

Kontrola raščinjavanja rude realgar metodom neutronske aktivacije

KUI – 5/2009
Prispjelo 27. srpnja 2008.
Prihvaćeno 6. listopada 2008.

E. Zovko* i Z. Pujić

Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu,
Zmaja od Bosne 35, 71000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina

Razvijen je radiokemijski postupak za praćenje radioobilježivačkih komponenata između čvrste i tekuće faze, pod uvjetima bilo kakvog kemijskog tretmana. Metoda se može primijeniti za istraživanje hidrometalurških postupaka na svim prirodnim resursima koji sadrže elemente pogodne za neutronske aktiviranje.

Metoda je primjenjiva i za koncentrate koji sadrže živin sulfid (HgS), s obzirom na ekološku problematiku nepodesnu za klasičnu kemijsku obradu. Promatrane su mineralne nakupine zone Vareš, gdje se pored polimetalnih sulfida i barita u manjim količinama javlja i čista ruda realgar. U radu je razvijen radiokemijski postupak za praćenje arsena iz rude realgara preko As-76. Ozračivanje rude realgara vršeno je neutronske izvorom americija-241/berilija, AMN x 817 (code no.) neutronske fluksa $2,6 \cdot 10^7 \text{ n s}^{-1}$. Gama-spektrometrijska mjerenja realgara ozračenog neutronima vršena su na 200 kanalnom NaI (Tl) scintilacionom detektoru i na 1000 kanalnom Ge (Li) poluvodičkom detektoru. Kvantitativnom obradom spektara na energiji karakterističnoj za As-76 dobije se numerička informacija koja daje izravan odgovor o stupnju raščinjenosti arsenova sulfida iz rude realgara. Analiza gama-spektara (dijagram br. 1 i dijagram br. 2) pokazuje da su prisutne sve energije As-76 (558 keV, 657 keV i 1215 keV)

Ukupna vrijednost aktivnosti As-76 u svim energetskim područjima γ -spektra čini više od 96 % aktiviteta, pa sve druge nuklearne specije ne doprinose više od 4 % aktiviteta. Kontrolom vremena poluraspada za glavnu energiju As-76 dobivena je suglasnost eksperimentalnog i teoretskog vremena poluraspada, u granicama pogreške $\pm 5 \%$.

Numeričkom obradom podataka iz energetskog spektra glavne energije As-76 (0,56 MeV) može se kvantitativno pratiti proces raščinjavanja realgara i na scintilacionom gama-spektrometru, jer ne postoje mjerljive smetnje drugih nuklearnih specija u promatranom energetskom području.

Ključne riječi: *Neutronske aktiviranje, ruda realgar, arsen*

Uvod

Objekt istraživanja u ovom radu je ruda realgar zone Vareš.

Pregledom brojne literature o karakteristikama mineralnih nakupina zone Vareš, istaknuto je da se pored polimetalnih sulfida i barita, u manjim količinama javlja i relativno čist realgar.^{1,2,3} Realgarska žila najčešće se ne tretira izdvojeno, već se sakuplja flotacijskim tretmanom u mješovitom koncentratu. Polazili smo od pretpostavke da je čiste rudne žile opravdanije selektivno preradivati, nego ih uklapati u kolektivni koncentrat gdje se arsenika specija javlja samo kao trag, u granicama 0,2 – 0,4 %, pa je otežano njezino izdvajanje. S obzirom da se u realgarskoj žili, osim arsena, ne susreću elementi s velikim efikasnim presjekom, neutronske aktiviranjem ove rude, aktivitet u najvećoj mjeri potječe od arsena (As-76).^{4,5} Praćenje programa raščinjavanja rude realgar izvedeno je primjenom gama-spektrometrijskog postupka, koji neovisno o izboru kemijskog tretmana učinko raščinjavanja prati na isti način.^{6,7}

Postupak za radioizotopsko određivanje prinosa raščinjavanja ruda i koncentrata sastoji se od sljedećih faza:

- uzorak koji se istražuje zrači se određeno vrijeme u neutronske izvoru i odredi se γ -spektrometrijska karakteristika uzorka,
- identični uzorak podvrgne se bilo kakvom kemijskom tretmanu i nakon odvajanja neraščinjenog dijela uzorka izvrše se γ -spektrometrijska mjerenja ostatka,
- uspoređivanjem γ -spektra aktiviranog uzorka s γ -spektrom neraščinjenog ostatka dobiva se kvantitativna informacija o stupnju djelotvornosti procesa raščinjavanja.

Predloženim radioizotopskim postupkom preko određivanja γ -spektrometrijskih podataka za uzorke prije i poslije kemijske obrade ostvarena je mogućnost da se radiokemijski prati bilo koji hidrometalurški proces. Moguće je i neovisno o izboru tipa kemijske reakcije, mineralnog sastava ruda i koncentrata, kao i topljivosti smjese uvijek odrediti stupanj raščinjenosti za pojedinačne specije u promatranom sustavu. Na predloženi način mogu se pratiti svi elementi čiji je prinos kod neutronske ozračivanja dovoljan za γ -spektrometrijsku informaciju.⁸

* Autor za korespondenciju: tel.: 033/279–865, mob.: 061/172–721, e-mail: ezovko@pmf.unsa.ba, prof. dr. Emira Zovko, Prirodno-matematički fakultet, Zmaja od Bosne 35, 71000 Sarajevo

Eksperimentalni dio

Vršeno je ispitivanje uzoraka čiste realgarske žile zone Vareš. Prema mjerenjima Metalurškog instituta "Kemal Kapetanović" u Zenici, prosječan sastav realgara Vareš izgleda ovako:

As ₂ S ₃	–	72 %
Sb ₂ S ₃	oko	0,4 %
FeS ₂	} oko	20 %
Fe ₂ O ₃		
SiO ₂	–	5 %
Ca Mg karbonati	–	3 %

U realgarskoj žili, osim arsena, ne nalaze se elementi s velikim efikasnim presjekom, pa neutronskim aktiviranjem te rude aktivitet u najvećoj mjeri potječe od arsena-76.

Radiokemijski postupak za praćenje izdvajanja arsena iz realgara preko As-76

Ruda realgar se u izoliranom prostoru usitni mlinom s kuglom. Nakon dobivanja praha vrši se prosijavanje na situ radi prikupljanja svih frakcija ispod 0,1 mm.

- uzorci od po 10,00 g unose se u neutronski izvor i ozračuju 7 dana,
- nakon ozračivanja uzorak se prenese u hermetički zatvorenu posudu i izmiješa se radi homogenizacije neutronski aktiviranog uzorka,
- 0,50 g se sačuva za γ -spektrometrijska mjerenja i služi kao referentna informacija o relativnoj količini As-76 u uzorku,
- za raščinjavanje rude, različitim kemijskom obradama, uzimaju se odvage od po 0,50 g ozračene rude; nakon kemijske obrade rude, filtriranjem se skupi neraščinjene dio rude i u planšeti se, pod istim geometrijskim uvjetima, izvodi γ -spektrometrijsko mjerenje,
- referentni uzorak i ostatak neraščinjene rude mjere se istodobno, kako bi se izbjegla potreba za korekcijom radioaktivnosti za vremenski raspad.

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

Kao kriterij raščinjavanja arsenovog sulfida primijenjen je radioobilježivački omjer aktiviteta As-76 u rudi (referentna razina), prema aktivitetu As-76 u ostatku ekvivalentne količine neraščinjene rude. Omjer rude prema tekućoj fazi bio je 1 : 10. Za raščinjavanje upotrijebljen je natrijev sulfid (Na₂S), reakcija je trajala 3 sata, a prikazana je tablicom u slijedećem stupcu.

Prinos u raščinjavanju i izdvajanju arsena iz rude dan je izrazom:⁹

$$w(\text{As}) = 100\% - \frac{A_u}{A_r} \times 100\%,$$

gdje je:

$w(\text{As})$ – maseni udjel izdvojenog arsena iz rude, %

A_u – radioaktivnost neraščinjene ostatka u γ -spektrometrijskoj mjerenoj realgari, ozračenog neutronima i na 1000 kanalnom Ge (Li) detektoru (dijagram 2).

A_r – radioaktivnost uzorka u γ -spektrometrijskoj mjerenoj realgari, ozračenog neutronima i na 1000 kanalnom Ge (Li) detektoru (dijagram 1).

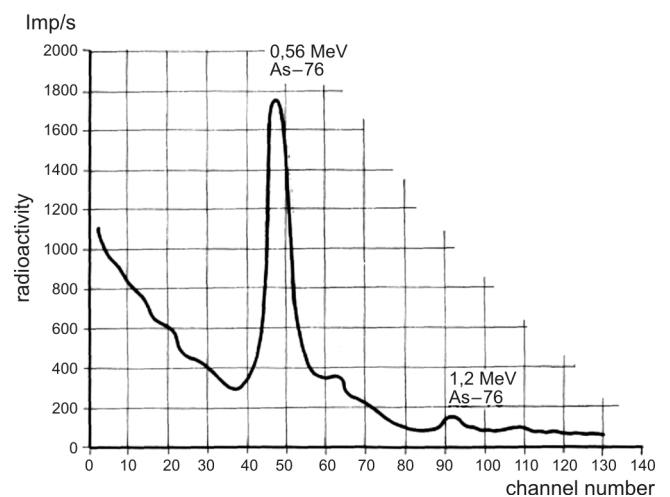
$m(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$ Ore m/g	Aktivitet neraščinjene dijela rude imp/300 s Activity of non-dissolved part of ore imp/300 s	Standardna devijacija $\pm\sigma$ Standard deviation $\pm\sigma$	% Raščinjavanja % Dissolution	% Omjera % Ratio
0*	2260*	135*	0*	
1.0	1835	95	19	27–9
1.5	1424	68	37	43–30
2.0	814	47	64	68–59
2.5	710	51	69	72–64
3.0	570	29	75	77–72
3.5	520	36	77	80–74
4.0	204	31	91	93–89
4.5	318	27	86	88–84
5.0	160	20	93	94–92

* referentni uzorak

Rezultati i rasprava

Numerička obrada podataka iz energetskog spektra glavne energije As-76 (0,56 MeV, dijagram 1) pokazuje da se kvantitativno može pratiti proces raščinjavanja realgara i na scintilacionom NaI(Tl) detektoru.

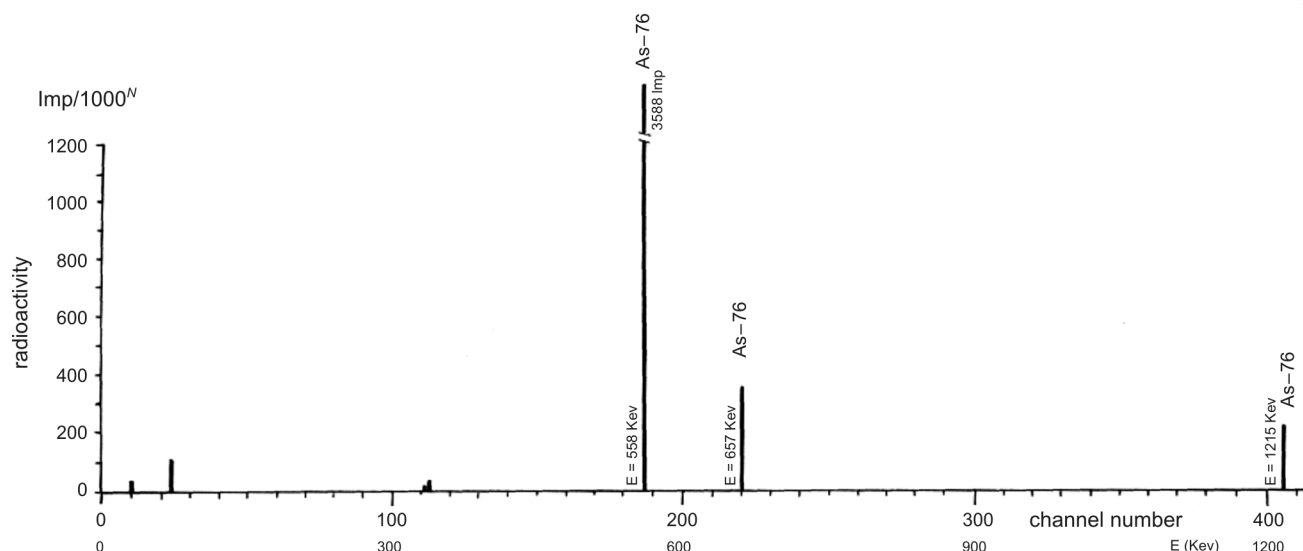
Karakteristični γ -spektar uzorka (0,50 g) realgara mjeren nakon ozračivanja neutronima 7 dana i hlađen 60 minuta dan je na scintilacionom γ -detektoru na dijagramu 1.



Dijagram 1 – γ -spektar uzorka realgara

Fig. 1 – γ -spectrum of the sample

Da bismo provjerili pouzdanost radioobilježivačkog postupka za praćenje raščinjavanja realgara, proveli smo dopunska γ -spektrometrijska mjerenja realgara, ozračenog neutronima i na 1000 kanalnom Ge (Li) detektoru (dijagram 2).

Dijagram 2 – γ -spektar neutronski aktivirane rude realgarFig. 2 – γ -spectrum of neutron-activated realgar

Analiza γ -spektara na Ge(Li) detektoru (dijagram 2) pokazuje da su prisutne sve energije As-76 (558 keV, 657 keV i 1215 keV). Također se uočava da se ne registriraju energije Sb-122 i Sb-124 i energija Zn-69m. Ukupna vrijednost aktivnosti As-76 u svim energetskim područjima γ -spektra čini više od 96 % aktiviteta, pa sve druge nuklearne specije u aktiviranom realgaru ne doprinose više od 4 %.

Kontrolom vremena poluraspada za glavnu energiju As-76 dobije se $t_{1/2}$ od 25,4 sata prema 26,5 sati litetaturne vrijednosti. Suglasnost eksperimentalnog i teorijskog vremena poluraspada je u granicama pogreške ± 5 %.

Zaključak

Razlog za usporedno mjerenje ozračene rude realgara i na scintilacionom γ -spektrometru i na Ge (Li) poluvodičkom detektoru bio je da se provjeri pouzdanost radioobilježivačkog postupka. Naime, očekivali smo moguće interferencije na 200 kanalnom scintilacijskom detektoru, s obzirom da je energetska rezolucija scintilacijske spektrometrije mala u zoni naznačene energije As-76. Smatrali smo da su moguće interferencije od Sb-122, Sb-124 i Zn-69m, koje se ne bi mogle razlučiti od As-76. Taj podatak ide u prilog tvrdnji da se numeričkom obradom podataka iz energetskog spektra glavne energije As-76 (0,56 MeV) može kvantitativno pratiti proces raščinjavanja i na 200-kanalnom scintilacijskom detektoru, jer ne postoje mjerljive smetnje drugih nuklearnih specija u promatranom energetskom području.

Popis simbola

List of symbols

- σ – standardna devijacija
– standard deviation

- % – postotak
– percentage
Au – radioaktivnost neraščinjenog ostatka
– radioactivity of disintegrated residue
Ar – radioaktivnost uzorka
– radioactivity of sample

Literatura:

References:

1. G. Friedlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias, J. M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, 3rd Edition, A John Wiley Sons, Inc., New York 1981.
2. M. Ramović, Pregled nalazišta minerala cinka i olova u BiH, Geološki Glasnik zavoda BiH, Sarajevo, 1957.
3. M. Janković, Geološke karakteristike Vareškog regiona, RMK Zenica, 1960.
4. Z. Pujić, Z. Knežević, V. Miličević, E. Zovko, Neutronska aktivacioni prinos radionuklida iz reprezentativnih geoloških formacija, SIZ nauke B i H, br. 02/2-1184-1/75, Sarajevo, 1975.
5. D. Veljković, Prilog poznavanju ležišta olovo-cinčanih ruda u zoni trijaskih sedimenata – Borovica – Vareš, Geološki Glasnik, Sarajevo, (1975).
6. W. Loveland, D. J. Morrissey, G. T. Seaborg, Modern Nuclear Chemistry, A John Wiley Sons, Inc., New York Publication, 2006.
7. E. Zovko, Z. Pujić, Application of neutron activation in the control of an ore disintegration process, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters **154** (6) (1991) 365.
8. E. Zovko, Z. Pujić, Z. Šehić, J. Bandić, Neutronska aktivaciona analiza rudonosnih dolomita, Hem. ind. **62** (2008) 1.
9. E. Zovko, Z. Pujić, Hem. ind. **62** (2008) 297.

SUMMARY

Controlling the Dissolution of Realgar by Neutron Activation

E. Zovko and Z. Pujić

Radioanalytical method for monitoring of separation of arsenic from realgar ore through As-76 was described. The procedure follows the distribution of radioactive components between a liquid and a solid phase in any kind of chemical treatment.

The method is applicable in examination of metallurgical procedures with natural materials that are characterized with a high cross section for neutron capture. The method can be applied in examination of samples containing mercury (II) sulphide HgS, which are not suitable for conventional chemical treatments concerning ecological risks.

The samples examined were from Vareš mine zone – a sample of realgar ore and a sample of dolomite. The realgar seam has not been treated separately, but the sample has been collected by flotation in a concentrate which is a mixture of different ores in Vares mine area. We assumed that such seams should be treated separately, and not as a part of an ore concentrate, because arsenic is only a trace element in a concentrate collected (0.2 % – 0.4 %), and its separation is therefore difficult. A sample of realgar ore has been irradiated with a neutron source americium – 241/beryllium with neutron flux $2.6 \times 10^7 \text{ n s}^{-1}$. The radio analytical procedure proposed consists of three main phases:

- The investigated sample is irradiated in a neutron source and gamma-spectrometrically characterised.
- An identical sample is exposed to any kind of chemical treatment. A part of the sample that is not dissolved is then separated and the remainder is gamma-spectrometrically characterized as well.
- When the obtained gamma spectra are compared, the information on distribution of radionuclides is gained, and the yield of dissolving process is defined.

Reliability of the neutron activation method depends on the neutron source used, but also on the quality of gamma-spectrometer. A typical gamma spectrum of a realgar sample (0.5 g), after it has been irradiated in a neutron source, was recorded on a 200-channel NaI crystal spectrometer (Fig. 1). Possible interferences come from Sb-122, Sb-124 and Zn-69 m, concerning the energies used in the spectrochemical measurement (they could not be separated from As-76). In order to check the reliability of the method of radiochemical marking in following the dissolving of realgar, we have conducted additional gamma-spectrochemical measurements of an irradiated realgar sample, using a semi-conducting 1000 channel Ge/Li spectrometer (Fig. 2). The two gamma-spectra show that all As-76 energies are present (558 keV, 657 keV and 1215 keV (Fig. 1 and Fig. 2)).

The conclusion is that a processing of numerical data from energy spectra and the main energy level (0.56 MeV for As-76) can be used for following of dissolving of realgar on a scintillation spectrometer as well, because there are no measurable interferences from other elements in the energy level zone observed. In the main energy zone for As-76, the half-life recorded is 25.4, and the literature value is 26.5 hrs, and the error of $\pm 5 \%$ is acceptable.

This confirms the above written conclusion.

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

*Received July 27, 2008
Accepted October 6, 2008*