμιμ μπορεί να πρόκειται για δάνειο από την αραβική ή αιγυπτιακή διάλεκτο. Αργότερα χρησιμοποιήθηκε το στίβι τόσο από τους Έλληνες αλλά και από Ρωμαίους ακαδημαϊκούς όπως ο Aulus Cornelius Celsus (c.25 BCE to c. CE 50). Το χημικό στοιχείο του αντιμονίου Sb οφείλεται στον σουηδό χημικό Jöns Jakob Berzelius. Όσο για την ετυμολογία του ονόματος η επικρατέστερη εκδοχή είναι από τα ελληνικά συνθετικά <<αντί >> + <<μόνος >> δηλαδή όχι μόνος. Πράγματι, το αντιμόνιο σπάνια βρίσκεται μόνο του στη φύση καθώς έχει ισχυρή έλξη με άλλα στοιχεία όπως το θείο, τον χαλκό, τον άργυρο και τον μόλυβδο και γι' αυτό και από την αρχαιότητα το αντιμόνιο σχεδόν ταυτιζόταν με το πιο σύνηθες σουλφίδιο του το θειούχο αντιμόνιο (John Emsley, 2001).



Εικόνα 1: Στιμπνίτης και χαλαζίας από το κοιτάσμα Au-Ag στην Κρεμνίτσα της Σλοβακίας Πηγή :

<https://www.mindat.org/element/Antimony>

Το σουλφίδιο του αντιμονίου στη μορφή του στιμπνίτη ( $Sb_2S_3$ ) ήταν γνωστό τουλάχιστον 4000 χρόνια π.Χ. Κατά την προδυναστική Αίγυπτο (3100 π.Χ) χρησιμοποιούνταν ως καλλυντικό και συγκεκριμένα σκιά για τα μάτια(Kohl) λόγω του μαύρου χρώματος του. Στην περιοχή της Χαλδαίας που είναι κομμάτι του

σημερινού Ιράκ, έχει επιβεβαιωθεί η χρήση του αντιμονίου είτε σε αντικείμενο φτιαγμένο από αντιμόνιο το οποίο πιστεύεται ότι ανήκε σε βάζο που χρονολογείται 3000 χρόνια π.Χ., είτε στη χρήση κίτρινου αντιμονιακού μολύβδου. Στην Αίγυπτο έχει βρεθεί χάλκινο αντικείμενο το οποίο είναι επιμεταλλωμένο με αντιμόνιο και χρονολογείται περίπου 2500 χρόνια π.Χ. (John Emsley , 2001) (J. Theo Kloprogge et al, 2021)

Το αντιμόνιο είναι ένα στοιχείο που προκάλεσε το ενδιαφέρον των αλχημιστών (500 π.Χ. μέχρι και το 1500 μ.Χ.) καθώς, όπως και ο χρυσός διαλυτοποιούνταν μόνο σε βασιλικό νερό και όταν ενώνονταν με άλλα μέταλλα και ορυκτά όπως είναι το αρσενικό ο μολύβδος και τα σουλφίδια χρησιμοποιούνταν ως φαρμακευτική αγωγή για να γιατρέψει ασθένειες. Οι γιατροί εκείνης της εποχής επίσης χρησιμοποιούσαν το αντιμόνιο, το αρσενικό και τον υδράργυρο ως φάρμακα αν και γνώριζαν πως τα στοιχεία αυτά είναι τοξικά σε μεγάλες δόσεις. Συγκεκριμένα το αντιμόνιο χρησιμοποιούνταν για να γιατρέψει την κατάθλιψη, ως καθαρτικό και μέσο για να προκαλέσει εμετό για πάνω από 2000 χρόνια (Krebs, 2006).

Ο Ρωμαίος φυσιολάτρης Gaius Plinius Secundus, 23-79 μ.Χ., έγραψε για τους διάφορους τρόπους σχηματισμού του θείουχου αντιμονίου για φαρμακευτικούς σκοπούς στο βιβλίο του treatise *Naturalis Historia*. Ακόμη, έκανε διάκριση μεταξύ "ανδρικής" και "γυναικείας" μορφής του αντιμονίου, όπου η ανδρική μορφή είναι πιθανόν το σουλφίδιο ενώ η γυναικεία που περιγράφεται ως ανώτερη, βαρύτερη και λιγότερο εύθρυπτη πιθανόν να αναφέρεται στο μεταλλικό αντιμόνιο. Ο Διοσκουρίδης ο Παδάσιος ήταν ιατρός και φαρμακοποιός περί το 40 μ.Χ. και πιστεύεται ότι κατάφερε να παράξει μεταλλικό αντιμόνιο. Η πρώτη καταχωρημένη τεχνική για την εξαγωγή αντιμονίου περιγράφεται στο βιβλίο *De la pirotechnia* (1540) του Ιταλού μεταλλουργού Vannoccio Biringuccio (c.1480- 1539) το οποίο προηγείται του διάσημου βιβλίου *De re metallica* (1556) του γερμανού ακαδημαϊκού Georgius Agricola. (J. Theo Kloprogge et al, 2021).

Ο Nicolas Lemery ένας Γάλλος χημικός ήταν από τους πρώτους που έγραψε εκτενή μελέτη πάνω στο αντιμόνιο του οποίου η χρήση είχε περιοριστεί στη φαρμακευτική μέχρι και τον 16<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ. Ο Lemery ερεύνησε και ανέλυσε το αντιμόνιο και τις ενώσεις του με λεπτομέρεια και εξέδωσε τα ευρήματά του το 1707. Χάρη την έρευνα του οι πρώτοι μεταλλουργοί κατάφεραν να το ενσωματώσουν σε κράματα με χαμηλά σημεία τήξης, εφόσον μόνο του δεν είχε κάποια αξιοσημείωτη ιδιότητα (Krebs, 2006).

## 1.2 Σύγχρονες εφαρμογές του αντιμονίου

Μέχρι και τις αρχές του 20ου αιώνα το αντιμόνιο χρησιμοποιούνταν σχεδόν αποκλειστικά ως στοιχείο κραμάτωσης ή συστατικό ένωσης λόγω της ευθραυστότητας του, γεγονός που καθυστέρησε την ανάπτυξη νέων εφαρμογών του. Αυτό άλλαξε το 1905 στον πόλεμο μεταξύ Ρωσίας και Ιαπωνίας όπου

χρησιμοποιήθηκε για στρατιωτικές εφαρμογές και μετέπειτα στον Α και Β παγκόσμιο πόλεμο που η ζήτηση του αυξήθηκε κατακόρυφα. Έκτοτε το αντιμόνιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή αντιμονιακού μολύβδου. Τα κράματα αντιμονίου μολύβδου χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες, πυρομαχικά, αντλίες και σωλήνες ανθεκτικές στη διάβρωση, πανοπλίες, εξαρτήματα ιχνηλάτησης και άλλα (Anderson, 2018).

Σήμερα το Sb έχει τόσο μεταλλουργικές όσο και μη μεταλλουργικές εφαρμογές παγκοσμίως. Οι μη μεταλλουργικές εφαρμογές του αφορούν τα επιβραδυντικά φλόγας για πλαστικά, καταλύτες τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET), σταθεροποιητές θερμότητας για πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), γυαλί για καθοδικούς σωλήνες (CRT) και ηλιακό γυαλί, κεραμικά για κατασκευές κ.λπ. Οι μεταλλουργικές εφαρμογές αφορούν μπαταρίες μολύβδου οξέος για αυτοκίνητα και κράματα μολύβδου για κατασκευές (Dembele et al., 2022).

### 1.2.1 Οι σημαντικότερες ενώσεις του αντιμονίου και οι χρήσεις τους

Η σημαντικότερη ένωση του αντιμονίου αποτελεί το τριοξείδιο του ή ATO ( $Sb_2O_3$ ), το οποίο παράγεται από πύρωση του αντιμονίτη σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Οι ποιότητες του τριοξειδίου του αντιμονίου που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι καθαρότητας της τάξεως του 99,2 - 99,5% περικλείοντας διάφορες ακαθαρσίες, όπως αρσενικό, σίδηρο και μόλυβδο. Το τριοξείδιο του αντιμονίου ανήκει στις πιο διαδεδομένες εμπορεύσιμες μορφές του αντιμονίου αφού αποτελεί βασικό παράγοντα για την κατασκευή επιβραδυντικών φλόγας και αντιπροσωπεύει πάνω από το 60% της συνολικής κατανάλωσης του αντιμονίου. Επιπλέον βρίσκει εφαρμογή σε στεγανωτικά, πλαστικά, χρώματα, υφάσματα και καουτσούκ καθώς και ως καταλύτης για παραγωγή PET (polyethylene terephthalate, τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο).

Το πεντοξείδιο του αντιμονίου όπως και το αντιμονικό νάτριο ( $NaSb(OH)_6$ ) εφαρμόζονται επίσης, ως επιβραδυντικά φλόγας με επιπλέον χρήση εκείνης του εξευγενισμού (αφαίρεση φυσαλίδων) και μη αποχρωματισμού του οπτικού γυαλιού και γυαλιού CRT. Μια ακόμη σημαντική πυρίμαχη ένωση είναι το τριχλωριούχο αντιμόνιο (σε μία φωτιά, το αντιμόνιο και το χλώριο σχηματίζουν ανασυνδυαζόμενα ασταθείς ενώσεις που απομακρύνουν τον αέρα πνίγοντας τις φλόγες)

Το «Antimony black», δηλαδή λεπτόκοκκο μεταλλικό αντιμόνιο, αξιοποιείται σε καλούπια άλλων μετάλλων και γύψου (Anderson, 2018).

Κάποιες από τις τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες το αντιμόνιο έχει καταλυτική θέση είναι στη βιομηχανία ημιαγωγών στην ανίχνευση αερίων υδρογονανθράκων, ως ανιχνευτής υπέρυθρων, στον εμποτισμό γραφικών εξαρτημάτων για αύξηση αντοχής στη θερμότητα, σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, μαζί με το βηρύλλιο, σε πηγές εκκίνησης νετρονίων, ως χρωστική στη βιομηχανία γυαλιού, σε διόδους, αγωγούς ασφαλείας, γεννήτριες καπνού, σπύρτα ασφαλείας, για την πρόσμιξη σε κεραμικά υλικά και αλλού (Tianshu & Hing, 1999).

Πίνακας 1. Οι κυριότερες εφαρμογές του αντιμονίου στην Ε.Ε (Dembele et al., 2022a)

Κατανομή των εφαρμογών του αντιμονίου στην Ε.Ε (2020)	
Επιβραδυντικά φλόγας	43%
Μπαταρίες μόλυβδου-οξέος	32%
Κράματα μόλυβδου	14%
Πλαστικά (καταλύτες , σταθεροποιητές)	6%
Κεραμικά και γυαλί	5%

Πλέον η χρήση του αντιμονίου επεκτείνεται σε ημιαγωγούς (AsSb, GaSb, InSb), σε ανιχνευτές αερίων (αέριο μονοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο, βουτάνιο, υγροποιημένο αέριο πετρέλαιο ) σε διόδους τη φαρμακοβιομηχανία κ.α. (Multani et al., 2016). Με τη στροφή της έρευνας προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και συγκεκριμένα την ηλιακή ενέργεια φαίνεται πως το σουλφίδιο του αντιμονίου είναι από τα πιο ελκυστικά υλικά για την παραγωγή φωτοβολταϊκών χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης χάρις τη σταθερότητα και της αξιοσημείωτες οπτικές του ικανότητες ως απορροφητής (Dembele et al., 2022a).

### 1.2.2 Αναδυόμενες τεχνολογικές εφαρμογές του αντιμονίου

Ο στιμπνίτης λόγω της υψηλής θεωρητικής χωρητικότητας ( $946 \text{ mA h g}^{-1}$ ), έχει βρει εξαιρετικό ενδιαφέρον για άλλες εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας όπως η αποθήκευση ιόντων νατρίου. Έτσι, η εφαρμογή του ως κράμα γραφίτη/στιμπνίτη ( $\text{G/Sb}_2\text{S}_3$ ) έχει αποδειχθεί ως υλικό ανόδου υψηλής απόδοσης (Li et al., 2019). Το  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ως εξαιρετικό υλικό ηλεκτροδίων λεπτής μεμβράνης, θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτροχημικός υπερπυκνωτής για αποθήκευση ενέργειας με μέγιστη ειδική χωρητικότητα  $248 \text{ F/g}$  (Karade et al., 2016). Ομοίως, οι νανοράβδοι αντιμονίου ψευδαργύρου ( $\text{ZnSb}$ ) θα μπορούσαν να είναι καλές άνοδοι για μπαταρία ιόντων λιθίου (LIB) με υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα αποθήκευσης λιθίου ( $478,5 \text{ mAh g}^{-1}$  μετά από 200 κύκλους) και ανώτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα (Zhang et al., 2018a). Τα νανοσωματίδια ATO ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μη καταλυμένων ηλεκτροδίων ATO που θα εφαρμοστούν ως κάθοδοι σε απρωτικές κυψέλες  $\text{Li-O}_2$  με επαρκή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή επιφάνεια και για να επιτρέψουν την πρόληψη του σχηματισμού ανθρακικών αλάτων στην επιφάνεια της καθόδου (Beyer et al., 2017). Μία από τις αναδυόμενες τεχνολογικές εφαρμογές του Sb είναι τα υπέρυθρα συστήματα. Οι υπέρυθροι φωτοανιχνευτές (IRPDs) έχουν βρει εφαρμογές στην περιβαλλοντική ανίχνευση, την ιατρική απεικόνιση, την απεικόνιση ελαττωμάτων της βιομηχανίας, την

εξερεύνηση εξωπλανητών, τη νυχτερινή όραση και την παρακολούθηση στρατιωτικών πυραύλων. Σε αυτές τις εφαρμογές το κράμα InSb χρησιμοποιείται ως φωτοανιχνευτής ημιαγωγών (Tan and Mohseni, 2018).

### 1.3 Ιδιότητες και χαρακτηριστικά

Το αντιμόνιο έχει μεταλλική λάμψη και χρώμα ασημένιο είναι κρυσταλλικό και κατατάσσεται στα ημι-μέταλλα ή μεταλλοειδή. Αφού ανήκει στα ημι μέταλλα οι φυσικές του ιδιότητες είναι πιο κοντά στο θείο και άλλα αμέταλλα ενώ οι χημικές του ιδιότητες είναι αντίστοιχες των μετάλλων. Δεν παρουσιάζει τις ιδιότητες των τυπικών μετάλλων, έτσι δεν είναι ελατό αλλά σκληρό και εύθρυπτο, επίσης δεν είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και το σημείο τήξης του είναι οι 630,6 °C. Επιπλέον, μια ιδιαιτερότητα του αντιμονίου είναι πως κατά την στερεοποίηση του από την υγρή φάση επεκτείνεται σε αντίθεση με τα περισσότερα μέταλλα (Krebs, 2006). Οι οξειδωτικές βαθμίδες του αντιμονίου είναι  $Sb^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^0$ . Λόγω των γεωχημικών ιδιοτήτων του το αντιμόνιο προκύπτει στη φύση με μέταλλα των ομάδων 11(Cu, Ag) 14 (Sn, Pb), 15 (Bi) και 16 (Se, Te) του περιοδικού πίνακα. Το αντιμόνιο συναντάται συχνά σε κοιτάσματα πολύτιμων μετάλλων όπως ο χρυσός και το ασήμι ενώ σε κοιτάσματα ορυκτών συνήθως προκύπτει στην τρισθενή μορφή του συνδεδεμένο με το θείο (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014).

*Πίνακας 2. Ιδιότητες του αντιμονίου (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014)*

Property	Value	Units
Symbol	Sb	
Atomic number	51	
Atomic weight	121.75	
Density at 25 °C	6692	kg/m <sup>3</sup>
Hardness (Mohs scale)	3.0	
Melting point	631	°C
Boiling point	1587	°C
Specific heat capacity at 25 °C	0.21	J/(g °C)
Electronegativity (Pauling scale)	2.05	
Electrical potential	0.21	V
Electrical resistivity at 25 °C	0.40	μΩ m
Thermal conductivity	25	W/(m °C)
Latent heat of fusion	163	kJ/kg
Latent heat of vaporisation	1602	kJ/kg

## 1.4 Ορυκτολογία και Κοιτασματολογία

Το αντιμόνιο είναι στοιχείο με περιεκτικότητες μόλις 0.2 με 0.5 ppm για τον ηπειρωτικό φλοιό της γης, ενώ η συγκέντρωση του στους ωκεάνιους βασάλτες περίπου 0.02 με 0.08 ppm. Με συγκέντρωση λοιπόν λίγο μικρότερη του θαλλίου που βρίσκεται στα 0.5 ppm και του αργύρου στα 0.08 ppm, συμπεραίνεται πως το αντιμόνιο δεν είναι άφθονο στη γη. Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί πάνω από 264 διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις που περιέχουν αντιμόνιο. (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014)

Ορυκτολογικά το αντιμόνιο συναντάται κυρίως στη μορφή θειούχων ορυκτών όπως του στιμπνίτη, με τη μορφή σουλφοαλάτων όπως τον τετραεδρίτη ή προκύπτει μαζί με βαρέα μέταλλα χαλκό, μόλυβδο και υδράργυρο, ενώ πιο σπάνια εντοπίζεται αυτοφύες (Anderson, 2012). Γεωχημικά το αντιμόνιο έχει συγγένεια με το αρσενικό και τον υδράργυρο. Εξ αιτίας της στενής ορυκτολογικής συσχέτισης με το ασήμι της συγγένειας με τα κοιτάσματα χρυσού το αντιμόνιο μπορεί να αποτελεί δείκτη δυναμικού υπαρξης πολύτιμων μετάλλων για ορισμένα κοιτάσματα. Όταν κοιτάσματα στιμπνίτη εκτίθενται στην επιφάνεια αποσαθρώνονται σε φάσεις οξειδίων όπως, ο κερμεσίτης, ή ο βαλεντινίτης/σεναρμονίτη. (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014)

Οικονομικού ενδιαφέροντος είναι κυρίως τα ορυκτά του αντιμονίου με περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 10% σε αντιμόνιο.

*Πίνακας 3. Ορυκτά αντιμονίου με συγκεντρώσεις αντιμονίου μεγαλύτερες από 70% Sb και πρόσθετα ορυκτά αντιμονίου (με έντονους χαρακτήρες) που συνήθως απαντώνται σε κοιτάσματα μεταλλεύματος που φέρουν αντιμόνιο (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014)*

Mineral	Formula	% Sb	Mineral	Formula	% Sb
Antimony	Sb	100.00	<b>Ullmannite</b>	NiSbS	57.29
Senarmontite	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88.39	<b>Berthierite</b>	FeSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	56.94
<b>Valentinite</b>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83.53	<b>Aurostibite</b>	AuSb <sub>2</sub>	55.28
Nisbite	NiSb <sub>2</sub>	80.58	<b>Chalcostibite</b>	CuSbS <sub>2</sub>	48.81
Onoratoite	Sb <sub>8</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub>	79.78	<b>Jamesonite</b>	Pb <sub>4</sub> FeSb <sub>6</sub> S <sub>14</sub>	35.39
Cervantite	Sb <sup>3+</sup> Sb <sup>5+</sup> O <sub>4</sub>	79.19	<b>Tetrahedrite</b>	(Cu,Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	29.64
Stibiconite	Sb <sup>3+</sup> Sb <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH)	76.37	<b>Famatinite</b>	Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	27.63
Sarabauite	CaSb <sub>10</sub> O <sub>10</sub> S <sub>6</sub>	75.62	<b>Dyscrasite</b>	Ag <sub>3</sub> Sb	27.34
<b>Kermesite</b>	Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O	75.24	<b>Boulangerite</b>	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	26.44
Coquandite	Sb <sub>6</sub> O <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)	75.11	<b>Boumonite</b>	PbCuSbS <sub>3</sub>	24.91
<b>Stibnite</b>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	71.68	<b>Pyrrargyrite</b>	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	22.48
<b>Breithauptite</b>	NiSb	67.47	<b>Freibergite</b>	(Ag,Cu,Fe) <sub>12</sub> (Sb,As) <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	18.93
<b>Stibarsen</b>	SbAs	61.91	<b>Stephanite</b>	Ag <sub>2</sub> SbS <sub>4</sub>	15.42
			<b>Vinciennite</b>	Cu <sub>10</sub> Fe <sub>4</sub> Sn(As,Sb)S <sub>16</sub>	3.83

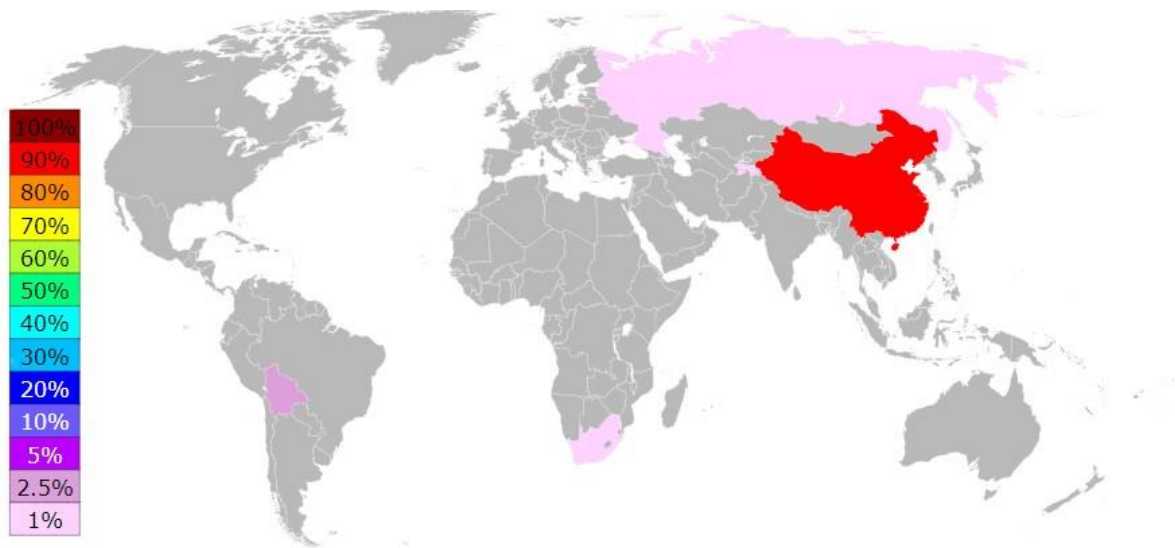
Ο στιμπνίτης (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), είναι το κυρίαρχο κοιτάσμα του αντιμονίου και αυτό με την μεγαλύτερη βιομηχανική αξία. Τα κοιτάσματα στιμπνίτη εντοπίζονται κυρίως σε χαλαζιακές φλέβες και περιέχουν μικρές ποσότητες χρυσού και άργυρου. (Anderson, 2012)

Τα κοιτάσματα αντιμονίου διακρίνονται από τη μεταλλική και ορυκτολογική τους σύνθεση σε



- i. απλά κοιτάσματα τα οποία αποτελούνται κυρίως από στιμπνίτη συνήθως μαζί με σιδηροπυρίτη και λίγο χρυσό ή και μικρές ποσότητες μεταλλικών σουλφιδίων. Τα σημαντικότερα παραδείγματα κοιτασμάτων απλού τύπου είναι αυτά του Μεξικού, της Βολιβίας, του Περού, της Κίνας, της Δημοκρατίας της Νότιας Αφρικής, της Γιουγκοσλαβίας, της Αλγερίας, της Ουγγαρίας, της Τσεχοσλοβακίας, της Ιταλίας και της Ιαπωνίας. (Robert R Seal II, 2017)
- ii. σύνθετα πολυμεταλλικά κοιτάσματα με μεταβλητή περιεκτικότητα σε στοιχεία όπως ο χρυσός, ο άργυρος, το τελλούριο, το σελήνιο, το αρσενικό, το αντιμόνιο και άλλα βασικά μέταλλα όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014). Τα μεταλλεύματα των σύνθετων κοιτασμάτων γενικά εξορύσσονται κυρίως για μόλυβδο, χρυσό, ασήμι, ψευδάργυρο ή βολφράμιο. Το μεγαλύτερο μέρος του αντιμονίου που παράγεται στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Αυστραλία και τον Καναδά προέρχεται από σύνθετα κοιτάσματα (Robert R Seal II, 2017).

Τα περισσότερα κοιτάσματα αντιμονίου είναι υδροθερμικής προέλευσης και μπορούν να διακριθούν τρεις κύριοι τύποι αποθέσεων αντιμονίου, με βάση την παραγωγή ρευστών και την πηγή μετάλλων: (i) υδροθερμική (επιθερμική) προέλευση χαμηλής θερμοκρασίας σε ρηχά περιβάλλοντα φλοιού που σχετίζονται με μαγματικά ρευστά. ii) μεταμορφογενής υδροθερμική προέλευση σε περιβάλλοντα ενοποιημένου φλοιού που προέρχεται από ρευστά φλοιού, η οποία προκαλείται από μαγματική θερμότητα και αποβάλλεται από μαγματική θερμότητα και αποβαλλόμενα ρευστά και iii) συστήματα χρυσού με μειωμένη εισχώρηση. (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014)



Εικόνα 2: Η παγκόσμια παραγωγή αντιμονίου για το 2010 βασισμένη σε αναφορά σχετικά με το αντιμόνιο της USGS, το 2012 Πηγή:

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:World\\_Antimony\\_Production\\_2010.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:World_Antimony_Production_2010.svg)

Μακράν η Κίνα κυριαρχεί σε πόρους και αποθέματα αντιμονίου. Η ορογενετική ζώνη της Νοτιοανατολικής Κίνας είναι ο κυρίαρχος πόρος στον κόσμο για το αντιμόνιο. Φιλοξενεί πάνω από 500 γνωστά κοιτάσματα. Φιλοξενεί το γιγαντιαίο κοιτάσμα Xikuangshan Sb στο Xiangzhong. Φιλοξενεί επίσης πολλά άλλα μεγάλα κοιτάσματα στην περιοχή Xuefeng με ξεχωριστή ένωση W-Au-Sb. Το κοιτάσμα Xikuangshan στην επαρχία Hunan της Κίνας είναι η κύρια πηγή αντιμονίου της Κίνας και είναι ενεργό από τον 16ο αιώνα. Το κοιτάσμα αποτελείται από τέσσερα μεγάλα μεταλλεύματα και αρκετά μικρότερα.

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα αντιμονίου στη Ρωσία είναι τα κοιτάσματα αντιμονίου-χρυσού Sarylakh και Sentachan στην περιοχή Yakutiya της ανατολικής Ρωσίας. Οι εκτιμήσεις των πόρων που περιέχονται σε αυτά τα κοιτάσματα ποικίλλουν. Η GeoProMining Ltd. ανέφερε ότι αυτά τα δύο κοιτάσματα περιέχουν το 5% των παγκόσμιων αποθεμάτων αντιμονίου με μέση περιεκτικότητα σε αντιμόνιο 14%

Στη Νότια Αφρική, στο ενοποιημένο ορυχείο Murchison υπάρχει το πιο σημαντικό κοιτάσμα αντιμονίου στη γραμμή αντιμονίου της Νότιας Αφρικής

Το κοιτάσμα κίτρινης πεύκης στην κομητεία Valley του Αϊντάχο περιέχει τον μεγαλύτερο πόρο αντιμονίου στις Ηνωμένες Πολιτείες και παράγεται κατά διαστήματα από το 1932 έως το 1992. (Robert R Seal II, 2017)

Στην Ευρώπη επιβεβαιωμένα 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 (Tzamos et al., 2019).

## 1.5 Οικονομικά στοιχεία

### 1.5.1 Γιατί το αντιμόνιο είναι κρίσιμο μέταλλο

Η σπουδαιότητα του αντιμονίου ως στοιχείο επισημαίνεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση ήδη από το 2010, όπου το αντιμόνιο συγκαταλέχθηκε στη λίστα των κρίσιμων πρώτων υλών (Critical Raw Materials) με σταθερή θέση στη λίστα από τότε. Οι κρίσιμες πρώτες ύλες αναφέρονται σε ύλες στρατηγικής σημασίας για την διαβίωση και την ομαλή λειτουργία των βιομηχανιών και της οικονομίας στην Ευρώπη, επομένως είναι ύψιστης σημασίας η δυνατότητα πρόσβασης και ανεφοδιασμού τους. Τα κριτήρια κρισιμότητας μιας πρώτης ύλης προσδιορίζονται από την οικονομική σημασία και την ικανότητα ανεφοδιασμού της.

Η οικονομική σημασία του αντιμονίου έγκειται στην ευρεία χρήση του στη βιομηχανία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω και κυρίως την αποδοτικότητα που έχει σαν επιβραδυντικό φλόγας χωρίς να υπάρχει προς το παρόν αξιόλογο υποκατάστατο του στην αγορά.

Το ρίσκο ανεφοδιασμού υπάρχει λόγω της επικράτησης της Κίνας ως παγκόσμιος σχεδόν προμηθευτής σε αντιμόνιο αφού αντιπροσωπεύει το 55% της παγκόσμιας παραγωγής. Κατά τα έτη της πανδημίας του COVID-19 υπήρξε δραματική άνοδος της τιμής του αντιμονίου στην παγκόσμια αγορά λόγω έλλειψης αποθεμάτων ως αποτέλεσμα περιβαλλοντικών ελέγχων στην Κίνα και προσωρινών διακοπών λειτουργίας των ορυχείων. Η έλλειψη πρώτων υλών σε συνδυασμό με τις παγκόσμιες καθυστερήσεις αποστολής προκάλεσε έλλειψη εφοδιασμού εξευγενισμένου αντιμονίου στην αγορά και η τιμή του αντιμονίου έφτασε τα 6.65 \$ ανά 0,453 κιλά τον Οκτώβριο του 2021 σε σύγκριση με την ετήσια μέση τιμή των 2.67 \$ ανά 0,453 κιλά το 2020. Στην ΕΕ δεν πραγματοποιείται εξόρυξη μεταλλευμάτων αντιμονίου ή παραγωγή συμπυκνωμάτων αντιμονίου, αυτό κάνει την ΕΕ καθαρό εισαγωγέα με εξάρτηση από τις εισαγωγές κατά 100%.

*Πίνακας 4. μεγαλύτεροι παραγωγοί αντιμονίου στον κόσμο σύμφωνα με το U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2022*

**World Mine Production and Reserves:** Reserves for Australia and Burma were revised based on Government and industry reports.

	Mine production		Reserves <sup>7</sup>
	2020	2021 <sup>e</sup>	
United States	—	—	<sup>8</sup> 60,000
Australia	3,900	3,400	<sup>9</sup> 100,000
Bolivia	2,600	2,700	310,000
Burma	2,200	2,000	140,000
Canada	2	2	78,000
China	61,000	60,000	480,000
Guatemala	80	80	NA
Iran	400	400	NA
Kazakhstan	100	100	NA
Kyrgyzstan	—	—	260,000
Mexico	700	700	18,000
Pakistan	17	20	26,000
Russia (recoverable)	25,000	25,000	350,000
Tajikistan	13,000	13,000	50,000
Turkey	1,330	1,300	100,000
Vietnam	390	400	NA
World total (rounded)	111,000	110,000	>2,000,000

Σύμφωνα με το U.S. Geological Survey 2022, σχεδόν το 90% της παραγωγής ορυχείων αντιμονίου προέρχεται επί του παρόντος από τρεις χώρες την Κίνα, τη Ρωσία και το Τατζικιστάν. Το υπόλοιπο 10% προέρχεται από άλλες χώρες.

Πίνακας 5. Η αγορά του αντιμονίου σήμερα – μεγαλύτεροι εισαγωγείς και εξαγωγείς, πηγή: Antimony Ore Market Report: Production, Companies, Trends, (globenewswire.com)

Οι μεγαλύτεροι εισαγωγείς και εξαγωγείς μεταλλεύματος αντιμονίου	
Εισαγωγές	\$188.7 Εκατομμύρια δολάρια
Εξαγωγές	\$253.0 Εκατομμύρια δολάρια
Πρώτοι Εισαγωγείς	Κίνα, Ινδία, Βιετνάμ
Πρώτοι Εξαγωγείς	Αυστραλία, Ρωσία, Τατζικιστάν

## 1.6 Πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή αντιμονίου

Η πρωτογενής παραγωγή αντιμονίου φτάνει το 80% μέσα από την εξόρυξη του, ενώ η δευτερογενής καλύπτει το υπόλοιπο 20% κυρίως μέσα από την ανακύκλωση μπαταριών μολύβδου και από την ανακύκλωση υπολειμμάτων από τη βιομηχανία χαλκού, χρυσού και μολύβδου. Ο τομέας επιβραδυντικών φλόγας αντιπροσωπεύει το 55% της πρωτογενούς κατανάλωσης αντιμονίου παγκοσμίως και περίπου το 90% της παγκόσμιας κατανάλωσης τριοξειδίου του αντιμονίου. Στον τομέα των επιβραδυντικών φλόγας, το τριοξείδιο του αντιμονίου δρα σε συνέργεια συνήθως με το βρώμιο και το χλώριο. Επί του παρόντος, η παραγωγή τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) με βάση το αντιμόνιο καλύπτει το 90% παγκοσμίως στην παραγωγή τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET).

Πίνακας 6. Αναλυτικός πίνακας κύριων παραγωγών αντιμονίου και των προϊόντων αντιμονίου που παράγονται (Moosavi-Khoonsari et al., 2022)

Country	Mine Product. (t) [21]	Reserves (×1000 t) [21]	Main Producers [4]	Product [4]	Total Production Capacity (×1000 t/y Sb) [4]
USA	NA	60	Amspec Chemical Corporation	Trioxide	15
			Laurel Industries Inc.	Trioxide	12.5
			Great Lakes Chemical (Anzon)	Trioxide	6
			United States Antimony Corporation	Metal, Trioxide, Na-antimonate	1.5
Australia	3400	100	Sunshine Mining and Refining	Metal, Na-antimonate	1.5
Bolivia	2700	310	Enal	Trioxide	9.3
Burma	2000	140			
Canada	2	78			
China	60,000	480	Hsikwangshan Mining Administration	Metal, Oxides, Na-antimonate	30 N/A
			Dachang Mining Administration	Metal	10
			Guzhou Dushan Dongfeng	Metal, Trioxide	4
			Hubei Chongyang	Metal, Trioxide	4
			Hunan Chenzhou Mining Co, Ltd.,	N/A	N/A
			Guangxi China Tin Group Limited	N/A	N/A
			Yunnan Muli antimony industry Co., Ltd.	N/A	N/A
Xikuangshan Flash-Antimony Industry Limited	Metal [25]	40			
Guatemala	80	NA			
Iran	400	NA			
Kazakhstan	100	NA			

Kyrgyzstan	NA	260	Kadamjaisk Antimony Combine	Metal, Trioxide	20
Mexico	700	18			
Pakistan	20	26			
Russia (Recoverable)	25,000	350			
Tajikistan	13,000	50			
Turkey	1300	100			
Vietnam	400	NA			
France	NA		Société Industrielle et Chimique de L'Aisne Mines de la Lucette AMG antimony [26]	Metal, Trioxide Metal Trioxide	12 9.5 10
Belgium	NA		Campine Union Minière/Umicore [5]	Trioxide Na-antimonate	10 6
Oman			Strategic and Precious Metals Processing (SPMP)	Metal, Trioxide	20 [27]
World Total (Rounded)	110,000	>2000			

Για την Ελλάδα το οικονομικό ενδιαφέρον έγκειται στην επίτευξη πρωτοφανούς αξιοποίησης του αντιμονίου από τα θειούχα συμπτυκνώματα της Ολυμπιάδας και του Στρατωνίου. Ακόμη ένας λόγος είναι η οικονομικής ποινή που επιβάλλεται, λόγω της παρουσίας του (Sb) στα συμπτυκνώματα αλλά και της επιπρόσθετης οικονομικής ενίσχυσης από την πώληση του, σε περίπτωση που το τελικό αποτέλεσμα φθάσει σε εμπορεύσιμη μορφή. Τα συμπτυκνώματα της Ολυμπιάδας περιέχουν αντιμόνιο σε ποσοστό που αγγίζει σχεδόν το 10% και η μέση περιεκτικότητα ανέρχεται σε 3,52% (δεδομένα ετών 2017-2019). Αντίστοιχα, για το συμπτύκνωμα του Στρατωνίου το μέγιστο ποσοστό αντιμονίου ανέρχεται σε 0,9%, με μέση περιεκτικότητα 0,48% (δεδομένα έτους 2018)

## 1.7 Αντιμόνιο στο περιβάλλον

Η ύπαρξη του αντιμονίου στο περιβάλλον οφείλεται σε δύο παράγοντες, τις φυσικές διεργασίες και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι φυσικές διεργασίες αναφέρονται κυρίως στις ενδογενείς διεργασίες και τα φυσικά φαινόμενα τα οποία βοηθούν την διάλυση και μετανάστευση του αντιμονίου στο έδαφος και τους υδροφόρους ορίζοντες, τέτοιες είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και οι εξαλλοιώσεις πετρωμάτων που φέρουν αντιμόνιο. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες αφορούν την εξόρυξη την εκμετάλλευση και την κατασκευή προϊόντων με αντιμόνιο, από τις οποίες αυξάνεται η έκλυση ρύπων αντιμονίου στο περιβάλλον. (Long et al., 2020; Filella et al., 2002; He et al., 2012; Ungureanu et al., 2015; Hu et al., 2017)

Η παγκόσμια παραγωγή αντιμονίου αυξάνεται κατά 5,6% σε βάθος εκατό χρόνων από το (1913 έως το 2013 (Herath et al., 2017 όπως αναφέρεται στον Henckens et al., 2016) και για το 2023 εκτιμάται ότι φτάνει όπως 110.000 τόνους (U.S. Geological Survey, 2023). Με τόσο μεγάλη αγορά και παγκόσμια κατανάλωση το αντιμόνιο αφήνει πίσω του τεράστιες ποσότητες ρύπων και ειδικότερα αποθειωμένες σκωρίες, στερεά

απόβλητα, μεταλλο-αλκαλικά υπολείμματα και σκόνη (Herath et al., 2017 όπως αναφέρεται στον Guo et al., 2014a).

### 1.7.1 Η τοξικότητα του αντιμονίου

Το αντιμόνιο παρουσιάζει παρόμοια γεωχημική συμπεριφορά με το αρσενικό καθώς, ανήκουν στην ίδια ομάδα και επίσης παρόμοια τοξικότητα. Σε αντίθεση όμως με το αρσενικό το αντιμόνιο δεν έχει μελετηθεί στον ίδιο βαθμό επομένως τα στοιχεία των μηχανισμών κινητικότητας του από πρωτογενείς και δευτερογενείς ορυκτολογικές φάσεις είναι περιορισμένα (Herath et al., 2017).

Οι ανόργανες ενώσεις του αντιμονίου είναι πιο τοξικές από τις οργανικές του και το τρισθενές αντιμόνιο είναι δέκα φορές πιο τοξικό από το πεντασθενές. Το τρισθενές αντιμόνιο συναντάται κυρίως σε αναγωγικά περιβάλλοντα ενώ το πεντασθενές σε οξειδωτικά (Long et al., 2020).

Τελικά, το αντιμόνιο στο περιβάλλον θα καταλήξει είτε στο έδαφος είτε στα ιζήματα, όπου η κινητικότητά του ελέγχεται κυρίως από το pH και από την παρουσία ένυδρων οξειδίων του σιδήρου, του μαγγανίου και του αλουμινίου στα οποία προσροφάται το αντιμόνιο. (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014)

### 1.7.2 Οι επιπτώσεις του αντιμονίου στην ανθρώπινη υγεία

Το Sb και οι ενώσεις του διαταράσσουν την ισορροπία ιόντων στα κύτταρα και μπορούν να προκαλέσουν κυτταρική υποξία (Long et al., 2020 όπως αναφέρεται στον Yang et al., 2015). Η εισπνοή του αντιμονίου έχει αναφερθεί ότι προκαλεί πνευμονίτιδα, ίνωση, βλάβη του μυελού των οστών και καρκινώματα (Long et al., 2020 όπως αναφέρεται στον Kang et al., 2000). Επιπλέον, αυξημένη και μακροχρόνια πρόσληψη Sb προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, συμπεριλαμβανομένης της άμεσης βλάβης των πνευμόνων και εμφάνιση καρκίνου (Long et al., 2020 όπως αναφέρεται στον Qi et al., 2017). Το τριοξείδιο του αντιμονίου ( $Sb_2O_3$ ) είναι πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, ενώ οι καρκινογόνες επιδράσεις του τρισουλφιδίου του αντιμονίου ( $Sb_2S_3$ ) στον άνθρωπο δεν έχουν προσδιοριστεί σύμφωνα με την ταξινόμηση του Διεθνούς Οργανισμού Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) (Herath et al., 2017 όπως αναφέρεται στον Ungureanu et al., 2015).

Το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας των ΗΠΑ (NIOSH) έχει θέσει ένα συνιστώμενο όριο έκθεσης για το αντιμόνιο  $0,5 \text{ mg/m}^3$  κατά μέσο όρο σε μια εβδομάδα εργασίας 40 ωρών (Ulrich Schwarz-Schampera, 2014 όπως αναφέρεται στο NIOSH, 2010)

### 1.7.3 Περιβαλλοντικές νομοθεσίες για το αντιμόνιο στο νερό και το έδαφος

Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα γεωργικά εδάφη είναι 10 mg/kg για το αντιμόνιο ενώ για το αρσενικό φτάνει τα 15-20 mg/kg (Multani et al., 2016) όπως αναφέρεται στον Kabata-Pendias, 2011) Κοντά στις βιομηχανικές περιοχές οι συγκεντρώσεις του αντιμονίου μπορεί να φτάσουν συγκεντρώσεις της τάξης των 15,000 mg/kg ακόμη και 80,200 mg/kg που μετρήθηκαν σε σημεία στην νότια Τοσκάνη και τη Νέα Ζηλανδία (Multani et al., 2016 όπως αναφέρεται στους Wilson et al., 2004; Selim, 2012).

Η παγκόσμια συγκέντρωση αντιμονίου σε μη μολυσμένα φυσικά νερά είναι συνήθως πολύ κάτω από 1  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Το πιο φυσικό αντιμόνιο στα γλυκά νερά προέρχεται από την αποσάθρωση των βράχων και τις απορροές του εδάφους (Filella et al., 2002a). Οι ανθρωπογενείς τοποθεσίες και οι γύρω περιοχές τους έχουν συνήθως συγκεντρώσεις μιας έως δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τα φυσικά νερά, στην Κίνα, αυτό βρέθηκε να είναι τόσο υψηλό όσο 263  $\mu\text{g/L}$  σε ορισμένα φυσικά νερά ορυχείων. 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  $\mu\text{g/L}$ , 5  $\mu\text{g/L}$ , 6  $\mu\text{g/L}$  και 5  $\mu\text{g/L}$ , αντίστοιχα (Multani et al., 2016, Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 1998; USEPA, 1999· ΠΟΥ, 2006· He et al., 2012)

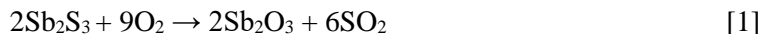
Η ανθρωπογενής συγκέντρωση αντιμονίου στα συστήματα αέρα, εδάφους και νερού έχει αποδειχθεί ότι είναι τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την φυσική. (Multani et al., 2016)

## 2 Η εξαγωγική μεταλλουργία του αντιμονίου

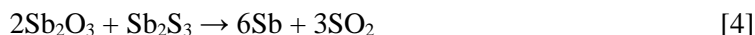
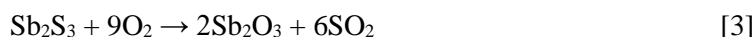
### 2.1.1 Η πυρομεταλλουργική κατεργασία

Η πυρομεταλλουργία υπήρξε η κύρια διαδικασία εξαγωγής αντιμονίου (παράγοντας περισσότερο από το 90% της παγκόσμιας ποσότητας Sb) για την πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή (Multani et al., 2016) όπως αναφέρεται στον Dupont et al., 2016). Σύμφωνα με την περιεκτικότητα σε αντιμόνιο στο μετάλλευμα ή το συμπύκνωμα στιμπνίτη, εφαρμόζονται διαφορετικά είδη πυρομεταλλουργικών προσεγγίσεων σε βιομηχανικό επίπεδο (Anderson, 2012).

Σε περίπτωση μεταλλεύματος χαμηλής ποιότητας που περιέχει 5–25% αντιμόνιο, η κατάλληλη μέθοδος είναι η εξάτμιση οξειδίων με φρύξη στους 1000 °C όπου εκλύεται αέριο  $\text{SO}_2$  και παράγεται τριοξείδιο του αντιμονίου σε σκόνη το οποίο στη συνέχεια ανάγεται σε μεταλλικό αντιμόνιο με τη βοήθεια άνθρακα όπως φαίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις (Anderson, 2012 όπως αναφέρεται στους Vladislav, 1981; Xikuangshan Administration of Mines, 1964; Yong-Fu and Wei-Tao, 1981):



Για τον ενδιάμεσο βαθμό, δηλαδή 25 – 40% Sb, τα μεταλλεύματα τήκονται σε φρεατώδη κάμινο στους 1300–1400°C παράγοντας καθαρό μέταλλο Sb, αέριο SO<sub>2</sub> και σκωρία. Η διεργασία περιγράφεται θεωρητικά από τις παρακάτω εξισώσεις :



Τέλος, στην περίπτωση μεταλλευμάτων υψηλής ποιότητας που περιέχουν 45 – 60% Sb, το αντιμόνιο εξάγεται με πύρωση στους 550-600 °C :



Ή γίνεται καταβύθιση με σιδήρο όπως περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις :



Τα προϊόντα των παραπάνω διεργασιών απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία και εξευγενισμό ώστε το αντιμόνιο να τηρεί τα βιομηχανικά και εμπορικά κριτήρια ( $\geq 99\%$  σε αντιμόνιο και  $\leq 0.3\%$  σε ακαθαρσίες). Ωστόσο ο καθαρισμός από συγγενικά στοιχεία όπως ο μόλυβδος και το αρσενικό αποτελούν το μεγαλύτερο πρόβλημα στο στάδιο του εξευγενισμού σε αντίθεση με στοιχεία όπως ο σίδηρος και το θείο. Μια συνήθης πρακτική για την αφαίρεση του θείου είναι η προσθήκη Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και οξυγόνου ή NaOH με αποτέλεσμα τον σχηματισμό αντιμονιακού νατρίου που αφαιρείται από το τήγμα (Moosavi-Khoonsari et al., 2022):



## 2.2 Η υδρομεταλλουργική κατεργασία

Όπως αναφέρθηκε η πυρομεταλλουργία είναι κατάλληλη μόνο για υψηλής ποιότητας μεταλλεύματα Sb (περισσότερο από 5% περιεκτικότητα σε Sb), καταναλώνει ενέργεια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας και, επιπλέον, υπάρχει περιβαλλοντική ανησυχία όσον αφορά την ατμοσφαιρική ρύπανση από την παραγωγή SO<sub>2</sub> και υπολειμμάτων αρσενικού-αλκαλίων. Λύση στα παραπάνω δίνει η υδρομεταλλουργία (Dembele et al., 2022 όπως αναφέρεται στους Akcil et al., 2021; Panda κ.ά., 2016α). Σε βιομηχανικό επίπεδο, η



υδρομεταλλουργική διεργασία χρησιμοποιείται για την εκχύλιση Sb από τα απλά ή σύνθετα μεταλλεύματα/συμπυκνώματά του. Οι δύο πιο διαδεδομένες υδρομεταλλουργικές μέθοδοι για την εξαγωγή αντιμονίου είναι τα αλκαλικά σουλφίδια και τα όξινα χλωρίδια με τα πρώτα να χρησιμοποιούνται ευρέως καθώς έχουν υψηλότερη εκλεκτικότητα και δεν προκαλούν διάβρωση του εξοπλισμού σε σύγκριση με τα όξινα χλωρίδια (Anderson, 2001, 2012; Multani κ.ά., 2016). Βιομηχανικά η μέθοδος των αλκαλικών σουλφιδών έχει εφαρμοστεί στην Κίνα, την Αυστραλία και τις ΗΠΑ σε βιομηχανική κλίμακα (Zhang et al., 2019)

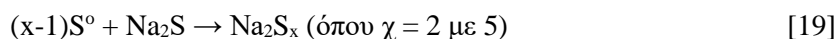
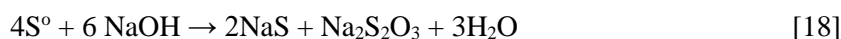
Η μέθοδος των αλκαλικών σουλφιδίων περιλαμβάνει την εκχύλιση του μεταλλεύματος  $Sb_2S_3$  με αλκαλικό διάλυμα θειούχου νατρίου ( $Na_2S$ ) και υδροξειδίου του νατρίου ( $NaOH$ ). Το  $NaOH$  προστίθεται για την πρόληψη της υδρόλυσης του  $Na_2S$  ( $pH > 12$ ) όπως φαίνεται και από την αντίδραση 3, καθώς και για τη διαλυτοποίηση του  $Sb_2S_3$  (αντίδραση 2) με την παραγωγή αλκαλικών οξοθειοαντιμονιτών και θειοαντιμονιτών όταν το  $Na_2S$  δεν επαρκεί στο διάλυμα εκχύλισης ( $Na_2S$  και  $NaOH$ )



Επιπλέον μετά την εκχύλιση του στιμπνίτη το αντιμόνιο εξάγεται στην υδατική φάση σχηματίζοντας ένα διάλυμα θειοαντιμονιούχου νατρίου σύμφωνα με τις εξισώσεις (Dembele et al., 2022b όπως αναφέρεται στους στους Ubaldini et al., 2000a; Smincakov και Komorov, 2008):



Για την παραπάνω μέθοδο υδρομεταλλουργικής κατεργασίας είναι συνηθισμένη η προσθήκη στοιχειακού θείου καθώς αποτελεί εναλλακτικό εκχυλιστικό μέσο. Ο συνδυασμός υδροξειδίου του νατρίου και στοιχειακού θείου οδηγεί στη δημιουργία ενώσεων πολυσουλφιδίων. Παράλληλα στα σουλφίδια δημιουργούνται επίσης ενώσεις πολυθειούχου νατρίου ταυτόχρονα με θειοθειικό νάτριο. Το σύστημα περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Εξαιτίας της οξειδωτικής δύναμης των πολυσουλφιδίων στο θειοαντιμονιούχο νάτριο, η κυρίαρχη ένωση στο διάλυμα είναι η παρακάτω :



Η ανάκτηση του αντιμονίου μετά την εκχύλιση πραγματοποιείται συνήθως με ηλεκτρολυτική εξαγωγή, σε διαφραγματικά ή μη διαφραγματικά κελιά. Οι βασικές αντιδράσεις ανόδου είναι οι εξής :

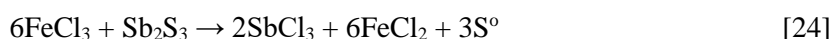


ενώ, της καθόδου:



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

Άλλη υδρομεταλλουργική μέθοδος είναι η εκχύλιση σε όξινα χλωριούχα διαλύματα ( $\text{FeCl}_3$  και  $\text{HCl}$  ως διάλυμα εκχύλισης). Δεν επιλέγεται, παρόλα αυτά, λόγω χημικής περιπλοκότητας, θέματα όξινων αερίων εκχύλισης, συσσώρευσης ιόντων σιδήρου και χαμηλότερα ποσοστά εκχυλιστικής ικανότητας σε ό,τι αφορά το αρσενικό και το αντιμόνιο (σε θερμοκρασία χαμηλότερη των  $100^\circ\text{C}$ ), συγκριτικά με την εκχύλιση με αλκαλικά θειούχα διαλύματα. Σε αυτό το σύστημα συνυπάρχει  $\text{HCl}$  σε συνδυασμό με διάλυμα χλωριούχου σιδήρου  $\text{FeCl}_3$  (Anderson, 2012).



Το διάλυμα χλωριούχου σιδήρου αποτελεί οξειδωτικό και ταυτόχρονα παράγοντα χλωρίωσης για μετατροπή του αντιμονίου που βρίσκεται στο θειούχο συμπύκνωμα σε ένα χλωριούχο σύμπλοκο, με παράλληλη παραγωγή στοιχειακού θείου. Σε περιπτώσεις όπου το αντιμόνιο έχει ήδη οξειδωθεί μπορεί να οδηγηθεί απευθείας σε εκχύλιση με  $\text{HCl}$  χωρίς την ανάγκη για  $\text{FeCl}_3$  (Anderson, 2018).



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

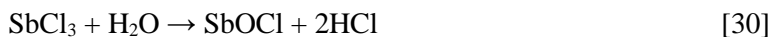
Καθοδική αντίδραση:



Ανοδική αντίδραση:



Εναλλακτικά με καθίζηση δια υδρολύσεως του αντιμονίου από το διάλυμα ως στερεό οξυχλωριούχο αντιμόνιο. Έπειτα στο ίζημα προστίθεται αμμωνία, ώστε μετά την αντίδραση να παραχθεί καθαρό οξείδιο του αντιμονίου (Anderson, 2012)



## 2.3 Μέθοδοι ανάκτησης του αντιμονίου

Γενικότερα έχουν εφαρμοστεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι για την ανάκτηση του Sb από διαλύματα ανάλογα με το στόχο που επιδιώκεται (μεταλλουργικός / περιβαλλοντικός κλπ). Στην επεξεργασία των υδάτων, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η χημική καταβύθιση, η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση και οι ηλεκτροχημικές τεχνικές χρησιμοποιούνται επί του παρόντος για την απομάκρυνση του Sb. (Dembale et al., 2022b.) Εκτός από αυτές τις μεθόδους, η υδρόλυση, η εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες και η υδρόλυση χρησιμοποιούνται για ανάκτηση Sb από κυοφορούντα διαλύματα εκχύλισης. Η μέθοδος ανάκτησης του Sb εξαρτάται από τον τύπο του διαλύματος εκχύλισης και το τελικό προϊόν.

### 2.3.1 Ανάκτηση μέσω ηλεκτρανάκτησης/ηλεκτρόλυσης

Η πιο συνηθισμένη διαδικασία που εφαρμόζεται για την ανάκτηση του Sb από διαλύματα είναι η ηλεκτροαπόθεση, και οι αντιδράσεις κατά την ηλεκτρόλυση δίνονται παρακάτω (Awe et al., 2013).

Κάθοδος



Ανοδος



Πολλές μελέτες εξακολουθούν να διεξάγονται για τη βελτίωση της ανάκτησης του Sb από διαλύματα, είτε αλκαλικά είτε χλωριούχα, μέσω της εφαρμογής της ηλεκτρανάκτησης. Έχει διαπιστωθεί ότι η ηλεκτρανάκτηση είναι εφαρμόσιμη για την ανάκτηση του Sb από αλκαλικά διαλύματα που προέρχονται από την εκχύλιση θειούχων συμπυκνωμάτων του χαλκού. Η μεμβράνη ηλεκτρανάκτησης έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση του αντιμονίου από διαλύματα τριχλωριούχου Sb. Σε αυτήν την περίπτωση, το διάλυμα που προέκυψε μετά τη εκχύλιση διαχωρίστηκε, καθαρίστηκε και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε ηλεκτρανάκτηση, όπου η άνοδος με την κάθοδο διαχωρίστηκαν με μία μεμβράνη ανόδου. Η ανάκτηση του αντιμονίου σε αυτή την περίπτωση ήταν 97%, στους 55°C και η πυκνότητα του ρεύματος της καθόδου 200A/m<sup>2</sup> (Yang et al,2010).

Από την άλλη πλευρά, για τη μείωση του μεγέθους των κλασικών υδρομεταλλουργικών διεργασιών, αναπτύσσεται επί του παρόντος η ηλεκτρανάκτηση στον πολφό για τον καθαρισμό του αντιμονίου (Sb). Αυτή αποτελείται από την εξαγωγή μετάλλου Sb με ηλεκτρανάκτηση από τον πολφό ταυτόχρονα κατά την διάρκεια της εκχύλισης, δηλαδή σε ένα βήμα. Σε αυτήν τη σχετική έρευνα, διενεργήθηκε σειρά ερευνών (εργαστηριακών, ημι-πilotικών και pilotικών δοκιμών) για την ανάκτηση του αντιμονίου από πολφούς χλωριούχων εκχυλίσεων. Σε αυτό το πλαίσιο, η ανάκτηση του αντιμονίου έφτασε το 99,4% για τη δοκιμή στο εργαστήριο, στις βέλτιστες συνθήκες των 200 g/l NH<sub>4</sub>Cl, 20 g/l HCl, για 6 ώρες στους 60°C. Για την ημι-πilotική δοκιμή, η ανάκτηση του αντιμονίου ήταν 97,5% στις συνθήκες των 2 g/l Fe, 200 g/l NH<sub>4</sub>Cl, 30 g/l HCl, ένταση ρεύματος 120A, 5 kg/h τροφοδοσία στους 60°C. Στην περίπτωση των pilotικών δοκιμών, ανακτήθηκε κατά μέσο όρο 98,0% του αντιμονίου (Wang et al., 2014). Παρόμοιες μελέτες πραγματοποιήθηκαν όπου το εκχυλιστικό μέσο στον πολφό του ηλεκτρολυτικού συστήματος ήταν υδροχλωρικό οξύ (HCl) και χλωριούχο νάτριο (NaCl). Η ανάκτηση του μετάλλου Sb από το ηλεκτρολυτικό κελί υπερέβη το 98% στις βέλτιστες συνθήκες: 6 ώρες εκχύλισης, θερμοκρασία 60°C, 30 g/l HCl, 5 g/l Fe, 30 g/l Sb και πυκνότητα ρεύματος ανόδου 80 A/m<sup>2</sup>. (Zhang et al., 2019).

### 2.3.2 Ανάκτηση μέσω υδρόλυσης

Η υδρόλυση έχει χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία για την ανάκτηση του αντιμονίου (Sb) από το διάλυμα εκχύλισης. Ωστόσο, οι μελέτες εξακολουθούν να διεξάγονται για τη βελτίωση της τεχνικής. Στη διαδικασία αυτή, το ιόν του αντιμονίου (Sb<sup>3+</sup> σε αυτήν την περίπτωση) υδρολύεται στο διάλυμα εκχύλισης μέσω αντίδρασης με το νερό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η γενική εξίσωση εμφανίζεται παρακάτω (Barnum, 1983):



Από το όξινο διάλυμα SbCl<sub>5</sub>, ο Meng κ.ά. (2015) ανέκτησαν το αντιμόνιο (Sb) εφαρμόζοντας υδρόλυση. Η μελέτη επικεντρώθηκε στην εξέταση της αναλογίας υδρόλυσης ( $h=n(H_2O)/n(Sb)$ )(0,5, 1, 1,5 και 2) και

του χρόνου γήρανσης (0, 3, 5 και 7 ημέρες). Η μελέτη έδειξε ότι, με λόγο υδρόλυσης 1,5 και για χρόνο 7 ημερών, η ανάκτηση του Sb έφτασε το 97%. Μια άλλη μελέτη περιλάμβανε την υδρόλυση και την καταβύθιση ορισμένων ενώσεων του Sb ( $\text{SbOCl}$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  και  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) για να αξιολογηθεί η ισορροπία της συγκέντρωσης του  $\text{Sb}^{3+}$  στο διάλυμα  $\text{Sb}_2\text{Cl}_3$  (Tian κ.ά., 2016b).

Οι Ye κ.ά. (2019b) πρότειναν την υδρόλυση ως λύση για την ανάκτηση του Sb από το διάλυμα Sb-Fe για τη δημιουργία του  $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$ . Από τα ευρήματά τους, φαίνεται ότι με θερμοκρασία υδρόλυσης  $30^\circ\text{C}$ , τελικό pH 0,5 και ρυθμό ροής  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,33 mL/min ως διάλυμα εξουδετέρωσης, η ανάκτηση του Sb και του Fe έφτασε το 99,0%. Οι συγγραφείς εξέτασαν την ίδια διαδικασία για την ανάκτηση του Sb από το στείρο διάλυμα μετά τη διεργασία ηλεκτρανάκτησης, προκειμένου να λυθεί το πρόβλημα επεξεργασίας του διαλύματος λόγω της συσσώρευσης του Sb και του Fe στη διαδικασία. Από αυτήν την υδρόλυση και μετά από μια διαδικασία καθαρισμού, επιτεύχθηκε η ανάκτηση υψηλής καθαρότητας  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (<99,5%).

### 2.3.3 Εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες

Η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη (εκχύλιση υγρού-υγρού) είναι μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την ανάκτηση μετάλλων από διάλυμα εκχύλισης με τη χρήση διαφορετικών οργανικών φάσεων (οργανοφωσφορικές ενώσεις, τεταρτοταγείς αμίνες κ.λπ.) (Zante και Boltoeva, 2020). Με βάση τον τύπο του διαλύματος εκχύλισης έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες για την ανάκτηση του Sb.

Οι Sarkar και Dhadke (1999), ανέφεραν ότι το δις(2,4,4-τριμεθυλοπεντυλο)μονοθειοφωσφινικό οξύ (Cyanex 302) είναι χρήσιμο για την εκχύλιση του  $\text{Sb}^{3+}$  από όξινο διάλυμα. Για την εκχύλιση,  $8,5 \times 10^{-2}$  M του Cyanex 302 αραιώθηκαν σε τολουόλιο και η βέλτιστη εκχύλιση επιτεύχθηκε με 1,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  για 3 λεπτά και αναλογία Οργανικής:Υδατική 1:1. Η εκχύλιση ακολουθήθηκε από απογύμνωση της οργανικής φάσης με 8,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ως παράγοντα εκχύλισης για τον ίδιο χρόνο. Η ανάκτηση Sb μετά την απογύμνωση ήταν 98,29% Sarkar και Dhadke, 1999).

### 2.3.4 Ανάκτηση με ιοντοεναλλαγή

Η ανταλλαγή ιόντων (IX) είναι μια διαδικασία στερεού-υγρού που χρησιμοποιεί διαφορετικούς τύπους ρητινών για την εξαγωγή μεταλλικών ιόντων από διάλυμα εκχύλισης (Nguyen and Lee, 2018). Η ανάκτηση του Sb από διάλυμα εκχύλισης με τη μέθοδο ανταλλαγής ιόντων (ρητίνη) έχει διερευνηθεί λιγότερο από τις υπόλοιπες μεθόδους ανάκτησης. Οι περισσότερες από τις μελέτες που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία σχετίζονται με την ανάκτηση Sb από ηλεκτρολύτη χαλκού. Η χρήση μιας αμινοφωσφονικής (αμινο-μεθυλενοφωσφονικό οξύ) ρητίνης C-467 για την απομάκρυνση των  $\text{Sb}^{3+}$  και  $\text{Sb}^{5+}$  με ανταλλαγή ιόντων από όξινους ηλεκτρολύτες χαλκού έχει αναφερθεί από τους Riveros et al. (2008).

### 2.3.5 Ανάκτηση με καταβύθιση και κρυστάλλωση

Καταβύθιση ονομάζεται, γενικά, ο σχηματισμός μίας στερεάς φάσης (άμορφης ή κρυσταλλικής), από υγρό διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει τη διαλυτότητά του. Ένα τέτοιο διάλυμα ονομάζεται υπέρκορο στο συγκεκριμένο συστατικό (Σ.Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004).

Υπάρχουν τρεις κύριοι μέθοδοι για να φτάσει ένα διάλυμα σε κατάσταση υπερκορεσμού:

α. Ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού,

β. Εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη και

γ. με χημική αντίδραση, κατόπιν προσθήκης στο διάλυμα καταλλήλου χημικού αντιδραστηρίου.

Σε δεδομένο διάλυμα, ο υπερκορεσμός εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι η ωθούσα δύναμη της καταβύθισης. (Σ.Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004)

Η αρχή της καταβύθισης μετάλλων και η κρυστάλλωση είναι δύο παρόμοιες μέθοδοι. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει σχηματισμός στερεού από το υδατικό διάλυμα. Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τεχνικών έγκειται στη διάρκεια της διαδικασίας και στη μορφή των τελικών προϊόντων. Η καταβύθιση είναι γενικά γρήγορη και το τελικό προϊόν δεν είναι απαραίτητα κρυσταλλικό ενώ, η κρυστάλλωση είναι ως επί το πλείστον μια αργή διαδικασία και σχηματίζει κρυστάλλους ως τελικά προϊόντα (Dembele et al., 2022b όπως αναφέρεται στον Ma et al., 2020). Και οι δύο αυτές διαδικασίες έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την ανάκτηση Sb από υδατικά διαλύματα.

Οι Wikedzi et al. (2016) μελέτησαν την ανάκτηση του αντιμονίου από αλκαλικά θειούχα κυοφορούντα διαλύματα με καταβύθιση και κρυστάλλωση. Για τη μελέτη τους χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικός παράγοντας και επιτεύχθηκε καταβύθιση >90% του Sb σε διάλυμα. Στη συνέχεια, από το ίδιο αρχικό κυοφορούν διάλυμα, καταβυθίστηκε  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  με την προσθήκη στοιχειακού θείου ως οξειδωτικό παράγοντα.

Στην ίδια έρευνα, ένα συνθετικό διάλυμα (σύσταση διαλύματος  $\text{S}^0\text{-NaOH-Sb}_2\text{S}_3$ ) έχει χρησιμοποιηθεί για την κρυστάλλωση του  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  με ψύξη του κυοφορούντος διαλύματος από τους  $105^\circ\text{C}$  στους  $10^\circ\text{C}$  (Wikedzi et al., 2016).

Σε μια παρόμοια μελέτη, η εκχύλιση Sb από όξινα κυοφορούντα διαλύματα που περιέχουν 6 g/L Sb ως αντιμονικό σίδηρο ( $\text{FeSbO}_4$ ), τον λεγόμενο tripuhyite, έχει διερευνηθεί από τους Multani et al. (2017). Η διαδικασία συνίστατο σε οξειδωτική καταβύθιση χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου (10 wt %)

ως παράγοντα οξείδωσης, προκειμένου να εξασφαλιστεί οξείδωση  $Sb^{3+}$  και  $Fe^{2+}$  για να σχηματιστεί  $FeSbO_4$ .

Πρόσφατα, οι Barragan et al. (2020) πρότειναν την εκχύλιση Sb με καταβύθιση ως προϊόν από διάλυμα εκχύλισης χλωρίου πριν από την ηλεκτρόλυση χαλκού. Με βάση την έρευνα του διαγράμματος Pourbaix, αποδείχθηκε ότι στο διάλυμα χλωρίου, σε  $pH > 1$ , το Sb βρίσκεται σε σταθερή μορφή ως σύμπλοκο  $SbO^+$  το οποίο είναι ικανό να καταβυθιστεί ως  $Sb_2O_3$ . Σε αυτό το εύρος pH, τα ιόντα χλωρίου δεν έχουν καμία επίδραση στη σταθερότητα του Sb. Αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα επέτρεψε στους συγγραφείς να καταβυθίσουν το  $SbO^+$  σε  $Sb_2O_{3(s)}$  (81%) σε  $pH: 2,4$  χρησιμοποιώντας κρυστάλλους NaOH. Σε μια άλλη μελέτη, το Sb ανακτήθηκε από αλκαλικό διάλυμα εκχύλισης  $Na_2S$  με διαδικασία εξάτμισης-κρυστάλλωσης (Han et al., 2020). Εδώ, το διάλυμα θειοαντιμονικού νατρίου μετατράπηκε σε κρύσταλλο  $Na_3SbS_4(H_2O)_9$  με ανάκτηση 93,83% (Dembele et al., 2022b).

### 3 Θεωρητικό υπόβαθρο

Σε προηγούμενη διπλωματική εξετάστηκε επιτυχώς (εξαγωγή Sb  $\approx 100\%$ ) η εξαγωγή αντιμονίου από τα συμπεκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας σύμφωνα με την υδρομεταλλουργική μέθοδο της αλκαλικής θειούχας εκχύλισης. Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόζονταν από την Sunshine Mine στην πόλη Kellogg, του Αϊντάχο, για την κατεργασία αργυρούχων συμπεκνωμάτων του χαλκού, για 60 χρόνια, έως το 2001.

Με δεδομένα λοιπόν, τις συνθήκες εκχύλισης που εφαρμόστηκαν ακολουθεί μελέτη του τρόπου ανάκτησης του αντιμονίου από το κυοφορούν διάλυμα με υδρομεταλλουργικές μεθόδους, πιο συγκεκριμένα έγινε κρυστάλλωση του περιεχόμενου αντιμονίου μετά από ψύξη κυοφορούντος διαλύματος αλκαλικής θειούχας εκχύλισης συμπεκνώματος γαληνίτη με τη μορφή θειοαντιμονικού νατρίου  $Na_3SbS_4$ . Η καταβύθιση βασίστηκε κυρίως στη μελέτη των (Wikedzi et al., 2016) σύμφωνα με την οποία πρώτα έγιναν δοκιμές σε συνθετικά διαλύματα παρασκευασμένα από σκόνη θειούχου αντιμονίου ( $Sb_2S_3$ ) και έπειτα πάνω σε σκωρίες οξειδίων του μόλυβδου. Η ανάκτηση μέσω καταβύθισης αναφέρεται επίσης από την πατέντα των Anderson et al, USA Patent No 5290338 όπου γίνεται λόγος για ελάχιστη συγκέντρωση του αντιμονίου στο διάλυμα στα 45g/L και οξείδωση του περιεχόμενου αντιμονίου πριν την ψύξη προκειμένου να διευκολυνθεί η κρυστάλλωση. Οι μέθοδοι εκχύλισης και καταβύθισης δοκιμάστηκαν πρώτα σε συνθετική πηγή αντιμονίου ( $Sb_2S_3$ ) από την οποία παρασκευάστηκαν συνθετικά διαλύματα και έπειτα στα συμπεκνώματα γαληνίτη της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής.

### 3.1 Η εκχύλιση με τη μέθοδο των αλκαλικών σουλφιδίων

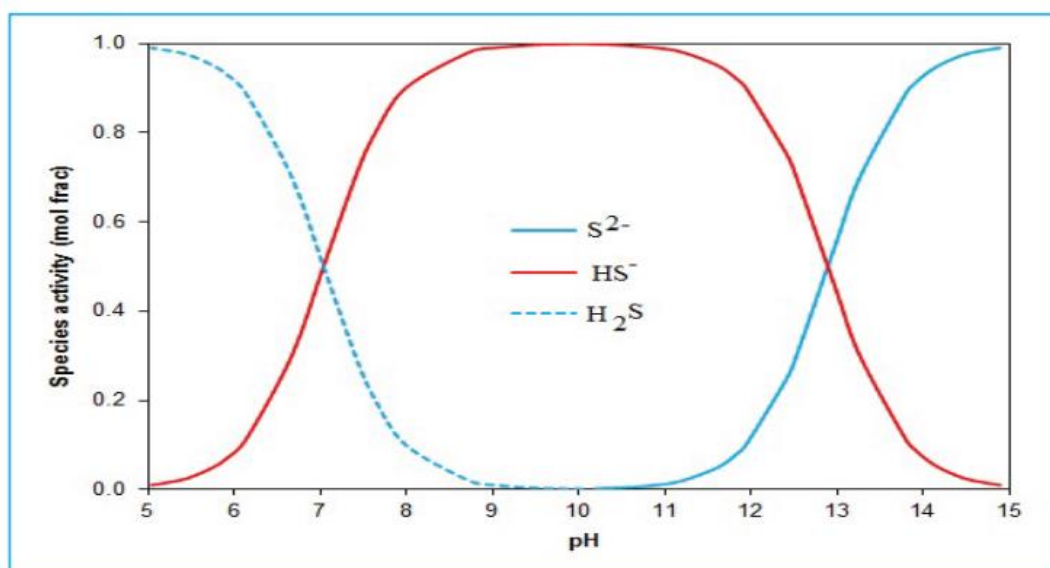
Το διάλυμα εκχύλισης αποτελείται από ένα μίγμα NaOH - Na<sub>2</sub>S. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, το θειούχο νάτριο διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα ιόντα θείου ανάλογα με το pH αντιδρούν με ιόντα υδρογόνου σχηματίζοντας σύμπλοκα ιόντα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις ισοροπίας:



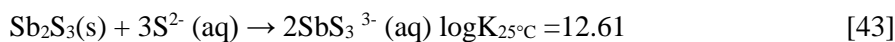
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μία σύσταση των μοριακών συγκεντρώσεων S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup> και H<sub>2</sub>S στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH για μία συνολική συγκέντρωση θειούχων 1.0 M (Awe, 2013).



Σχήμα 1: Απεικόνιση των μοριακών συγκεντρώσεων S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup> και H<sub>2</sub>S στο διάλυμα εκχύλισης συναρτήσει του pH (Ayowole Awe S. 2013)

Φαίνεται πως η συγκέντρωση ιόντων του θείου αυξάνεται εκθετικά όταν το pH ξεπερνά την τιμή 10. Το ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον είναι απαραίτητο για να αποφευχθεί η υδρόλυση των ιόντων του θείου και συνεπώς την έκλυση τοξικού αερίου H<sub>2</sub>S. 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):





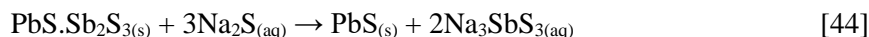
Το αντιμόνιο και το αρσενικό συμπεριφέρονται παρόμοια κάτω από τις κοινές συνθήκες εκχύλισης των αλκαλικών θειούχων διαλυμάτων. Όμως, η διαλυτότητα του αρσενικού στο αντιδραστήριο είναι διπλάσια αυτής του αντιμονίου. Όταν το αρσενικό βρίσκεται στο συμπύκνωμα με τη μορφή του αρσενοπυρίτη είναι αδιάλυτο,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

Η εκλεκτικότητα του θειούχου νατρίου συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα, όπου φαίνεται πως η διαλυτότητα θειούχων μεταλλικών ενώσεων πέραν του αντιμονίου και του αρσενικού του κασσίτερου και του υδράργυρου είναι εξαιρετικά χαμηλή. Επομένως συμπεραίνεται πως το θειούχο νάτριο είναι εκλεκτικό ως προς το αντιμόνιο που προέρχεται από θειούχα συμπυκνώματα.

Πίνακας 7. Διαλυτότητες συσχετιζόμενων μεταλλικών θειούχων ενώσεων στο διάλυμα θειούχου νατρίου

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

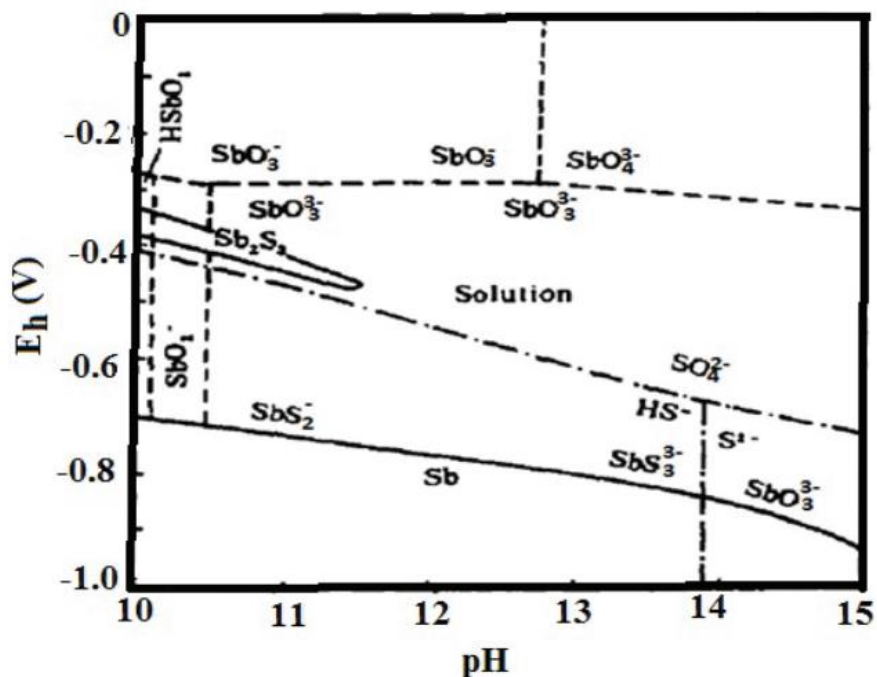
Κάτω από τις θειούχες συνθήκες εκχύλισης υψηλής θερμοκρασίας και αλκαλικότητας pH >12, η αντίδραση εκχύλισης για το συμπύκνωμα γαληνίτη είναι (Awe, 2013):



### 3.2 Διάγραμμα “Eh-pH” για το σύστημα Sb-S-H<sub>2</sub>O

Στις οξειδωμένες του μορφές το αντιμόνιο έχει σθένη +3 και +5 που σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα σουλφιδίου και δυαδικές ενώσεις θείου. Το διάγραμμα σταθερότητας Eh-pH για το σύστημα Sb-S-H<sub>2</sub>O απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα. Από την εικόνα είναι φανερό ότι σε αλκαλική περιοχή αρνητικού δυναμικού το διάλυμα περιέχει μονοπυρηνικά σύμπλοκα ιόντα (SbS<sub>2</sub><sup>-</sup>, SbS<sub>3</sub><sup>3-</sup> και SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup>), πολυπυρηνικά

σύμπλοκα ιόντα ( $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$  και  $\text{Sb}_2\text{S}_6^{6-}$ ), όπως επίσης σύμπλοκα ιόντα μερικών οξειδίων ( $\text{SbSO}^-$  και  $\text{SbSO}^{2-}$ ) και πλήρων οξειδίων ( $\text{SbO}^{2-}$ ,  $\text{SbO}_3^{3-}$ ,  $\text{SbO}^{3-}$  και  $\text{SbO}_4^{3-}$ ) (Awe, 2013).



Σχήμα 2: Διάγραμμα Eh-pH για το σύστημα Sb-S-H<sub>2</sub>O στους 25° C, (*Sb*)T = 1 mol/kg και (*Sb*)T = 3 mol/kg (Ayowole Awe S., 2013).

Κατά μήκος της γραμμής ισορροπίας στερεού/υγρού (S/L) αντιμονίου και με αυξανόμενο pH, το δυναμικό θα μετατοπιστεί στα αρνητικά, με την επικράτηση σύμπλοκων ιόντων αντιμονίου με μικρότερο αριθμό ατόμων θείου στην ένωση ( $\text{SbS}^{2-}$ ). Σταδιακά θα γίνει η μετάβαση σε μεγαλύτερο αριθμό ατόμων θείου και ταυτόχρονα κάποια από τα άτομα αυτού θα αντικατασταθούν στα σύμπλοκα αντιμονίου από το οξυγόνο, οπότε σε  $\text{pH} > 13,8$  η κυρίαρχη ένωση στο διάλυμα θα είναι το τριοξείδιο του αντιμονίου ( $\text{SbO}_3^{3-}$ ).

Ο σχηματισμός του  $\text{SbO}_3^{3-}$  θα λάβει χώρα κατά τη διάρκεια της εκχύλισης όταν η ποσότητα ιόντων θείου στο διάλυμα θα είναι ανεπαρκής. Κατά συνέπεια, το αντιδραστήριο NaOH, που έχει προστεθεί, τελικά να διαλύσει το αντιμόνιο, σύμφωνα με την αντίδραση :



Σε αναλογία μοριακών συγκεντρώσεων θείου-αντιμονίου 1/3 [(*Sb*)T/(*S*)T=1/3], η περιοχή σταθερότητας για το  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  είναι στενή. Όταν η αναλογία αυτή μειωθεί κάτω του 0,25 ή είναι κοντά σε αυτό, η περιοχή όπου κανονικά βρίσκεται το  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  εξαφανίζεται και η περιοχή του διαλύματος επεκτείνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η εκχύλιση του αντιμονίου από τα ορυκτά του να διεξάγεται καλύτερα όταν ισχύει (*Sb*)T/(*S*)T

$\leq 0.25$ . Τέλος η περίσσεια ελεύθερων ιόντων σουλφιδίου δρα ανασταλτικά στη διαδικασία ηλεκτροανάκτησης του αντιμονίου.(Awe, 2013)

### 3.3 Η καταβύθιση του αντιμονίου

Η μέθοδος ανάκτησης που επιλέχθηκε για το αντιμόνιο είναι αυτή της καταβύθισης επομένως είναι σκόπιμο το κυοφορούν υγρό που θα προκύψει μετά την εκχύλιση να είναι υπέρκορο σε αντιμόνιο. Εξαιτίας της απουσίας θερμοδυναμικών δεδομένων για τη διαλυτότητα των ενώσεων του αντιμονίου σε τόσο αλκαλικά διαλύματα, χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία από έρευνες πάνω στην καταβύθιση αντιμονίου από αλκαλικά διαλύματα.

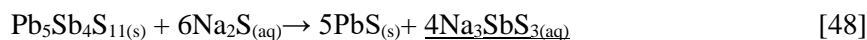
Για τη διασφάλιση καλύτερων αποτελεσμάτων καταβύθισης είναι σημαντικό το αντιμόνιο να βρίσκεται στην πεντασθενή του μορφή, καθώς παρουσιάζει καλύτερες ικανότητες κρυστάλλωσης απ' ότι το τρισθενές αντιμόνιο. ( Anderson,1994 )

Ωστόσο μετά την εκχύλιση τόσο του θειούχου αντιμονίου όσο και του συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας παράγονται στο διάλυμα θειοανιόντα, κάποια από τα ανιόντα είναι θειοαντιμονιώδη ( $\text{SbS}_3^{3-}$ ) όπου το αντιμόνιο είναι στην τρισθενή του μορφή και κάποια θειοαντιμονιακά ( $\text{SbS}_4^{3-}$ ) όπου το αντιμόνιο είναι στην πεντασθενή του μορφή όπως φαίνεται και από τις παρακάτω αντιδράσεις εκχύλισης :

Οι αντιδράσεις εκχύλισης για το θειούχο αντιμόνιο:



Η πιο χαρακτηριστική αντίδραση εκχύλισης του αντιμονίου για το συμπύκνωμα γαληνίτη είναι αυτή του μπουλανζεριτή που είναι μια από τις επικρατέστερες φάσεις του (Megaloudi et al., 2022).



Προκειμένου λοιπόν να μετατραπούν τα τρισθενή ιόντα σε πεντασθενή απαιτείται οξείδωση του διαλελυμένου συμπλόκου αντιμονίου εντός του κυοφορούντος διαλύματος.

Μετά την οξείδωση το διάλυμα ψύχεται ώστε να φτάσει σε σημείο κορεσμού και σαν αποτέλεσμα να καταβυθιστεί το αντιμόνιο στη φάση του θειοαντιμονιακού νατρίου.

Το θειοαντιμονικό νάτριο ή τετραθειοαντιμονικό νάτριο(V) είναι ανόργανη ένωση με τύπο  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  και ανήκει στα σουλφοάλατα. Η ένυδρη εκδοχή της χημικής ουσίας,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , είναι γνωστή ως άλας του Schlippe, που πήρε το όνομά του από τον Johann Karl Friedrich von Schlippe (1799-1867)( Encyclopedia Britannica (11th ed.)).

Το θειοαντιμονιακό άλας του νατρίου βρίσκει εφαρμογή κυρίως σαν χημικό αντιδραστήριο ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μελέτες που περιστρέφονται γύρω από την κρυσταλλική του δομή, η οποία παρουσιάζει ομοιότητες με αυτήν άλλων υπεραγωγίων υλικών. Το  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  προέρχεται από μια οικογένεια δομικά και χημικά συγγενών υλικών με βάση το  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ , η οποία περιλαμβάνει τα  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PSe}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  και  $\text{Na}_3\text{SbSe}_4$ , και έχει αποτελέσει το επίκεντρο αρκετών μελετών. Η οικογένεια των υλικών χαρακτηρίζεται από μεταβάσεις τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής σε κυβική και σαν αποτέλεσμα έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα αποδίδεται στην μετακίνηση ιόντων νατρίου μεταξύ πλησιέστερων γειτονικών τοποθεσιών κατά μήκος των κρυσταλλογραφικών αξόνων. Το ένυδρο θειοαντιμονιακό άλας του νατρίου αποτελείται από τα τετραεδρικά τετραθειοαντιμονικά (V) ανιόντα  $\text{SbS}_3^{-4}$  και τα κατιόντα νατρίου  $\text{Na}^+$ , τα οποία είναι ενυδατωμένα. Μέσα σε αυτή την οικογένεια υλικών λοιπόν το  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  ξεχωρίζει εξαιτίας της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητάς του 1-3 mS/cm στους 25°C, της ευνοϊκής σύνθεσης του, της χημικής του σταθερότητας στον αέρα και της συμβατότητας του με μεταλλική άνοδο Na. ( Larry E. Rush et al,2017)

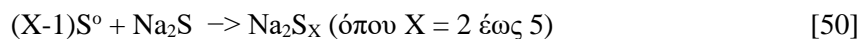
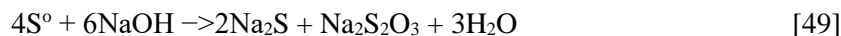
Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών το θειοαντιμονικό νάτριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης στερεάς κατάστασης για μπαταρίες ιόντων νατρίου. Οι μπαταρίες ιόντων νατρίου είναι διαθέσιμη λύση για αποθήκευση ενέργειας με χαμηλό κόστος, λόγω της αφθονίας του νατρίου, του χαμηλού κόστους και του μειωμένου περιβαλλοντικού αντίκτυπου σε σχέση με τις αντίστοιχες μπαταρίες λιθίου υψηλής απόδοσης. (Saeed Ahmadi Vasselabadi et al 2021)

Εναλλακτικά το παραγόμενο άλας μπορεί να επαναδυναμωποιηθεί σε νερό ή νερό και αλκαλικό διάλυμα και να επανακρυσταλλωθεί μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή καθαρότητα ή μπορεί να διαλυτοποιηθεί και να γίνει ηλεκτρανάκτηση του αντιμονίου σε μεταλλική μορφή μέσα κελί ηλεκτρανάκτησης (Anderson et al,USA Patent No 5290338).

### 3.4 Το στάδιο της οξειδωσης

Σε έρευνες των (Anderson et al,USA Patent No 5290338) και (Wikedzi et al., 2016) για την οξείδωση του αντιμονίου χρησιμοποιήθηκε το στοιχειακό θείο.

Ο Anderson χρησιμοποίησε ένα μίγμα  $\text{Na}_2\text{S}$ -  $\text{NaOH}$  και στοιχειακού θείου σε συμπύκνωμα τετραεδρίτη ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) με περιεκτικότητα σε Sb (19.94%). Μετά από πειράματα για να βρεθεί η κατάλληλη συγκέντρωση σουλφιδίων στο διάλυμα ακολούθησε ταυτόχρονη εκχύλιση και οξείδωση. Το στοιχειακό θείο δημιουργεί θειοθειικές και πολυθειούχες ενώσεις στο διάλυμα. Οι πολυθειούχες ενώσεις όχι μόνο παίζουν τα ρόλο του οξειδωτικού παράγοντα αλλά εξυπηρετούν και στην εκχύλιση με την παραγωγή σουλφιδίων:



Εξ' αιτίας της οξειδωτικής ικανότητας των πολυσουλφιδίων το θειοαντιμονιούχο νάτριο μετατρέπεται σε θειοαντιμονιακό νάτριο με το αντιμόνιο να έχει σθένος +5.



Μετά την εκχύλιση το κυοφορούν διάλυμα είναι επιθυμητό να έχει συγκέντρωση τουλάχιστον 40 g/L Sb προκειμένου να είναι υπέρκορο σε αντιμόνιο. Στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται κοντά στους 10°C προκειμένου να ξεκινήσει η κρυστάλλωση. Το αντιμόνιο καταβυθίζεται με τη μορφή θειοαντιμονιακού νατρίου  $Na_3SbS_4$  (Anderson et al, USA Patent No 5290338).

Αντίστοιχα στην έρευνα του ο Wikezdi χρησιμοποίησε ως πρώτη ύλη σκωρίες μολύβδου πυριτίου με περιεκτικότητα σε Sb (6.5%). Ωστόσο επειδή η περιεκτικότητα σε αντιμόνιο είναι αρκετά μικρή απαιτήθηκε εκχύλιση σε δύο στάδια, δηλαδή η δεύτερη εκχύλιση γίνεται με το κυοφορούν διάλυμα της πρώτης, για τον εμπλουτισμό του τελικού κυοφορούντος διαλύματος. Σε αντίθεση με την προηγούμενη έρευνα η οξείδωση γίνεται αφότου γίνει η εκχύλιση.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε θειούχο αντιμόνιο για την παρασκευή συνθετικού διαλύματος βάσει του οποίου θα δοκιμάζονταν η μέθοδος και θα προσδιορίζονταν οι βέλτιστες πειραματικές συγκεντρώσεις και συνθήκες για τα πειράματα εκχύλισης – οξείδωσης και καταβύθισης.

Στην παραπάνω έρευνα χρησιμοποιήθηκαν οξειδωτικοί παράγοντες για το αντιμόνιο με έναν από αυτούς να είναι το στοιχειακό θείο. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την οξείδωση είναι ίδιες με αυτές που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

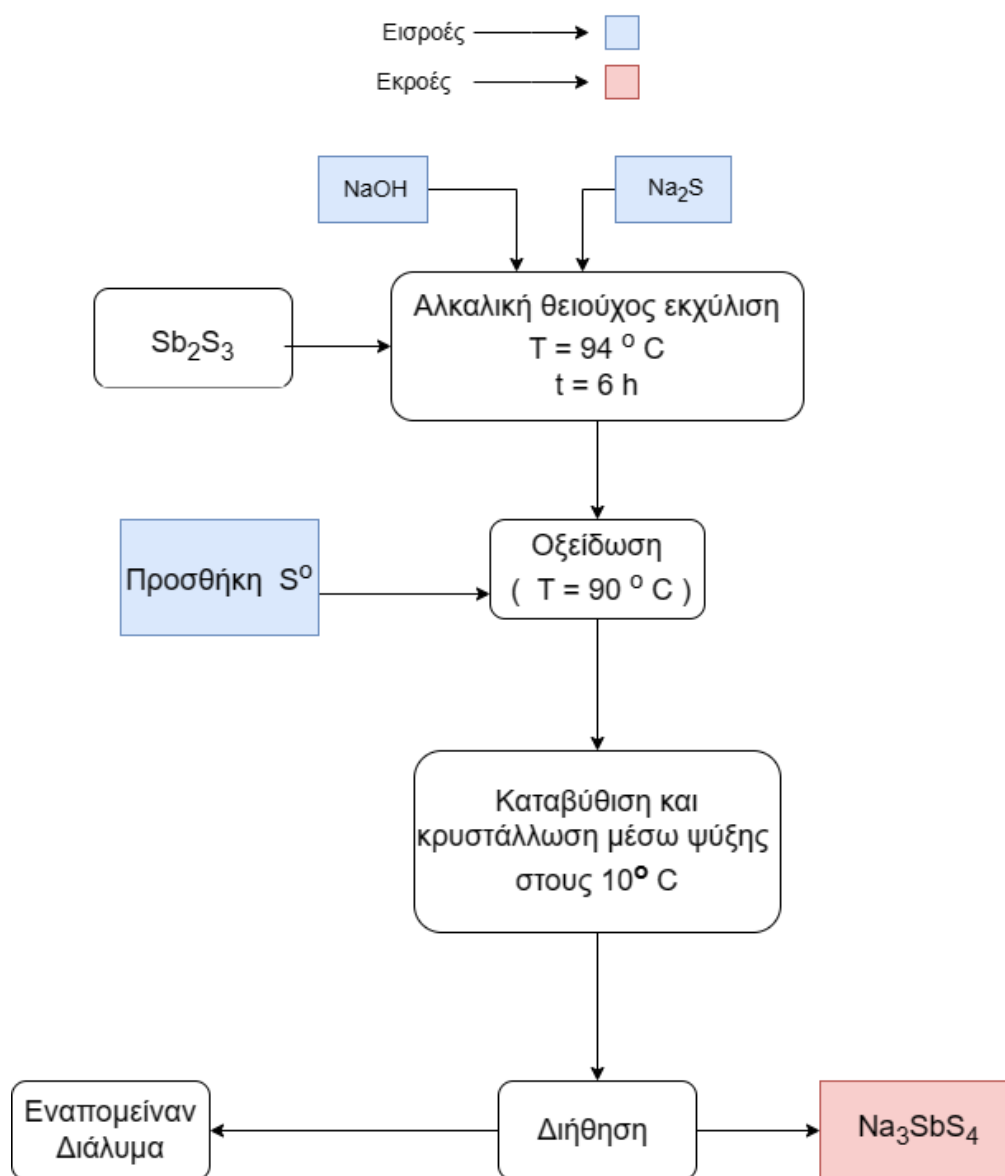
Πρέπει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του στοιχειακού θείου που θα προστεθεί στο διάλυμα είναι κρίσιμης σημασίας καθώς τα πολυσουλφίδια σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να επιδράσουν αρνητικά στην ανάκτηση του αντιμονίου.

Για αυτό και η ποσότητα που επιλέχθηκε παραπάνω έρευνα βασίστηκε σε δοκιμή όπου έγινε καταβύθιση αρσενικού από θειούχα αλκαλικά διαλύματα με την προσθήκη στοιχειακού θείου (Tongamp et al., 2010). Η ποσότητα του στοιχειακού θείου που προστέθηκε ήταν 1/2 κατά βάρος του αντιμονίου στο κυοφορούν διάλυμα. Μετά την προσθήκη του στοιχειακού θείου το διάλυμα ψύχεται και διατηρείται για 24 ώρες στους 30 τους 20 και τους 10°C αντίστοιχα. Το αντιμόνιο καταβυθίζεται ως κρυσταλλικό ίζημα θειοαντιμονιακού νατρίου (Wikedzi et al., 2016).

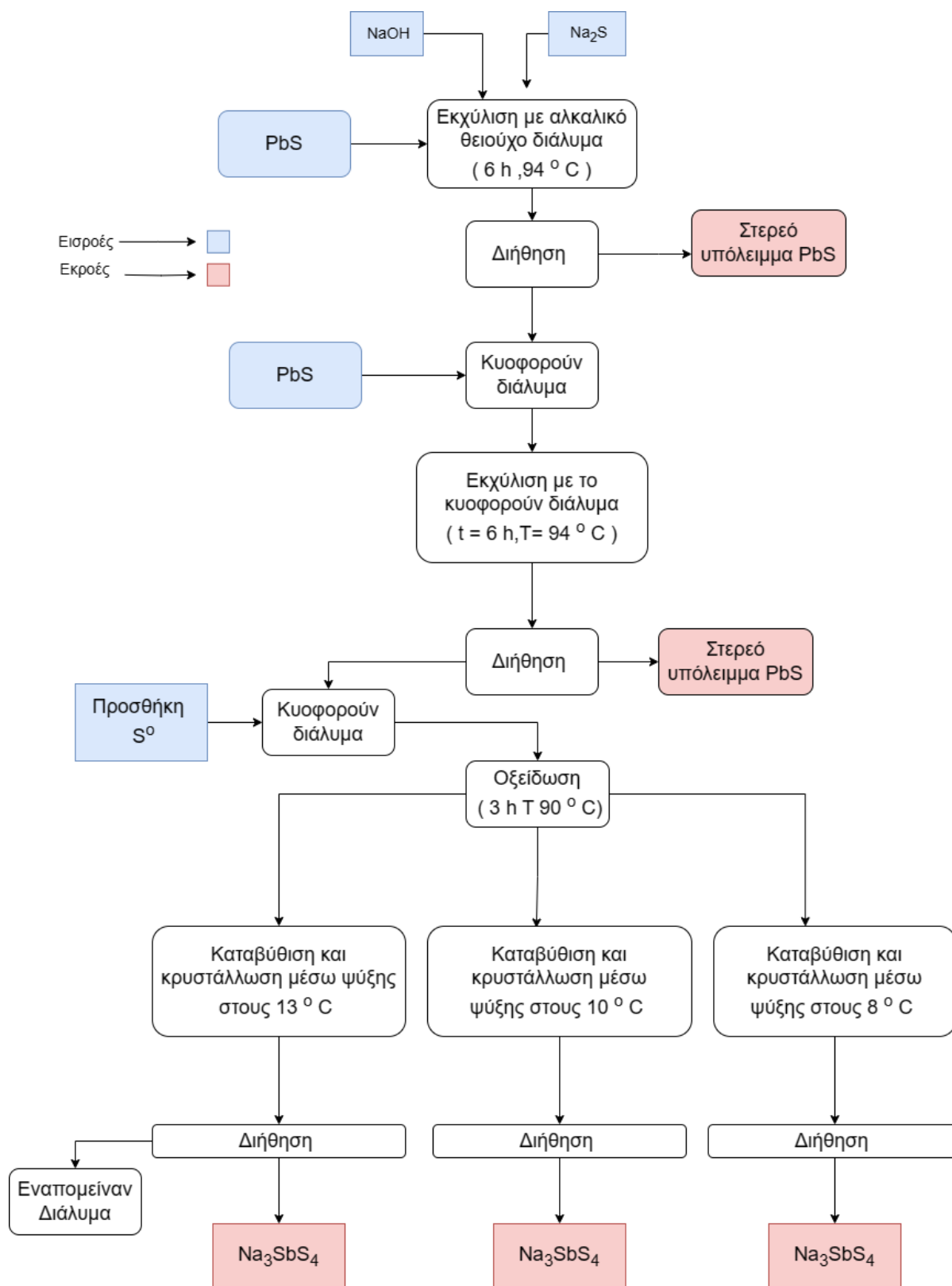
## 4 Πειραματικό μέρος

Τα πειράματα στην παρούσα εργασία εμπνεύστηκαν από τις έρευνες που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 2.3.1, φυσικά μετά από τροποποιήσεις που ταιριάζουν στην πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε. Για τα πειράματα επιλέχθηκαν δύο πηγές αντιμονίου, σκόνη θειούχου αντιμονίου για την δημιουργία συνθετικών διαλυμάτων και συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας. Τα συνθετικά διαλύματα είναι σημαντικά, ώστε να εξακριβωθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου πριν προχωρήσουμε στην εφαρμογή της στο συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας.

Παρακάτω παρουσιάζονται απλοποιημένα τα διαγράμματα ροής των πειραμάτων.



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής πειραμάτων για το  $Sb_2S_3$



Σχήμα 4: Διάγραμμα ροής πειραμάτων για το συμπύκνωμα Ολυμπιάδας

## 4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών για το αντιμόνιο

### 4.1.1 Συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας

Το συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας έχει υγρασία 8,08 % κ.β. σε ξηρή βάση. Η κοκκομετρία του προσδιορίστηκε πρώτα μέσω ξηρής κοσκίνισης για τα κλάσματα +250 $\mu\text{m}$  και με ανάλυση laser για τα κλάσματα -250 $\mu\text{m}$  και τελικά μέσω υγρής κοσκίνισης. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το συμπύκνωμα είναι ένα λεπτομερές υλικό με  $d_{90} = 190\mu\text{m}$ ,  $d_{10} = 2\mu\text{m}$  και  $d_{50} = 41.9\mu\text{m}$ .

Το δείγμα συμπυκνώματος αναλύθηκε με δύο τρόπους α) με διαλυτοποίηση του στερεού και β) με XRF στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας. Τα αποτελέσματα διασταυρώθηκαν με αναλύσεις που έγιναν και στον Ελληνικό Χρυσό και έδειξαν πως το συμπύκνωμα περιέχει κυρίως Pb (52,89 %), S (17,39%), Sb (9,91%), Fe (4,47%), As (2,79%) και Zn (1,73%).

Έπειτα, έγινε ορυκτολογική ανάλυση με τη βοήθεια του XRD. Οι κύριες φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο γαληνίτης (galena, PbS), ο μπουλανζερίτης (Boulangerite,  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ ), ο σφαλερίτης (sphalerite, ZnS), ο τζειμσονίτης (Jamesonite,  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ) και ο χαλαζίας (quartz,  $\text{SiO}_2$ ). Τέλος έγιναν παρατηρήσεις στο SEM σε εγκιβωτισμένο σε ρητίνη συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας καθώς και σε αυτούσιο κοκκώδες υλικό. Από τα αποτελέσματα ταυτοποιήθηκαν οι εξής φάσεις: ο αρσενοπυρίτης ( $\text{FeAsS}$ ), ο σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ), ο βουρνονίτης (burnonite,  $\text{CuPbSbS}_3$ )

Ο χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος έγινε με τη βοήθεια μεθόδων που εκτελέστηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας.

### 4.1.2 Θειούχο Αντιμόνιο III – antimony sulfide III

Για τα συνθετικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε σκόνη θειούχου αντιμονίου III από την εταιρεία SIGMA-ALDRICH με περιεκτικότητα σε Sb 68,5%.

## 4.2 Μέθοδοι και υλικά

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν 10 δοκιμές εκχύλισης, 4 με πρώτη ύλη τη σκόνη του θειούχου αντιμονίου III και 6 με πρώτη ύλη το συμπύκνωμα γαληνίτη. Σε κάθε πείραμα με πρώτη ύλη το συμπύκνωμα Ολυμπιάδας αντιστοιχούν 2 εκχυλίσεις, πιο συγκεκριμένα, πρώτα γίνεται η διήθηση όπου το στερεό υπόλειμμα απομακρύνεται και οδηγείται για ξήρανση και περαιτέρω χαρακτηρισμό και το κυοφορούν χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο σε περαιτέρω εκχύλιση γαληνίτη Ολυμπιάδας με σκοπό την αύξηση της περιεκτικότητας του αντιμονίου στο διάλυμα και τη διατήρηση της αναλογίας S/L η οποία



έχει αποδειχθεί από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και από προηγούμενα πειράματα ότι είναι αποδοτική για 0,2kg/L.

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως για την εκχύλιση του αντιμονίου επιλέχθηκε η μέθοδος της θειούχου εκχύλισης σε αλκαλικό περιβάλλον κατά την οποία εκχυλίζεται και περνάει στην υδατική φάση το αντιμόνιο από το πλούσιο σε αντιμόνιο στερεό συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας. Κατά την εκχύλιση αυτή ο γαληνίτης και τα άλλα θειούχα ορυκτά δεν διαλυτοποιούνται, ενώ το περιεχόμενο αρσενικό μπορεί επίσης να διαλυτοποιηθεί ανάλογα με την ορυκτή φάση στην οποία εμπεριέχεται. Στο συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας το αρσενικό εκχυλίζεται σε πολύ μικρά ποσοστά καθώς, βρίσκεται στο συμπύκνωμα με τη μορφή του αρσενοπυρίτη και είναι αδιάλυτο. Δόκιμές εκχύλισης του συμπυκνώματος Ολυμπιάδας έγιναν εκτενώς σε προηγούμενη διπλωματική εργασία. Επομένως υπάρχουν καταγεγραμμένες και οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης για την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται ώστε να προχωρήσουν σε επόμενο στάδιο τα πειράματα.

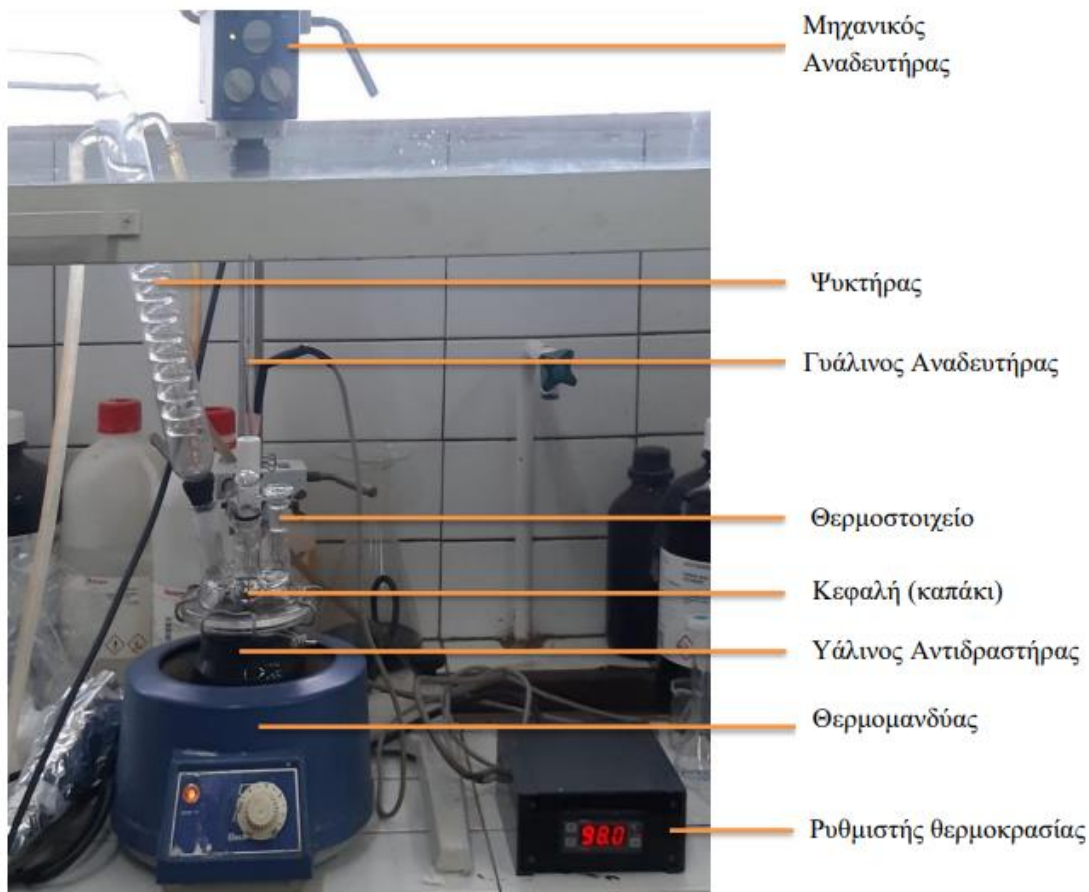
Επομένως, συνολικά 7 διαλύματα οδηγήθηκαν για οξείδωση με στοιχειακό θείο σε αναλογία 1/2 κατά βάρος με το Sb. Μετά την οξείδωση τα διαλύματα διαχωρίστηκαν και όλα τα επιμέρους διαλύματα ψύχθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες προκειμένου να βρεθεί η βέλτιστη θερμοκρασία καταβύθισης.

Ως εκχυλιστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε  $\text{Na}_2\text{S}$  σε συγκέντρωση 150 g/L, πιο συγκεκριμένα το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( Sodium Sulfide nonahydrate, καθαρότητας 98%), μαζί με  $\text{NaOH}$  σε συγκέντρωση 30 g/L. Τέλος για την οξείδωση χρησιμοποιήθηκε στοιχειακό θείο καθαρότητας 99,5 % της εταιρείας Thermo Fisher SCIENTIFIC.

Για τις διηθήσεις χρησιμοποιήθηκε διηθητικό χαρτί διαμέτρου 120 mm και πορώδους 2-4  $\mu\text{m}$  και επιπλέον για μικροδιηθήσεις χρησιμοποιήθηκε φίλτρο κυτταρίνης Whatman πορώδους 0,45  $\mu\text{m}$  και διαμέτρου 47 mm.

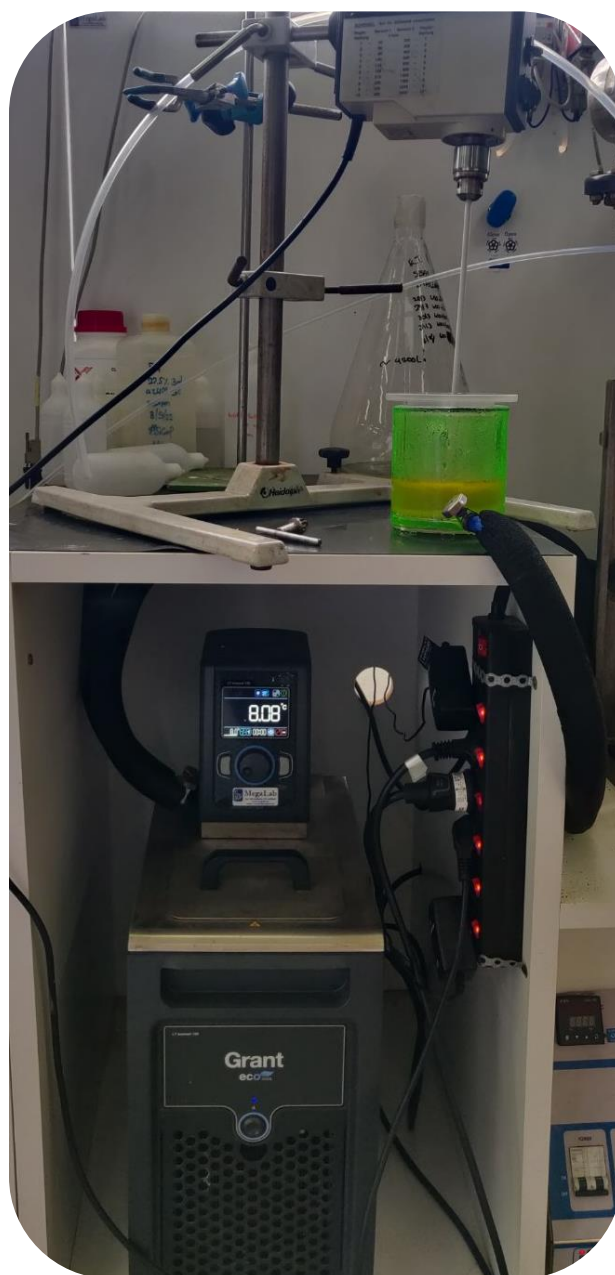
### 4.3 Συσκευές εκχύλισης και ψύξης

Για τις δοκιμές της εκχύλισης και της οξειδωσης, χρησιμοποιήθηκε γυάλινος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 500 ml με ανεξάρτητη κεφαλή με 4 οπές και γυάλινο αναδευτήρα, ο οποίος ήταν τοποθετημένος πάνω σε θερμομανδύα. 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 θερμαίνεται αυτόματα όταν η θερμοκρασία του περιεχομένου πολφού του αντιδραστήρα μειώνεται 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  $H_2S$  που μπορεί να παραχθεί όταν οι τιμές pH του διαλύματος εκχύλισης μειωθούν.



Εικόνα 3: Συσκευή εκχύλισης και βοηθητικός εξοπλισμός

Μετά την εκχύλιση και οξείδωση το διάλυμα διηθείται σε αντλία διήθησης υπό κενό με διηθητικό χαρτί διαμέτρου 120 mm και πορώδους 2-4  $\mu\text{m}$  και μπαίνει σε chiller ώστε να ψυχθεί, να φτάσει το διάλυμα το σημείο κορεσμού και να αρχίσει η καταβύθιση. Η διάταξη του chiller αποτελείται από μια συσκευή LT ecosool 150, δηλαδή, ένα λουτρό ανακυκλοφορίας συνδεδεμένο με σύστημα ελέγχου με ψηφιακή οθόνη για χρήση από -20 έως 100 ° C και από ένα δοχείο με διπλά τοιχώματα στο οποίο θα τοποθετηθεί το προς ψύξη διάλυμα.



Εικόνα 4: Διάταξη του Chiller με το δοχείο διπλού τοιχώματος και τον αναδευτήρα.

#### 4.4 Πειραματική διεργασία

Παρακάτω παρατίθενται εκτενείς περιγραφές των πειραμάτων ανάκτησης αντιμονίου από συνθετικό διάλυμα και από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας οι συνθήκες των οποίων συνοψίζονται στους επόμενους Πίνακες. Οι δοκιμές αυτές έγιναν είτε

- (α) σε ένα στάδιο όπου το αρχικό διάλυμα παρέμεινε σε μια μόνο τελική θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρόνο (Πειράματα 1, 2 και 6) ή
- (β) σε τρία διαδοχικά στάδια, όπου παρέμεινε για συγκεκριμένο χρόνο και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία στο 1<sup>ο</sup> στάδιο, στη συνέχεια άλλαξε η θερμοκρασία όπου παρέμεινε για συγκεκριμένο χρόνο στο 2<sup>ο</sup> στάδιο και τέλος οδηγήθηκε στο 3<sup>ο</sup> στάδιο όπου επίσης άλλαξε η θερμοκρασία όπου παρέμεινε για συγκεκριμένο χρόνο (Πειράματα 0 και 3), ή τέλος
- (γ) το αρχικό δείγμα χωρίστηκε σε τρία (3) υποδείγματα, που το κάθε ένα από αυτά παρέμεινε σε συγκεκριμένο χρόνο και συγκεκριμένη θερμοκρασία (Πειράματα 4 και 5). Στον Πίνακα αυτά εμφανίζονται ως 1<sup>ο</sup>, 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> στάδιο.

Πίνακας 8. Πειραματικές δοκιμές ανάκτησης αντιμονίου από κυοφορούντα διαλύματα

ΑΑ	Αρχικό διάλυμα	1 <sup>ο</sup> στάδιο		2 <sup>ο</sup> στάδιο		3 <sup>ο</sup> στάδιο	
		Χρόνος Παραμονής	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος παραμονής	Θερμοκρασία (°C)
0	Συνθετικό	1 ημέρα	30	1 ημέρα	20	1 ημέρα	10
1	Συνθετικό	1 ημέρα	10	-	-	-	-
2	Κυοφορούν διάλυμα Νο 1 εκχύλισης γαληνίτη	3 ώρες	10	-	-	-	-
3	Συνθετικό	1 ώρα	13	1 ώρα	10	1 ώρα	8
4	Συνθετικό	1,5 ώρα	13	1,5 ώρα	10	1,5 ώρα	8
5	Κυοφορούν διάλυμα Νο 2 εκχύλισης γαληνίτη	1,5 ώρα	13	1,5 ώρα	10	1,5 ώρα	8
6	Κυοφορούν διάλυμα Νο 3 εκχύλισης γαληνίτη	3 ώρες	8	-	-	-	-

Στη συνέχεια αναλύονται περαιτέρω οι δοκιμές καθώς επίσης και τα αρχικά στάδια εκχύλισης για την παραγωγή του κυοφορούντος διαλύματος

##### 4.4.1 Πειράματα ανάκτησης αντιμονίου από συνθετικό διάλυμα:

Τα πειράματα ‘0’ ‘1’, ‘3’ και ‘4’ σχεδιάστηκαν με πρώτη ύλη το  $Sb_2S_3$  για τη δημιουργία συνθετικού διαλύματος από το οποίο γίνεται η εκχύλιση οξειδωση και καταβύθιση μέσω ψύξης με σκοπό την ανάκτηση του αντιμονίου. Έπειτα η οξειδωση έγινε και στο διάλυμα προερχόμενο από το συμπύκνωμα γαληνίτη.

Στόχος των πειραμάτων είναι η δημιουργία υπέρκορου διαλύματος σε αντιμόνιο όπως έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία. Το διάλυμα των πειραμάτων 0 και 1 έχει αντιμόνιο σε συγκέντρωση 45 g/L ενώ το 3 και 4 συγκέντρωση 40g/L και λόγο στερεών -υγρών (S/L) ίσο με 0, 2 kg/L.

### Πείραμα '0'

Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 200 ml προστέθηκε  $\text{Na}_2\text{S}$  σε συγκέντρωση 150 g/L, πιο συγκεκριμένα το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sodium Sulfide nonahydrate, καθαρότητας 98%), και έπειτα  $\text{NaOH}$  με συγκέντρωση 30 g/L. Γίνεται διάλυση των στερεών αντιδραστηρίων σε απιονισμένο νερό με μηχανική ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση. Το διάλυμα που προκύπτει μεταφέρεται σε γυάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα και αναδεύεται με τη βοήθεια γυάλινου αναδευτήρα διπλής προπέλας και προστίθεται σκόνη  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  σε συγκέντρωση 45 g/L. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος πάνω σε θερμομανδύα ο οποίος θερμαίνει το διάλυμα μέχρι τους 90 °C όπου και παραμένει για 3 ώρες μέχρι το πέρας της εκχύλισης.

Πίνακας 9. Δεδομένα πειράματος '0'

Πείραμα '0'	
Πρώτη Ύλη	$\text{Sb}_2\text{S}_3$
Συγκέντρωση $\text{NaOH}$	30 g/L
Συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{S}$	150 g/L
Συγκέντρωση $\text{Sb}$	45 g/L
Προσθήκη $\text{S}$	S/Sb = 1/2 w%
V δ/τος	0.2 L
Χρόνος εκχύλισης	3 h
Χρόνος οξείδωσης	3 h
rpm	200
T (C )	90°C
cooling	1 d – 30 °C
	1 d – 25 °C
	1 d – 10 °C

Μετά το πέρας των 3 ωρών ακολουθεί η προσθήκη στοιχειακού θείου καθαρότητας 99, 5 % της εταιρείας Thermo Fisher SCIENTIFIC προκειμένου να γίνει οξείδωση του αντιμονίου από τρισθενές σε πεντασθενές. Για το σκοπό αυτό ζυγίστηκε και προστέθηκε στοιχειακό θείο  $\text{S}^\circ$  σε αναλογία κατά βάρος με το  $\text{Sb}$ , συγκεκριμένα  $\text{S}^\circ = 1/2 * \text{Sb} = 4,5 \text{ g}$  στον αντιδραστήρα όπου το διάλυμα παρέμεινε για άλλες 3 ώρες. Αμέσως

μετά το διάλυμα αδειάζεται σε διάταξη (chiller) για να ψυχθεί στους 30 °C, στους 20 °C και τέλος στους 10 °C για μία μέρα στην κάθε περίπτωση.

Αφού περάσουν οι τρεις μέρες παρατηρείται πως ο σχηματισμός κρυσταλλικού ιζήματος ξεκινάει στους 10 °C ενώ στους 20 °C και τους 30 °C αντίστοιχα δεν παρατηρείται δημιουργία κρυστάλλων. Το διάλυμα διηθείται ταχύτατα καθώς το κρυσταλλικό ίζημα επαναδιαλυτοποιείται πολύ γρήγορα άπαξ και ανέβει η θερμοκρασία του διαλύματος. Το κρυσταλλικό ίζημα τοποθετείται σε ύαλο που μεταφέρεται σε ξηραντήρα σε θερμοκρασία δωματίου. Από το κυοφορούν διάλυμα λαμβάνεται δείγμα προκειμένου να μετρηθεί το περιεχόμενο αντιμόνιο με τη μέθοδο της φασματομετρίας της ατομικής απορρόφησης (AAS).

### Πείραμα 1

Το πείραμα '1' είναι πανομοιότυπο του πειράματος '0' με εξαίρεση το βήμα της κρυστάλλωσης όπου αντί να αφηθεί το κυοφορούν διάλυμα για 3 ημέρες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, μένει μόνο 1 μέρα στους 10 °C. Η προσαρμογή αυτή έγινε αφότου παρατηρήθηκε πως η κρυστάλλωση αρχίζει σε θερμοκρασία μικρότερη των 20 °C και κοντά στους 10 °C, ενώ σε θερμοκρασία 20 °C και 30 °C δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στο διάλυμα.

Πίνακας 10. Δεδομένα πειράματος '1'

Πείραμα '1'	
Πρώτη Ύλη	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Συγκέντρωση NaOH	30 g/L
Συγκέντρωση Na <sub>2</sub> S	150 g/L
Συγκέντρωση Sb	45 g/L
Προσθήκη S	S/Sb = 1/2
V δ/τος	0.2 L
Χρόνος εκχύλισης	3 h
Χρόνος οξείδωσης	3 h
rpm	200
T (C)	90 °C
cooling	1 d -10 °C

#### 4.4.2 Πειράματα ανάκτησης αντιμονίου από συμπύκνωμα γαληνίτη

Τα πειράματα 2.1, 2.2, 2.3 σχεδιάστηκαν με πρώτη ύλη το συμπύκνωμα γαληνίτη για την ανάκτηση αντιμονίου και εμπεριέχουν το στάδιο της εκχύλισης έπειτα της διήθησης, μετά την οξείδωση με το

στοιχειακό θείο και τέλος την καταβύθιση μέσω της ψύξης. Στόχος των πειραμάτων είναι η δημιουργία υπέρκορου διαλύματος σε αντιμόνιο όπως έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία. Το συμπύκνωμα που χρησιμοποιείται περιέχει περίπου 10% αντιμόνιο επομένως πραγματοποιούνται δύο διαδοχικές εκχυλίσεις μία στο πείραμα 2.1 και μία στο πείραμα 2.2 χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστικό διάλυμα το κυοφορούν διάλυμα του πειράματος 2.1 με σκοπό τον εμπλουτισμό του κυοφορούντος διαλύματος ώστε να φτάσει σε συγκέντρωση αντιμονίου 40 g/L.

### Πείραμα 2.1

Αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα εκχύλισης και σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 ml προστίθεται  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  σε συγκέντρωση 150 g/L και  $\text{NaOH}$  30 g/L. Στη συνέχεια προστίθεται απιονισμένο νερό και γίνεται διάλυση των στερεών αντιδραστηρίων με μηχανική ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση. Έπειτα γίνεται προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τελικού όγκου 400ml στη συνέχεια μεταφέρεται σε γυάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα χωρητικότητας 500 ml και αναδεύεται με τη βοήθεια γυάλινου αναδευτήρα διπλής προπέλας. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος πάνω σε θερμομανδύα ο οποίος θερμαίνει το διάλυμα μέχρι τους 94 °C όπου προστίθενται 80g γαληνίτη ώστε να διατηρηθεί η αναλογία  $S/L = 0,2 \text{ Kg/L}$  και γνωρίζοντας ότι το συμπύκνωμα γαληνίτη περιέχει περίπου 10% αντιμόνιο και ξεκινάει η διαδικασία της εκχύλισης η οποία διαρκεί 6 ώρες



Εικόνα 5: Εικόνα από την εκχύλιση του συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας

Μετά την εκχύλιση γίνεται διήθηση του διαλύματος με αντλία διήθησης υπό κενό και διηθητικό χαρτί διαμέτρου 120 mm και πορώδους 2-4  $\mu\text{m}$  απ' όπου παίρνουμε το κυοφορούν διάλυμα του πειράματος 2.1. Περίπου 10 ml του κυοφορούντος διαλύματος λαμβάνονται και περνούν από μικροδιήθηση με φίλτρο κυτταρίνης Whatman πορώδους 0,45  $\mu\text{m}$  και διαμέτρου 47 mm προκειμένου να μετρηθεί το περιεχόμενο αντιμόνιο με τη μέθοδο της φασματομετρίας της ατομικής απορρόφησης (AAS). Το διάλυμα έχει τελικό όγκο 360 ml.

### Πείραμα 2.2

Το πείραμα ξεκινάει με την εκχύλιση νέου δείγματος PbS το οποίο ζυγίστηκε στα 72 g εφόσον ο όγκος του διαλύματος 2.1 είναι στα 360 ml και θέλουμε να τηρήσουμε την αναλογία  $S/L = 0,2 \text{ Kg/L}$ . Η εκχύλιση γίνεται με το κυοφορούν διάλυμα του πειράματος 2.1 προκειμένου το τελικό κυοφορούν διάλυμα του πειράματος 2.2 να φτάσει σε συγκέντρωση περίπου 40 g/L Sb. Το κυοφορούν διάλυμα του πειράματος 2.1 μεταφέρεται σε γυάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα χωρητικότητας 500 ml, όπου θερμαίνεται έως τους 94 °C και είναι υπό διαρκή ανάδευση στις 400 στροφές. Λίγο πριν το διάλυμα φτάσει τους 94 °C προσθέτουμε τα 72 g PbS και στη συνέχεια ακολουθεί εκχύλιση που διαρκεί 6 ώρες. Μετά το πέρας της εκχύλισης το κυοφορούν διάλυμα περνά από διήθηση και φτάνει τελικό όγκο τα 350 ml. Επαναλαμβάνουμε τη λήψη μερικών ml διαλύματος τα οποία περνούν από μικροδιήθηση προκειμένου να μετρηθεί το περιεχόμενο αντιμόνιο με τη μέθοδο της φασματομετρίας της ατομικής απορρόφησης (AAS).

### Πείραμα 2.3

Τοποθετείται το τελικό κυοφορούν διάλυμα (2.2) στον γυάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα και θερμαίνεται υπό ανάδευση στους 90 °C και στις 200 στροφές. Όταν το διάλυμα φτάσει τους 90 °C προστίθεται το στοιχειακό θείο  $S^\circ$  σε αναλογία κατά βάρος με το Sb, συγκεκριμένα  $S^\circ = \frac{1}{2} * \text{Sb}$  ή 7.6 g  $S^\circ$ . Το διάλυμα διατηρείται στις παραπάνω συνθήκες για 3 ώρες και στη συνέχεια οδηγείται σε chiller και αναδεύεται στις 200 στροφές. Το σημείο κορεσμού του διαλύματος αναμένεται κοντά στους 10 °C επομένως τότε θα αρχίσει και η καταβύθιση.

Πράγματι μέχρι και τους 14 °C δεν παρατηρείται δημιουργία ιζήματος παρά μόνο όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 13,5 °C αρχίζουν να εμφανίζονται μικροί κρύσταλλοι ενώ το διάλυμα είναι διαυγές. Από τους 13 °C έως και τους 11°C το διάλυμα θολώνει και αλλάζει δραματικά αφού ο σχηματισμός κρυστάλλων είναι ραγδαίος. Μόλις το διάλυμα φτάσει τους 10 °C αφήνεται 3 ώρες και έπειτα γίνεται ταχύτατα η διήθηση του ώστε να συλλεχθεί το κρυσταλλικό ίζημα προτού επαναδιαλυτοποιηθεί.



Πίνακας 11. Δεδομένα πειράματος '2'

Πείραμα '2'			
Πρώτη Ύλη	conc. PbS 1	conc. PbS 2	conc. PbS(1+2)
Συγκέντρωση NaOH	30 g/L	PLS 2.1	PLS 2.1+2.2
Συγκέντρωση Na <sub>2</sub> S	150 g/L	PLS 2.1	PLS 2.1+2.2
Συγκέντρωση Sb	20 g/L	21.41 + 20 g/L	40.68 g/L
Προσθήκη S	-	-	7.6 g S <sup>0</sup>
V δ/τος	0.4 L	0.36 L	0.36 L
Χρόνος εκχύλισης	6 h	6 h	-
Χρόνος οξείδωσης	-	-	3 h
rpm	400	400	200
T (°C)	94	94	90
cooling	-	-	3 h -10 °C

Ακολούθησαν ακόμη 4 πειράματα, στα 2 (Πείραμα 3 και 4 ) φτιάχτηκε πάλι συνθετικό διάλυμα ενώ στα άλλα 2 ( Πείραμα 5 και 6 ) το διάλυμα προήλθε από συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας. Εφόσον η θερμοκρασία ψύξης και ο χρόνος παίζουν σημαντικό ρόλο στην καταβύθιση και την τελική ανάκτηση του αντιμονίου τα πειράματα διαφοροποιήθηκαν ως προς την θερμοκρασία και τον χρόνο. Παρατηρήθηκε ότι το σύστημα φτάνει σε ισορροπία περίπου σε 1,5 ώρα.

Πιο αναλυτικά :

- Το κυοφορούν διάλυμα του πειράματος 3 τοποθετήθηκε στο chiller για ψύξη σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες με παραμονή 1 ώρας στην κάθε μια. Εδώ πάρθηκαν δείγματα μετά το πέρας της 1 ώρας σε κάθε θερμοκρασία. Αντίθετα για το πείραμα 4 το κυοφορούν διάλυμα χωρίστηκε σε 3 ισόχωρα υποδείγματα τα οποία παρέμειναν για 1, 5 ώρα το καθένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο χρόνος παραμονής αυξήθηκε κατά μισή ώρα σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα καθώς παρατηρήθηκε ότι η μία ώρα δεν επαρκούσε για να επέλθει χημική ισορροπία. Τα δείγματα εδώ πάρθηκαν στο τέλος της διεργασίας, δηλαδή κατά τον διαχωρισμό του κρυσταλλικού ιζήματος από το διάλυμα.
- Το κυοφορούν διάλυμα του πειράματος 5 διαχωρίστηκε σε τρία ισόχωρα υποδείγματα τα οποία παρέμειναν για 1,5 ώρα το καθένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα δείγματα πάρθηκαν στο τέλος της διεργασίας, δηλαδή κατά τον διαχωρισμό του κρυσταλλικού ιζήματος από το διάλυμα. Τέλος το διάλυμα του πειράματος 6 τοποθετήθηκε στο chiller όπου και παρέμεινε στους 8 °C για 3 ώρες. Το δείγμα πάρθηκε στο τέλος με τον διαχωρισμό του στερεού κρυσταλλικού ιζήματος και του διαλύματος.

Πίνακας 12. Δεδομένα πειραμάτων '3' και '4'

	Πείραμα 3	Πείραμα 4
Πρώτη Ύλη	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Συγκέντρωση NaOH	150 g/L	150 g/L
Συγκέντρωση Na <sub>2</sub> S	30 g/L	30 g/L
Συγκέντρωση Sb	40 g/L	40 g/l
Προσθήκη S	1/2 Sb ( 4 g )	1/2 Sb (8 g)
V δ/τος	0,2 L	0,4 L
Χρόνος εκχύλισης	3 h	3 h
Χρόνος οξείδωσης	3 h	3 h
Rpm	200	200
T (°C )	90	90
Cooling	1h- 13 °C	1,5 h - 13 °C (0,1 L)
	1 h- 10 °C	1,5 h - 10 °C (0,1 L)
	1 h- 8 °C	1,5 h - 8 °C (0,2 L)

Πίνακας 13. Δεδομένα πειραμάτων '5' και '6'

	Πείραμα 5.1	Πείραμα 5.2	Πείραμα 5.3	Πείραμα 6.1	Πείραμα 6.2	Πείραμα 6.3
Πρώτη Ύλη	conc.PbS 1	conc.PbS 2	conc.PbS (1+2)	conc.PbS 1	conc.PbS 2	conc.PbS 3
Συγκέντρωση Na <sub>2</sub> S	150 g/L	PLS 5.1	PLS 5.1 + 5.2	150 g/L	PLS 6.1	PLS6.1 + 6.2
Συγκέντρωση NaOH	30 g/L	PLS 5.1	PLS 5.1 + 5.2	30 g/L	PLS 6.1	PLS6.1 + 6.2
Συγκέντρωση Sb	20 g/L	PLS 5.1+ 20 g/L	PLS 5.3	20 g/L	PLS 6.1+ 20 g/L	PLS 6.3
Προσθήκη S			1/2 Sb			1/2 Sb
Χρόνος εκχύλισης	6 h	6 h		6h	6h	
Χρόνος οξείδωσης			3 h			3h
Rpm	400	400	200	400	400	200
T (°C )	94	94	90	94	94	90
Cooling			1,5 h- 13°C			
Cooling			1,5 h- 10°C			3 h - 8 °C
			1,5 h- 8 °C			

Παρατηρήθηκε πως ο σχηματισμός κρυσταλλικού ιζήματος στα διαλύματα από συμπύκνωμα γαληνίτη ξεκινάει και από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε αντίθεση με τα συνθετικά που η καταβύθιση παρατηρείται σε θερμοκρασία μικρότερη των 14 °C.

Μετά την ψύξη τα στερεά κρυσταλλικά ιζήματα καθώς και τα στερεά υπολείμματα από τις εκχυλίσεις συλλέγονται σε ύαλο μετά από διήθηση του διαλύματος και ξηραίνονται σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια λειοτριβείται δείγμα από κάθε κρυσταλλικό ίζημα και στερεό υπόλειμμα από κάθε εκχύλιση που παράχθηκε και κάνουμε ορυκτολογική ανάλυση μέσω XRD.

## 5 Αποτελέσματα και σχολιασμός

### 5.1 Αποτελέσματα εκχυλίσεων συμπυκνωμάτων γαληνίτη

Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων συμπυκνωμάτων αντιμονίου για την παραγωγή κυοφορούντων διαλυμάτων στα οποία θα πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια ανάκτηση του αντιμονίου συνοψίζονται στον επόμενο Πίνακα

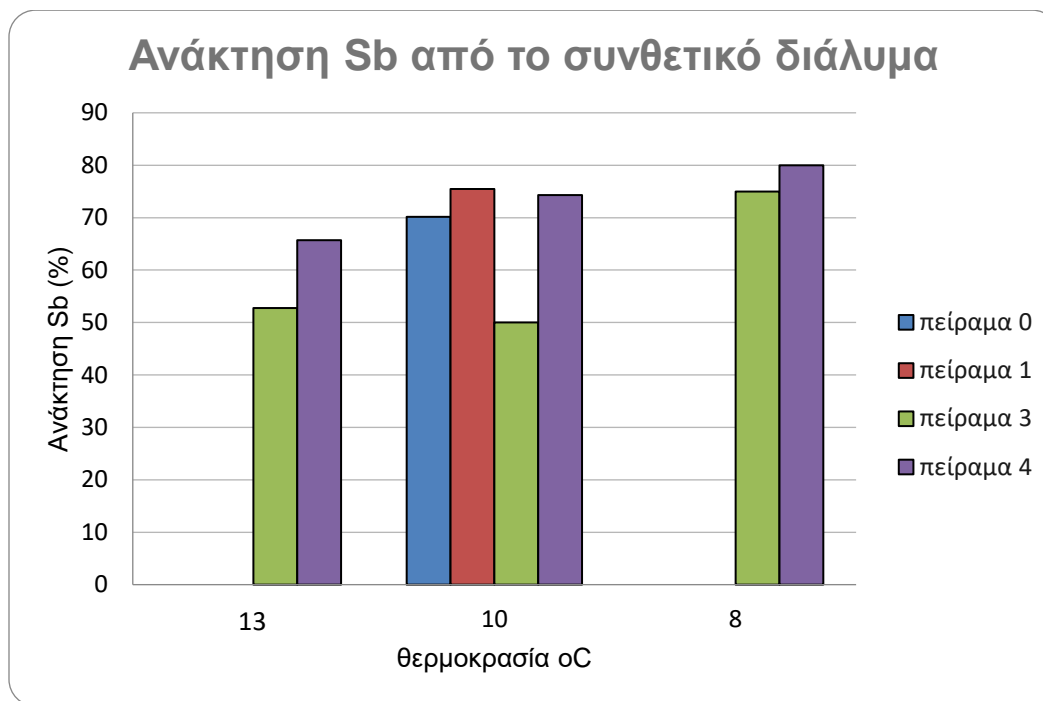
*Πίνακας 14. Ποσοστά εκχύλισης συμπυκνωμάτων γαληνίτη Ολυμπιάδας*

	Πείραμα 2	Πείραμα 5	Πείραμα 6
Ποσοστό εκχύλισης Sb (%)	98.67	92.13	97.77

Όπως φαίνεται από τον πίνακα σε όλες τις περιπτώσεις εκχυλίσεων το ποσοστό εκχύλισης του αντιμονίου ήταν μεγαλύτερο του 90%.

### 5.2 Αποτελέσματα ανάκτησης αντιμονίου

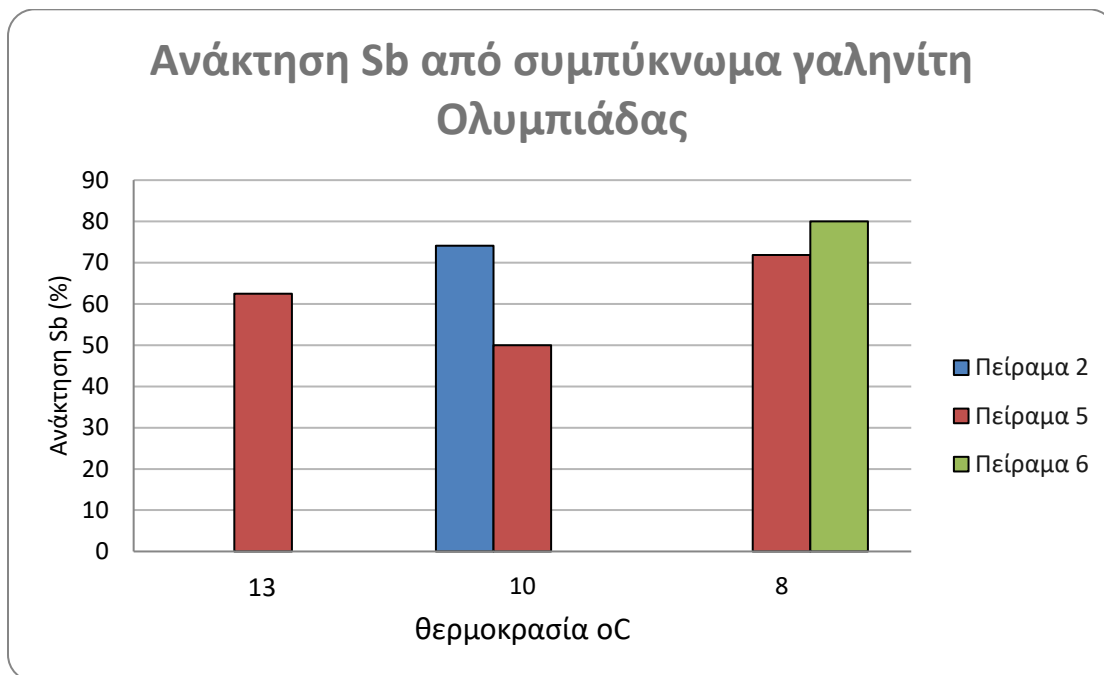
Τα αποτελέσματα των δοκιμών ανάκτησης αντιμονίου από τα συνθετικά κυοφορούντα διαλύματα συνοψίζονται στο επόμενο σχήμα



Σχήμα 5: Διάγραμμα της % ανάκτησης του Sb από τα συνθετικά διαλύματα συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C)

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως η % ανάκτηση του αντιμονίου με τη μορφή θειοαντιμονιακού άλατος του νατρίου που προέρχεται από τα συνθετικά διαλύματα αντιμονίου αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας και φτάνει το 80% στους 8 °C για χρόνο παραμονής 1,5 ώρα. Τα πειράματα '0' και '1' έδειξαν πως λαμβάνουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα για τους 10 °C με ποσοστά καταβύθισης 70% και 75% αντίστοιχα, αλλά ο χρόνος παραμονής είναι περισσότερος από αυτόν που χρειάζεται το σύστημα για να φτάσει σε χημική ισορροπία. Με τη λογική αυτή τα πειράματα '3' και '4' πραγματοποιήθηκαν με μικρότερο χρόνο παραμονής 1 και μιάμιση ώρα αντίστοιχα που βρέθηκε ότι είναι αρκετή ώστε να επέλθει ισορροπία. Εδώ παρατηρούμε αύξηση του ποσοστού καταβύθισης του αντιμονίου με τη μείωση της θερμοκρασίας. Εξαιρέση αποτελεί το πείραμα 3, όπου παρατηρήθηκε μία μικρή μείωση της ανάκτησης από τους 13 °C στους 10 °C της τάξεως του 2% η οποία πιθανόν να οφείλεται είτε σε πειραματικό σφάλμα, είτε σε επαναδιαλυτοποίηση του ιζήματος, είτε λόγω του ότι δεν επαρκούσε ο χρόνος για να έρθει το σύστημα σε ισορροπία και μπορεί να διερευνηθεί περαιτέρω. Με τη μείωση της θερμοκρασίας στους 8 °C και για χρόνο παραμονής 1 ώρα η ανάκτηση έφτασε το 75% ίση με αυτή στους 10 °C για τα υπόλοιπα πειράματα με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής, από 1,5 ώρα έως και μία μέρα, με το 75% να αποτελεί τη μέγιστη ανάκτηση στους 10 °C. Το ποσοστό ανάκτησης αυξήθηκε με τη μείωση της θερμοκρασίας και για χρόνο παραμονής 1,5 ώρα στους 8 °C δόθηκε το βέλτιστο αποτέλεσμα, με ποσοστό καταβύθισης 80%.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών ανάκτησης αντιμονίου από τα κυοφορούντα διαλύματα που προέκυψαν από την εκχύλιση συμπυκνώματος αντιμονίου συνοψίζονται στο επόμενο σχήμα



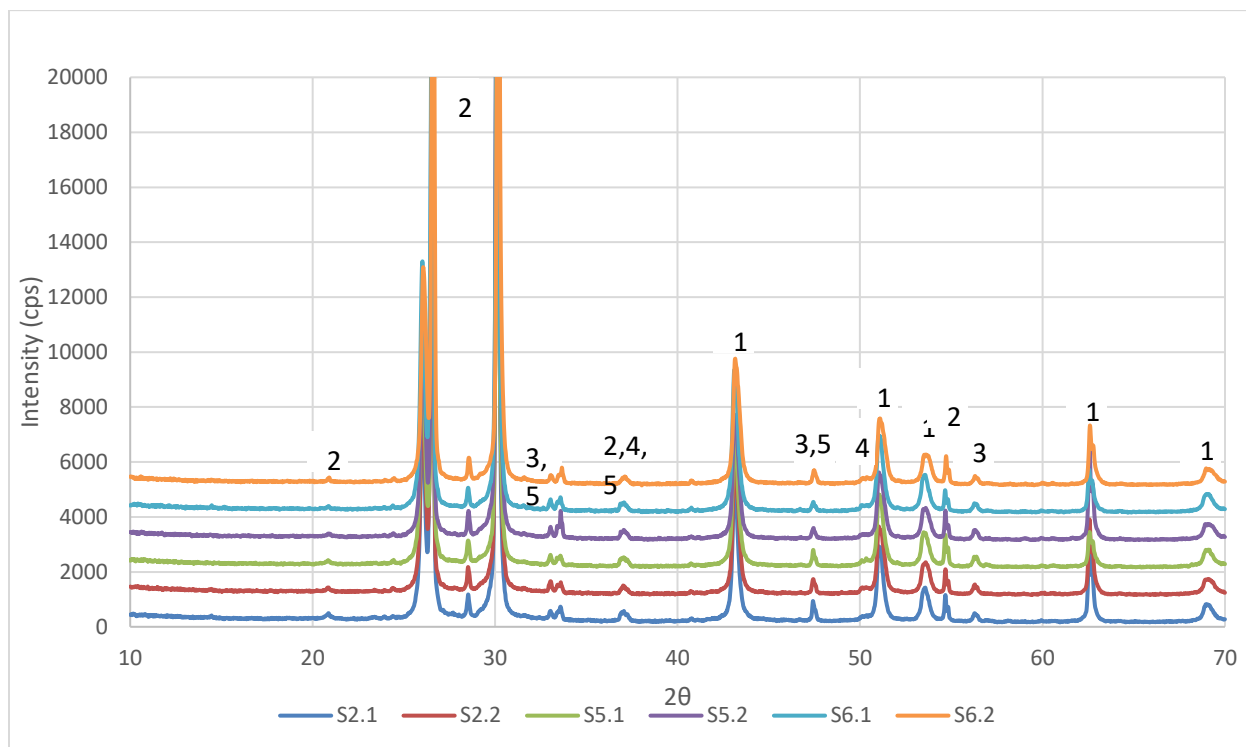
Σχήμα 6: Διάγραμμα της % ανάκτησης του Sb από τα κυοφορούντα διαλύματα εκχύλισης συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C)

Αντίστοιχα για το αντιμόνιο που προέρχεται από το συμπύκνωμα γαληνίτη Ολυμπιάδας φαίνεται επίσης αύξηση της (%) ανάκτησης του με τη μορφή θειοαντιμονιακού άλατος του νατρίου με μείωση της θερμοκρασίας. Η μεγαλύτερη ανάκτηση (80%) επιτυγχάνεται και εδώ στους 8 °C όπου όλο το κυοφορούν διάλυμα του πειράματος '6' ψύχθηκε στους 8 °C και παρέμεινε για 3 ώρες, ώστε να διερευνηθεί εάν ο χρόνος παραμονής πέραν αυτού της επίτευξης χημικής ισορροπίας θα επέφερε καλύτερα αποτελέσματα στην ανάκτηση.

### 5.3 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης στερεών

#### 5.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών εκχύλισης

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης συμπυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας δίδονται στο επόμενο σχήμα

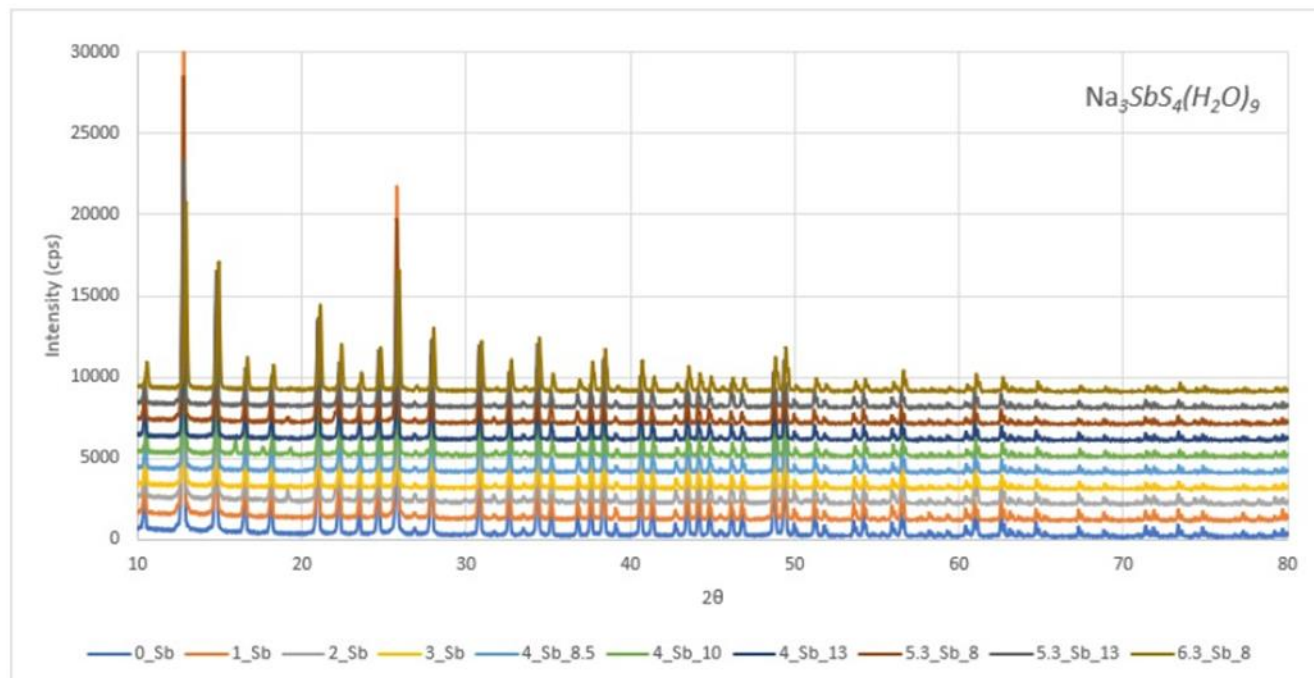


Σχήμα 8: Διαγράμματα XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης (1 PbS, 2 SiO<sub>2</sub>, 3 ZnS, 4 FeAsS, 5 FeS<sub>2</sub>)

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα οι κορυφές οι οποίες ταυτοποιήθηκαν ήταν αυτές του γαληνίτη (PbS), χαλαζία (SiO<sub>2</sub>), σφαλερίτη (ZnS), αρσеноπυρίτη (FeAsS) και σιδηροπυρίτη (FeS<sub>2</sub>). Από την παραπάνω ανάλυση XRD επιβεβαιώνεται πως κατά την εκχύλιση ο γαληνίτης και τα άλλα θειούχα ορυκτά δεν διαλυτοποιούνται. Επίσης ταυτοποιείται και η φάση του αρσеноπυρίτη, γεγονός που δείχνει ότι πράγματι το αρσενικό στη μορφή αυτή εκχυλίζεται σε μικρά ποσοστά. Δεν ανιχνεύτηκε η φάση του μπουλανζερίτη (Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>) ή οποιαδήποτε άλλη με περιεχόμενο αντιμόνιο κάτι που επιβεβαιώνει την επιτυχία της εκχύλισης.

### 5.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών καταβύθισης

Όλα τα στερεά καταβύθισης μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών και τη διήθηση τους υποβλήθηκαν σε ορυκτολογική ανάλυση με XRD, τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 9: Διαγράμματα XRD των κρυσταλλικών ιζημάτων της ψύξης

Με βάση το διάγραμμα XRD του κρυσταλλικού ιζήματος, ανεξαρτήτως πηγής αντιμονίου, φαίνεται πως αναγνωρίζεται μια και μοναδική φάση, αυτή του ένυδρου θειοαντιμονιακού νατρίου. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το κρυσταλλικό ίζημα που ανακτήθηκε κατά τη διάρκεια πειραμάτων.



Εικόνα 7: Κρυσταλλικά ιζήματα θειοαντιμονιακού νατρίου όπως ανακτήθηκαν μετά την ψύξη των κυφορούντων διαλυμάτων της εκχύλισης αντιμονίου στους  $13^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$  και  $8^\circ\text{C}$

## 6 Συμπεράσματα

Το αντιμόνιο όπως και το αρσενικό δημιουργεί σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα για τη βιομηχανία αφού θεωρείται ακαθαρσία. Σαν αποτέλεσμα επιβάλλονται πρόστιμα από τους αγοραστές όταν οι τιμές του αντιμονίου στο συμπτύκνωμα γαληνίτη που παράγεται υπερβαίνουν ορισμένες τιμές. Από την άλλη πλευρά, επί μια δεκαετία τώρα το αντιμόνιο συγκαταλέγεται στη λίστα των κρίσιμων πρώτων υλών της Ε.Ε εφόσον είναι καθαρός εισαγωγέας του αντιμονίου και άρα υπάρχει υψηλός κίνδυνος ανεφοδιασμού. Επιπλέον το αντιμόνιο δεν έχει καταφέρει να αντικατασταθεί επιτυχώς στην κύρια εφαρμογή του, που είναι τα επιβραδυντικά φλόγας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, διερευνήθηκε ένας ολοκληρωμένος υδρομεταλλουργικός τρόπος εξαγωγής του αντιμονίου από τα συμπτυκνώματα του γαληνίτη Ολυμπιάδας, που στοχεύει αφενός στον καθαρισμό των συμπτυκνωμάτων, επομένως στην αποφυγή των προστίμων και αφετέρου στην αξιοποίηση του περιεχομένου αντιμονίου με την πώληση του στις αγορές υλικών.

Τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται ως εξής:

- Η εκχύλιση του συμπτυκνώματος γαληνίτη Ολυμπιάδας με αλκαλικά θειούχα διαλύματα για συγκέντρωση  $\text{Na}_2\text{S}$  150g/l, συγκέντρωση  $\text{NaOH}$  30g/l, S/L 0.2kg/l,  $T = 94^\circ\text{C}$  και χρόνο 6 ώρες ήταν επιτυχής όπως και η εκχύλιση σε δεύτερο στάδιο συμπτυκνώματος γαληνίτη με χρήση του κυοφορούντος διαλύματος ως εκχυλιστικού μέσου, με ποσοστά εξαγωγής  $>90\%$  έως και  $98\%$ .
- Η οξείδωση με στοιχειακό θείο ( $S^0 = 1/2 \text{ Sb}$  κατά βάρος) και η καταβύθιση μέσω ψύξης του αντιμονίου, με τη μορφή του ένυδρου θειοαντιμονιακού νατρίου ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), που προέρχεται τόσο από τη σκόνη θειούχου αντιμονίου όσο και από τα συμπτυκνώματα γαληνίτη Ολυμπιάδας ήταν επιτυχείς σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης και της ανάλυσης φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης AAS.
- Η καταβύθιση του περιεχομένου αντιμονίου μετά την εκχύλιση του στα κυοφορούντα αλκαλικά θειούχα διαλύματα είναι εφικτή μέσω της οξείδωσης με στοιχειακό θείο και της μετατροπής του τρισθενούς αντιμονίου σε πεντασθενές και έπειτα της ψύξης του διαλύματος σε θερμοκρασίες  $13^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$  και  $8^\circ\text{C}$ . Η απόδοση της καταβύθισης αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας από τους  $13^\circ\text{C}$  στους  $10^\circ\text{C}$  και από τους  $10^\circ\text{C}$  στους  $8^\circ\text{C}$ . Το μέγιστο ποσοστό καταβύθισης βρέθηκε στους  $8^\circ\text{C}$  όπου έφτασε το  $80\%$ , για αλκαλικά θειούχα διαλύματα με συγκεντρώσεις σε αντιμόνιο  $>36 \text{ g/l}$ .
- Κατά την ψύξη βρέθηκε ότι το σύστημα έρχεται σε ισορροπία με το πέρας της 1,5 ώρας. Για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής παρατηρείται διαφοροποίηση ως προς το μέγεθος των κρυστάλλων χωρίς όμως αυτό να επηρεάζει την τελική % εξαγωγή του αντιμονίου.



## 7 Βιβλιογραφικές αναφορές

- Anderson, Corby. (2019). Antimony Production and Commodities.
- Anderson, C.G., Nordwick, S.M., Krys, L.E., 1994. Antimony separation process.
- Anderson, C. G. (2012). SUPPLEMENT 4. *Chemie Der Erde*, 72(SUPPL.4), 3–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.04.001>
- Awe, S. A. (n.d.). *Antimony Recovery from Complex Copper Concentrates through Hydro-and Electrometallurgical Processes Sb-bearing concentrate Leaching set-up Deposited antimony Electrowinning set-up*.
- Barragan, J.A., Ponce de Leon, C., Alemán Castro, J.R., Peregrina-Lucano, A., Gomez-Zamudio, F., Larios-Durán, E.R., 2020. Copper and antimony recovery from electronic waste by hydrometallurgical and electrochemical techniques. *ACS Omega* 5 (21), 12355–12363.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01100>.
- Barnum, D.W., 1983. Hydrolysis of cations. Formation constants and standard free energies of formation of hydroxy complexes. *Inorg. Chem.* 22, 2297–2305. doi: 10.1021/ic00158a016.
- C.G. Anderson et. al., “Antimony Separation Process,” U.S. patent 5,290,338 (March 1, 1994).
- Dembele, S., Akcil, A., & Panda, S. (2022a). Technological trends, emerging applications and metallurgical strategies in antimony recovery from stibnite. In *Minerals Engineering* (Vol. 175). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107304>
- Dembele, S., Akcil, A., & Panda, S. (2022b). Technological trends, emerging applications and metallurgical strategies in antimony recovery from stibnite. In *Minerals Engineering* (Vol. 175). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107304>
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth Sci. Rev.* 57, 125e176.
- Gunn, G. (2014). *Critical Metals Handbook*.
- Han, J. Ou, Z. Liu, W. Jiao, F., Qin, W., 2020. Recovery of antimony and bismuth from tin anode slime after sodaroasting–alkaline leaching. *Sep.Purif.Technol*,242,116789.  
doi: 10.1016/j.mineng.2020.106713.

Herath, I., Vithanage, M., & Bundschuh, J. (2017). Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. In *Environmental Pollution* (Vol. 223, pp. 545–559). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>

<https://theodora.com/encyclopedia/>

Karade, S.S., Banerjee, K., Majumder, S., Sankapal, B.R., 2016. Novel application of nonaqueous chemical bath deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films as supercapacitive electrode. *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (46), 21278–21285. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.196>.

Krebs, R. E. (2006). *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide*. Greenwood Press.

Larry E. Rush, Jr., Zachary D. Hood, and N. A. W. Holzwarth *Phys. Rev. Materials* 1, 075405 — Published 11 December 2017. Unraveling the electrolyte properties of Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> through computation and experiment DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.075405

Li, H., Deng, M., Hou, H., Ji, X., 2019. graphite-modified natural stibnite mineral as a high-performance anode material for sodium-ion storage. *RSC Adv.* 9 (50), 28953–28960. <https://doi.org/10.1039/C9RA02663K>.

Long, X., Wang, X., Guo, X., & He, M. (2020). A review of removal technology for antimony in aqueous solution. In *Journal of Environmental Sciences (China)* (Vol. 90, pp. 189–204). Chinese Academy of Sciences. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.12.008>

Megaloudi, R. A., Kourtis, A., Oustadakis, P., Tzamos, E., Dimitriadis, D., & Xenidis, A. (2022). *Antimony Extraction from Galena Concentrates*. 130. <https://doi.org/10.3390/materproc2021005130>

Meng, L., Zhang, S.-G., Pan, D.-A., Li, B., Tian, J.-J., Volinsky, A.-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 2023*. (n.d.).

Moosavi-Khoonsari, E., Mostaghel, S., Siegmund, A., & Cloutier, J. P. (2022). A Review on Pyrometallurgical Extraction of Antimony from Primary Resources: Current Practices and Evolving Processes. In *Processes* (Vol. 10, Issue 8). MDPI. <https://doi.org/10.3390/pr10081590>

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. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.014>

RETRACTED: Title page. (2021). In *The Periodic Table: Nature's Building Blocks* (pp. i–iii). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821279-0.00008-x>

Saeed Ahmadi Vaselabadi et al 2021 J. Electrochem. Soc. 168 110533

Sarkar, S.G., Dhadke, P.M., 1999. Solvent extraction separation of antimony (III) and bismuth (III) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid (Cyanex 302). *Sep. Purif. Technol.* 15 (2), 131–138. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00088-4).

Seal, R.R., II, Schulz, K.J., and DeYoung, J.H., Jr., with contributions from David M. Sutphin, Lawrence J. Drew, James F. Carlin, Jr., and Byron R. Berger, 2017, Antimony, chap. C of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. C1– C17, [https://doi.org/10.3133/pp1802CTan, C.L., Mohseni, H., 2018. Emerging technologies for high performance infrared detectors. \*Nanophotonics\*. 7, 169–197. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0061>.](https://doi.org/10.3133/pp1802CTan, C.L., Mohseni, H., 2018. Emerging technologies for high performance infrared detectors. Nanophotonics. 7, 169–197. https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0061)

This paper incorporates text from a publication now in the [public domain](#): *Chisholm, Hugh, ed. (1911). "Schlippe's Salt". Encyclopædia Britannica (11th ed.). Cambridge University Press.*

Tian, Q.-H., Xin, Y.-T., Yang, L., Wang, X.-H., Guo, X.-Y., 2016b. Theoretical simulation and experimental study of hydrolysis separation of SbCl<sub>3</sub> in complexation–precipitation system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 26 (10), 2746–2753. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64370-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64370-4).

Tongamp, W., Takasaki, Y., & Shibayama, A. (2010). Precipitation of arsenic as Na<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> from Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>-NaHS-NaOH leach solutions. *Hydrometallurgy*, 105(1–2), 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.007>

Tzamos et al., Mineralogical and Geochemical Investigation of Sb-bearing minerals from Greek ores, 2019, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, Sp. Pub. 7

U.S. Geological Survey, 2023, Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey, 210 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.

Wang, C., Chen, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Ma, B., 2014. Slurry electrolysis of As-Rich antimonite concentrate ores. *TMS Annu. Meeting*. 31–38.

Wikedzi, A., Sandström, Å., & Awe, S. A. (2016). Recovery of antimony compounds from alkaline sulphide leachates. *International Journal of Mineral Processing*, 152, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.05.006>

- Yang, J.-G., Yang, S.-H., Tang, C.-B., 2010. The membrane electrowinning separation of antimony from a stibnite concentrate. *Metall. Mater. Trans. B.* 41 (3), 527–534. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9353-9>.
- Ye, L., Ouyang, Z., Chen, Y., Wang, H., Xiao, L., Liu, S., 2019b. Selective separation of antimony from a Sb-Fe mixed solution by hydrolysis and application in the hydrometallurgical process of antimony extraction. *Sep. Purif. Technol.* 228, 115753. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115753>.
- Zante, G., Boltoeva, M., 2020. Review on hydrometallurgical recovery of metals with deep eutectic solvents. *Sustain. Chem.* 1, 238–255. <https://doi.org/10.3390/suschem1030016>.
- Zhang, H., Wang, X., Cai, X., Wang, D., Tang, J., Fang, X., Fang, D., Ma, X., Sun, X., Wang, X., Wei, Z., 2018a. Facile synthesis via a solvent molecular template and formation mechanism of uniform zinc antimonynanorods. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 29(12), 10445–10452. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9102-4>.
- Zhang, Y., Wang, C., Ma, B., Jie, X., Xing, P., 2019. Extracting antimony from high arsenic and gold-containing stibnite ore using slurry electrolysis. *Hydrometallurgy* 186, 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.026>.
- Σ.Αγατζίνη-Λεονάρδου. (2004). *Ειδικά Θέματα Υδρομεταλλουργίας*.

