

EMIRA ZOVKO
SAFIJA ISLAMOVIĆ

Prirodno-matematički fakultet,
Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo,
Bosna i Hercegovina

STRUČNI RAD

UDK 669.053.4:546.815'22

DOI: 10.2298/HEMIND1001053Z

PRIMJENA NEUTRONSKE AKTIVACIJE U HIDROMETALURŠKOM POSTUPKU IZDVAJANJA OLOVO-HLORIDA IZ BULANŽERITA

Nakon što je razvijena neutronska aktivaciona analiza za radiohemijsku identifikaciju elemenata u koncentratu zone Vareš, razmatrana je mogućnost raščinjavanja koncentrata sa gvožđe(III)-hloridom. Da bi se pratio prinos raščinjavanja olovo(II)-sulfida iz koncentrata, pored radioizotopskog obilježivačkog postupka, potrebno je koristiti i postupak direktnog gravimetrijskog određivanja izdvojenog olovo(II)-hlorida. Na osnovu kinetičkih mjerenja efikasnosti raščinjavanja koncentrata uočeno je da je optimalno vrijeme raščinjavanja oko 2 do 3 h i da se kod jednokratnog postupka može raščiniti oko $72 \pm 5\%$ markiranih komponenata.

Na 200 kanalnom γ -spektrometru sa NaJ (Tl) kristalom, dimenzija 7,6×3,8 cm (3×1,5 in) model Packard 930 Spectrazoom, zbog male energetske rezolucije nije moguće definisati prinose raščinjavanja za pojedinačne sulfide, jer se ne mogu dobiti razlučene energije tih sulfida, npr. Zn-69, Cu-64, As-76. Zbog toga je γ -spektrometrija sa NaJ (Tl) kristalom, korištena kao grubi kriterij za ispitivanje efikasnosti raščinjavanja, preko promjene ukupnog aktiviteta koncentrata nakon hemijskog tretmana. Kada smo našli uslove za visok stepen raščinjavanja koncentrata (oko 70 do 75%), vršili smo γ -spektrometrijska mjerenja ozračenog koncentrata i ostatka koncentrata, nakon hemijske obrade sa gvožđe (III)-hloridom na 1000 kanalnom Ge (Li) detektoru. Na taj način smo bili u mogućnosti da definišemo prinose u raščinjavanju za bilo koji element u koncentratu, ako je njegovo prisustvo indentifikovano na poluvodičkom γ -spektrogramu. Pošto su i na Ge (Li) γ -spektrometru prekrivene glavne energije As-76 i Sb-122, za razlučivanje prinosa raščinjavanja ova dva elementa bilo je potrebno ponoviti snimanje γ -spektara 6 do 7 dana nakon prvog mjerenja, jer je tada preostala čista energetska situacija za Sb-122 (sa smetnjom od As-76 od oko 2%), što je omogućilo da se posredno i računski odredi i As-76. Karakteristični γ -spektri neutronske aktiviranog koncentrata i ostatka koncentrata nakon raščinjavanja, pokazuju da se nakon 138 sati preostala aktivnost uglavnom svodi na prisustvo Hg-197, Sb-122 i Sb-124.

Pošto se antimon na lokalitetu Vareš u najvećoj mjeri javlja kao bulanžerit ($Pb_5Sb_4S_{11}$), dispergovan u olovo (II)-sulfidu, istraživali smo u kakvom su odnosu stepen raščinjavanja olovo (II)-sulfida i antimon (III)-sulfida, preko Sb-122 [2,3].

EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu koristili smo neutronske aktivacione analize koje su nuklearno-analitička metoda, zasnovana

na γ -spektrometrijskim mjerenjima radioizotopa, određivanju karakterističnih energija, određivanju intenziteta i vremenu poluraspada. Princip metode aktivacione analize se sastoji u tome što se ozračivanjem nekog materijala neutronima ili ubrzanim naelektrisanim česticama u uzorku izaziva vještačka radioaktivnost. Dužina trajanja ozračivanja zavisi od vremena poluraspada traženog radioizotopa, a hlađenje ozračenih uzoraka se vrši zato da bi se postigla najpogodnija radioaktivnost za γ -spektrometrijska mjerenja.

Ozračivanje elemenata vršeno je neutronske aktivacije izvorom Americija – 241/berilijuma, AMN 817 neutronske aktivacione analize sa fluksom $2,6 \times 10^7$ n/s upotrebom parafinskog usporivača debljine 5,0 cm, a mjerenja ozračenih elemenata vršeno je na 200-kanalnom γ -spektrometru sa NaJ (Tl) kristalom.

Ozračen koncentrat podjeljen je na dva uzorka po 50 g. Jedan uzorak služi za određivanje antimona (Sb-122) na NaJ (Tl) spektrometru, nakon vremena hlađenja od 7 dana, jer su ranija preliminarna ispitivanja pokazala da je hlađenje od sedam dana potrebno da bi preostala čista energetska situacija samo za Sb-122, bez smetnje drugih nuklida [4,5]. Drugi uzorak se raščinjava na 100 °C sa smjesom 200 g gvožđe (III)-hloridom, 100 cm³ vode i 100 cm³ 36% hloridnom kiselinom. Vrijeme raščinjavanja se kretalo od 15 min do 3 h. Nakon završetka raščinjavanja reakciona smjesa se hladi na sobnoj temperaturi i odvaja solubilni dio od neraščinjenog ostatka. Neraščinjeni ostatak čini smjesu raščinjene rude i izdvojenog olovo(II)-hlorida, koji je zbog velikog viška hloridnih jona u rastvoru, praktično netopiv [6,7]. Neraščinjeni ostatak se obrađuje vrelom vodom, radi odvajanja olovo(II)-hlorida. Kvantitativno odvojeni olovo(II)-hlorid se izdvaja iz vodenog rastvora uparavanjem na vodenoj kupelji do volumena 15 do 20 ml. Nakon hlađenja, iskristalisani olovo(II)-hlorid se sakuplja filtriranjem i talog olovo(II)-hlorida se ispere sa solno kiselim alkoholnim rastvorom i suši na 150 °C, prije gravimetrijskog određivanja. Zaostali neraščinjeni ostatak se upoređuje γ -spektrometrijski sa osnovnim koncentratom, radi određivanja koncentracije antimona (Sb-122) koristeći γ -liniju od 560 keV iz spektra Sb-122.

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

E-pošta: ezovko@pmf.unsa.ba

Rad primljen: 28. maj 2009.

Rad prihvaćen: 16. novembar 2009.

REZULTATI

Analizom dobivenih rezultata (tabela 1) zaključujemo:

– da se kiselim ferihloridnim postupkom na 100 °C olovne i antimonove komponente, najvećim dijelom raščinjavaju u prva dva sata luženja, i da se nakon toga vremena uspostavlja ravnotežni odnos,

– da se pod navedenim uslovima može maksimalno raščiniti oko 72±4% olova i 73±4% antimona,

– da sadržaj olova koji se je dobio iznosi 15,8% i

– da su kinetičke krive raščinjavanja olovne i antimonске specije iz koncentrata Vareš u granicama mjerne greške identične, što se vidi iz korelacionog dijagrama, procentnog prinosa olova i antimona prema vremenu (slika 1).

ZAKLJUČAK

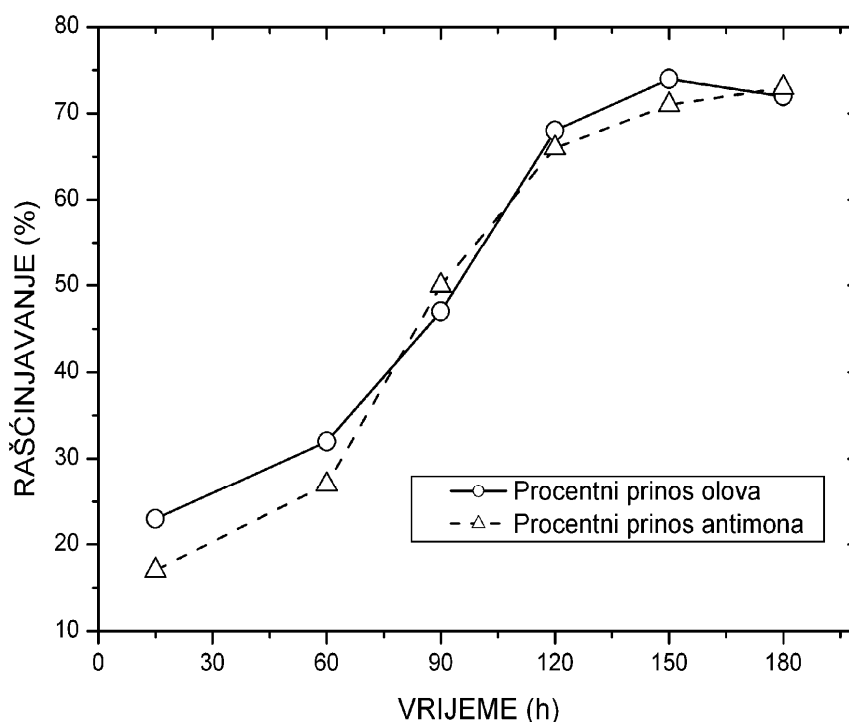
U predhodnim preliminarnim istraživanjima je dokazano da se iz koncentrata Vareš u jako alkalnoj sredini ne može lužiti antimon sa natrijevim sulfidom u obliku natrijevog tio antimonata. To ukazuje na činjenicu da se u mješovitom koncentratu ne pojavljuje antimon u obliku antimonskog sulfida.

Saglasno radovima koji su utvrdili prisustvo antimona u dolomitskim nakupinama zone Vareš u obliku bulanžerita ($Pb_5Sb_4S_{11}$), za očekivati je da se antimon, najvećim dijelom u ovim ležištima nalazi u toj formi, pa se do antimona, tokom raščinjavanja može doći tek kada se otvore mikrokristalići olovnog sulfida, što se ostvaruje u fazi kiselinske razgradnje i oksidacijskog efekta feri iona u rastvoru [8].

Tabela 1. Pregled rezultata raščinjavanja koncentrata
Table 1. Results of concentrate dissolving

Vrijeme raščinjavanja, min	Prinos $PbCl_2$, g	Raščinjavanje, %	Aktivnost Sb-122 neraščinjenog ostatka; aktivnost Sb-122 osnovnog koncentrata ^a	Raščinjavanja preko Sb-122 ^a , %
15	2,1 ± 0,7	23 ± 8	0,83 ± 0,09	17 ± 9
60	2,9 ± 0,5	32 ± 5	0,73 ± 0,06	27 ± 6
90	4,3 ± 0,5	47 ± 6	0,50 ± 0,10	50 ± 10
120	6,2 ± 0,4	68 ± 4	0,34 ± 0,05	66 ± 5
150	6,8 ± 0,5	74 ± 5	0,29 ± 0,04	71 ± 4
180	6,6 ± 0,4	72 ± 4	0,27 ± 0,05	73 ± 5

^aDobivene vrijednosti iz odnosa aktivnosti Sb-122 neraščinjenog ostatka i aktivnosti Sb-122 osnovnog koncentrata, tj. iz odnosa prikazanih u četvrtoj koloni tabele



Slika 1. Procentni prinos olova i antimona u funkciji vremena.
Figure 1. Yield of lead and antimony as a function of time.

Značajno je to da se prinosi u raščinjavanju olovne i antimonske specije koncentrata izjednačavaju pri kraju procesa raščinjavanja.

LITERATURA

- [1] T W. Loveland, D.J. Morrissery, G.T. Seaborg, Modern Nuclear Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [2] Z. Pujić, Z. Knežević, V. Miličević, E. Zovko, Neutronska-aktivacioni prinos radionuklida iz reprezentativnih geoloških formacija SR BiH, SiZ nauke BiH, projekt br. 02/2-1184-1/75, Sarajevo, 1975.
- [3] Z. Pujić, E. Zovko, Z. Knežević, Neutronska aktivacija i ekstrakcija iz radonosnih dolomita, Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta, Sarajevo, 1985.
- [4] E. Zovko, Z. Pujić, Praćenje raščinjavanja neutronska aktivnog mješovitog olovo–cinčanog koncentrata, Glasnik hemičara i tehnologa BiH, 36/37/1989-90).
- [5] E. Zovko, Z. Pujić, Application of neutron activation in the control of an ore disintegration process, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. **154** (6) (1991) 365–370.
- [6] M. Ramović, Ležišta mineralnih sirovina BiH, II Kongres geologa Jugoslavije, Sarajevo, 1967.
- [7] M. Janković, Geološke karakteristike Vareškog regiona, RMK Zenica, 1960.
- [8] M. Ramović, Ležišta nemetala, Geoinženjering, Sarajevo, 1976.

SUMMARY

APPLICATION OF NEUTRON ACTIVATION IN HYDROMETALLURGICAL PROCESS OF LEAD CHLORIDE EXTRACTION FROM BOULANGERIT

Emira Zovko, Safija Islamović

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Zmaja od Bosne 35, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

(Professional paper)

In this work, a neutron activation analysis for the identification of radiochemical elements in the ore concentrate of zone Vareš, Bosnia and Herzegovina, has been applied. The possibility of dissolving ore concentrate from iron(III) chloride was examined. To follow the dissolving lead (II) sulphide yield from the ore concentrates, in addition to radioisotope labeling process, it is necessary to use a gravimetric analysis of the extracted lead(II) chloride. Based on kinetic measurements of dissolving concentrate efficiency it was observed that the optimum dissolving time was about 2 to 3 h, and that the one-time procedure can dissolve about $72\pm 5\%$ of marked components.

Ključne reči: Olovo-sulfid • Raščinjavanje koncentrata • Neutronska aktivacija

Key words: Lead sulphide • Ore concentrate dissolution • Neutron activation