

PRAĆENJE HIDROMETALURŠKIH PROCESA NEUTRONSKIM AKTIVIRANJEM RUDE

U cilju praćenja prinosa raščinjavanja rude realgara zone Vareš, primjenjen je postupak raščinjavanja sa natrijevim hidroksidom, i natrijevim sulfidom. Svrha ispitivanja je bila praćenje hidrometalurških procesa γ -spektrometrijskim mjerjenjima. Iz prinosa raščinjavanja rude realgara sa natrijevim hidroksidom može se zaključiti, da je ovaj hemijski postupak nepodesan jer se iz rude ne može dobiti više od $56 \pm 3\%$ arsena. Raščinjavanja realgara postupkom sa natrijevim sulfidom dobije se arsenski sulfid ste-pena čistoće 99%.

U mineralnim nakupina zone Vareš, pored polimetralnih sulfida i barita u manjim količinama, javlja se relativno čist realgar. Realgarska žila se u sadašnjoj konцепцијi eksploatacije ležišta ne tretira izdvojeno, nego se sakuplja flotacijskim tretmanom u mješovitom koncentratu [1–3]. Polazilo se od pretpostavke da je ovakve čiste rudne žile opravdanije selektivno prerađivati nego ih uklapati u kolektivni koncentrat, gdje se arsenska specija javlja samo kao trag [4,5].

Prema mjerjenjima u laboratoriji Metalurškog Instituta «Kemal Kapetanović» u Zenici, prosječan sastav realgara Vareš je:

As₂S₃ – 72%,
Sb₂S₃ – oko 0,4%,
FeS₂ i Fe₂O₃ – oko 20%,
SiO₂ – 5% i
Ca i Mg karbonati – 3%.

S obzirom da se u realgarskoj žili, osim arsena ne nalaze elementi sa velikim efikasnim presjekom, neutronskim aktiviranje ove rude, aktivitet u najvećoj mjeri potiče od As-76 [6]. Aktiviranje uzorka vršeno je sa neutronskim izvorom americija-241/berilija, AMN×817 neutronskog fluksa $2,6 \times 10^7$ n/s.

EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerene uzoraka rude realgara vršeno je na 200 kナルnom γ -spektrometu sa NaJ (Tl) kristalom, dimenzija 3 in×1,5 in (7,6 cm×3,8 cm), model Packard 930 Spectrazoom. Predloženi postupak se sastoji od tri operacije:

– uzorak koji se istražuje zrači se određeno vrijeme u n-izvoru i uzorci se mjere γ -spektrometrijski,

– identični uzorak se podvrgne bilo kakvom hemijskom tretmanu i nakon odvajanja neraščinjenog dijela uzorka izvrši se γ -spektrometrijska karakteristika mjerene ostatka,

– uporedi se γ -spektar aktiviranog uzorka sa γ -spektrom neraščinjenog ostatka, da bi se dobole kvantitativne informacije o raspodjeli pojedinačnih radionuklida nakon hemijskog tretmana.

Autor za prepisku: E. Zovko, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Zmaja od Bosne 35, 71000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina.

Tel: +33/279-865

E-pošta: ezovko@pmf.unsa.ba

Rad primljen: 6. jun 2008.

Rad prihvaćen: 17. jul 2008.

Ovakvim postupkom se definije prinos raščinjavanja, a prinos u raščinjavanju i izdvajaju arsena iz rude dat je izrazom:

$$\% \text{ As} = 100 - 100 \frac{Au}{Ar}$$

gdje je: % As – procenat izdvojenog arsena iz rude, Au – radioaktivnost neraščinjenog ostatka u γ -spektru na mjestu As-76 i Ar – radioaktivnost uzorka u γ -spektru na mjestu As-76 [7–9].

REZULTATI

Prinos raščinjavanja realgara sa natrijevim hidroksidom na 18–20 °C u funkciji vremena

U ovom ogledu držan je omjer natrijeva hidroksida prema rudi 1:2,5, a omjer rude prema vodenoj fazi 1:10. Reakcija je vođena različito vrijeme, pa je upoređivana radioaktivnost referentnog uzorka sa neraščinjenim ostatkom nakon određenog vremena raščinjavanja. Prinosi u izdvajaju arsena (As-76) metodom raščinjavanja, dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Prinosi u izdvajaju arsena (As-76)
Table 1. Yield in separation of arsenic

Vreme raščinjavanja, min	Aktivitet neraščinjenog djela rude, imp/300 s	$\pm \sigma$	Prinos raščinjavanja, %
0*	2186*	138*	0*
30	1810	162	17
60	1650	185	24
90	1177	91	46
120	1001	77	54
180	937	86	57
240	1024	72	53

*Referentni uzorak

Prinos u izdvajaju arsena (As-76) u funkciji omjera rude prema natrijevom sulfidu na 18 do 20 °C

Procedura obrade rude realgara je identična sa postupkom obrade rude sa natrijevim hidroksidom, izuzev što je umjesto natrijeva hidroksida korišten, kao raščinjavajući reaktiv, natrijev sulfid. Kao kriterij raščinjavanja As₂S₃ korišten je radioobilježivački omjer aktivivi-

teta As-76 u rudi (referentni nivo) prema aktivitetu u os-tatku ekvivalentne količine neraščinjene rude. Reakcija raščinjavanja je vođena tri sata, a prikazana je u tabeli 2.

Tabela 2. Reakcija raščinjavanja rude realgar
Table 2. Reaction of dissolving of realgar ore

$m(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{ruda})$	Aktivitet neraščinjenog djela rude imp/300 s	$\pm\sigma$	Raščinjavanje %	Opseg %
0*	2260*	135*	0*	—
1,0	1835	95	19	9–27
1,5	1424	68	37	30–43
2,0	814	47	64	59–68
2,5	710	51	69	64–72
3,0	570	29	75	72–77
3,5	520	36	77	74–80
4,0	204	31	91	89–93
4,5	318	27	86	84–88
5,0	160	20	93	92–94

*Referentni uzorak

Prinos u izdvajaju arsenu (As-76) u zavisnosti od vremena izdvajanja natrijevim sulfidom na temperaturi 18 do 20 °C

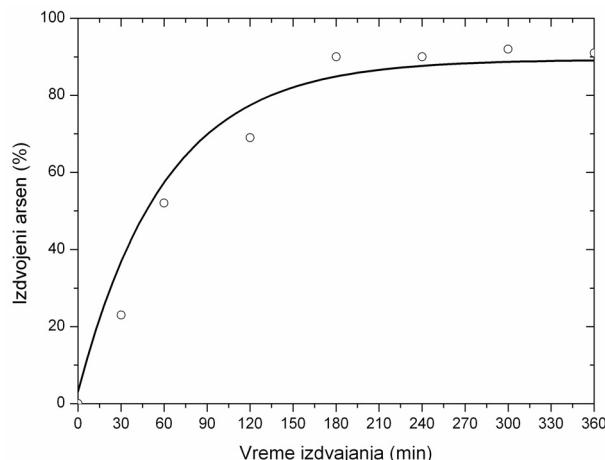
Omjer natrijeva sulfida ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), prema rudi realgara je 4:1. Volumen tekuće faze prema rudi bio je takođe konstantan (10:1). Proces je vođen na 18–20 °C, različito vrijeme i prikazan je tabeli 3. Referentni uzorak je bio 0,50 g rude realgara.

Tabela 3. Prinos u izdvajaju arsenu (As-76) u zavisnosti od vremena izdvajanja natrijevim sulfidom
Table 3. Yield of separation of As-76 depending on the time of dissolving with sodium sulphide

Vrijeme reakcije min	Aktivitet neraščinjenog djela rude imp/300 s	$\pm\sigma$	Raščinjavanje %	Opseg %
30	1911	255	23	3–37
60	1200	126	52	40–59
120	780	106	69	60–74
180	266	64	90	85–92
240	238	51	90	89–93
300	207	53	92	88–94
360	220	45	91	88–93
0*	2475*	162*	0*	—

*Referentni uzorak

Kriva izdvajanja, pri optimalnom režimu rada, prikazana je na slici 1.



Slika 1. Kriva izdvajanja arsenija (As-76) u zavisnosti od vremena.
Figure 1. Separation of As-76 depending on the time of dissolving with sodium sulphide.

DISKUSIJA

Iz tabele 1 se uočava da se ravnotežni nivo raščinjavanja rude realgara na temperaturi od 18 do 20 °C uz višak reagensa ostvaruje već nakon dva sata raščinjavanja, i da se produženjem vremena raščinjavanja ne dobiju poboljšanja u prinosu. Početni primosi u raščinjavanju (u vremenskom intervalu od jednog sata) se eksperimentalno loše reproduciraju. Moguće da je uzrok ovoj pojavi aglomerisanje hidrofobnih čestica rude u veće aggregate, što mi eksperimentalno nismo mogli kontrolisati. Iz prinosa raščinjavanja rude realgara sa natrijevim hidroksidom, može se zaključiti da je ovaj hemijski postupak nepodesan jer se iz rude ne može dobiti više od $56 \pm 3\%$ arsena.

Očigledno je da se izdvajanje As_2S_3 iz rude realgara može izvesti sa prinosom $85 \pm 5\%$ (tabela 3 i slika 1) ako je težinski omjer rude prema natrijevom sulfidu 1:4, uz omjer vodene faze prema rudi 10:1, na temperaturi od 18 do 20 °C, u vremenskom intervalu raščinjavanja od tri sata. I ovdje se uočava da je reprodukcija rezultata u kratkim vremenima raščinjavanja otežana, što se objašnjava početnom aglomeracijom hidrofobnih zrnaca rude i nedovoljnim kvašenjem sa natrijevim sulfidom, što se tokom vremena uz intenzivno miješanje u reakcionom prostoru prevazilazi.

Izdvojena otopina natrijevog polisulfida se nakon filtriranja zakiseli sa HCl do pH 1,0 i izdvoji se arsenov sulfid. Nakon ispiranja i sušenja izdvojenog arsenovog sulfida, izvršena je spektralna analiza, pa je pored arsena i sumpora kao matriksa, od katjona nađeno:

- oko 0,2% antimona,
- oko 0,0–0,1% željeza,
- oko 0,05% natrija i
- oko 0,1% kalcija.

ZAKLJUČAK

Predloženom procedurom raščinjavanja rude realgara zone Vareš, jednokratnim postupkom sa natrijevim sulfidom, dobije se arsenski sulfid stepena čistoće 99%.

Prepreka, zašto se ova reakcija ne koristi u tehnološkim procesima prerade realgarskih ruda, je u činjenici da je natrijev sulfid skup reaktiv.

Ranijim istraživanjima razrađen je postupak raščinjavanja olovo-sulfidnih ruda sa hlorovodoničnom kiselinom na hladno, koji je utemeljen na vakuumskom odvođenju vodonik-sulfida iz reakcionog prostora i njegovom apsorpcijom u natrijevom hidroksidu. Na bazi ovoga postupka dobije se natrijev sulfid kao nusprodukt, pa je opravdano razmatranje njegove upotrebe u bilo kojoj fazi prerade koncentrata zone Vareš, hidrometalurškim tretmanom.

LITERATURA

- [1] M. Ramović, Barit, Knjiga mineralne sirovine BiH, II dio, Sarajevo, 1976.
- [2] D. Veljković, Prilog poznавању ležišta олово-цинчаних руда у зони тријаских седимената – Borovica–Vareš, Геолошки Glasnik, Sarajevo, 1973.
- [3] E. Zovko, J. Serb. Chem. Soc. **57** (1992) 195-197.
- [4] Z. Pujić, Z. Knežević, V. Miličević, E. Zovko, Neutron-sko aktivacioni prinos radionuklida iz reprezentativnih geoloških formacija, SIZ nauke BiH, (br.02/2-1184-1/75), Sarajevo, 1975.
- [5] M. Janković, Geološke karakteristike Vareškog regiona, RMK Zenica, 1960.
- [6] I. Draganić, Radioaktivni izotopi i zračenja, Knjiga 1, Institut «Boris Kidrič», Vinča, 1981.
- [7] G. Friedlander, J.W. Kennedy, E.S. Macias, J.M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [8] Z. Pujić, E. Zovko, Z. Knežević, Neutronska aktivacija i ekstrakcija izrudnosnih dolomita, Hemijski Institut PMF-a, Sarajevo (Ugovor br. 0407/1-3451-1/80, maj 1985).
- [9] W.D. Loveland, D. Morrissey, G.T. Seaborg, Modern Nuclear Chemistry, John Wiley and Sons, 2006.

SUMMARY

NEUTRON ACTIVATION OF A REALGAR ORE SAMPLE

Emira Zovko, Zdravko Pujić

Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

Professional paper

The neutron activation by γ -spectrometry measurement was used to follow hydrometallurgical processes of a realgar ore sample from Vareš area, Bosnia and Herzegovina. Realgar ore disintegration has been performed by dissolving in either sodium hydroxide or sodium sulphide. Realgar ore disintegration by dissolving with sodium hydroxide is not suitable for neutron activation processes. On the other hand, realgar ore disintegration by dissolving with sodium sulphide is suitable and useful for neutron activation processes. It has been found that As_2O_3 can be successfully separated in an amount of $85 \pm 5\%$.

Key words: Realgar • Arsen • γ -Spectrometry

Ključne reči: Realgar • Arsen • γ -Spectrometrija