

**UTVRĐIVANJE DISTRIBUCIJE GERAMNIJUMA, GALIJUMA INDIJUMA
I TALIJUMA U MEĐUPRODUKTIMA HIDROMETALURŠKE
PROIZVODNJE CINKA**

**DETERMINATION OF GERMANIUM, GALLIUM, INDIUM AND
THALLIUM DISTRIBUTION IN INTERPRODUCTS OF
HYDROMETALLURGICAL ZINC PRODUCTION**

D. D. Stanojević¹, M.B. Rajković², D.V. Tošković¹, M.V. Tomić¹

¹ Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

² Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet Zemun, Srbija

Izvod

Zbog primene mnogih retkih metala u danas najnaprednijim tehnologijama, tražnja za ovim metalima se povećava. Retki metali, međutim, najčešće ne pokazuju svojstvo da stvaranju sopstvena mineralna ležišta, što njihovu proizvodnju čini složenijom. Neki retki metali, kao na primer: galijum, germanijum, indijum i talijum, redovni su pratiloci ruda cinka. U postupku hidrometalurške proizvodnje cinka dolazi do koncentrisanja ovih metala u pojedinim međuproduktima procesa, odakle ih je moguće eksploatisati. Mogućnost dobijanja retkih metala iz ovih izvora direktno je uslovljeno sadržajima i količinama u konkretnim međuproduktima. U radu je praćena distribucija retkih metala Ga, Ge, In i Tl u hidrometalurškoj proizvodnji cinka u fabrici cinka HI „Zorka“ u Šapcu sa ciljem da se utvrde mesta i stepen koncentrovanja praćenih retkih metala. Utvrđeno je da se In i Ga značajno koncentrišu u određenim izlaznim muljevima i talozima iz procesa, i da se na postojećoj deponiji ovih materijala, nalaze u komercijalno značajnim količinama, što sa Ge i Tl to nije slučaj.

Ključne reči: Distribucija, Germanijum, Galijum, Indijum, Talijum, Cink

Abstract

Nowadays, due to using many rare metals in the most advanced technologies, the demand for these metals is increasing. Rare metals, however, mostly don't show the property of creating their own mineral deposits, making their production more complicated. Some rare metals, e.g. gallium, germanium, indium and thallium usually accompany zinc ore. In the procedure of hydrometallurgical zinc production, the concentrating of these metals occurs in some interproduct processes, out of which they can be extracted. The possibility of obtaining rare metals from these sources is directly caused by the contents and quantities in specific interproducts. This paper deals with controlling the distribution of rare metals Ga, Ge, In and Tl in hydrometallurgical zinc production, in zinc plant Chemical Industry „Zorka“, in Šabac, in order to determine the places and concentration level of controlled rare metals. It is determined that In and Ga are significantly

concentrated in specific output mud and precipitates from the process, and that they exist in commercially significant quantities on existing depots of these materials, while it is not the case for Ga and Tl.

Key words: *Distribution, Germanium, Gallium, Indium, Thallium, Zinc.*

1. UVOD

Smatra se da je čovečanstvo u proteklih 6000 godina proizvelo ukupno preko 16 milijardi tona različitih metala, od čega, više od 11 milijardi tona u poslednjih 40 godina. Takav eksplozivni razvoj proizvodnje metala, i, istovremeno, potražnje za metalima koju u stopu prati proizvodnja i potrošnja energije, po mnogima, poprimila je zabrinjavajuće razmere. Ako se ima u vidu da je početkom dvadesetog veka na planeti je živelo oko 1,6 milijardi ljudi, a danas živi preko 7 milijardi, postaje očigledno da će potrošnja metala u svetu i dalje rasti. [1]. Svetske rezerve primarnih sirovina metala se dosta brzo troše i ako se nastavi sadašnjim tempom, doći će do njihovog iscrpljivanja u nekoliko narednih decenija. Prema takvim predviđanjima, bakar bi bio iscrpljen za oko sedam decenija, srebro cink i aluminijum, za oko osam decenija, titan za oko 130 godina, i td. [1] Ovakve prognoze u žižu naučne i tehnološke aktuelnosti postavlja pitanje reciklaže, odnosno, ponovnog dobijanja metala iz iskorišćenih proizvoda, što bi prikazanu prognozu značajno popravilo. Korist od ovakvog pristupa je mnogostruka jer smanjuje i probleme zagađenja životne sredine, devastacije prirodnog okruženja a štedi značajnu količinu energiju koja bi se trošila u proizvodnji metala iz mineralnih sirovina. Mnoge države rade na reciklaži metala veoma organizovano dugi niz godina (aluminijum iz stare ambalaže, olovo od starih akumulatora, bakar od starih provodnika, gvožđe iz različitih izvora, kalaj sa starih limenki, retki i plemeniti metali iz elektronskog otpada i td.)

Veoma važan doprinos boljem korišćenju sirovinskih resursa metala predstavlja prerada otpadnih taloga i muljeva iz aktuelne ili ranije proizvodnje, kao i eksploatacija starih deponije jalovine, što su danas vredne sekundarne sirovine. U ovim materijalima se nalaze značajne količine raznih obojenih, retkih, plemenitih, ili na drugi način dragocenih metala, koji su ostavljeni u ranijim periodima jer su tadašnja tehnološka znanja bila nedovoljna da reše problem njihove ekonomične ekstrakcije.

2. STANJE U OBLASTI ISTRAŽIVANJA

Retki metali

Pod retkim metalima podrazumeva se relativno brojna grupa metala koji pokazuju ograničenu sklonost ka stvaranju samostalnih minerala i mineralnih ležišta. Na osnovu međusobne bliskosti fizičkih i hemijskih svojstava, kao i sličnosti postupaka njihovog dobijanja, uslovno se mogu svrstati u pet grupa. Prvu grupu sačinjavaju laki retki metali: Li, Rb, Cs i Be, dok u drugu grupu spadaju teško-topivi retki metali: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo i W. Rasejani teški metali čine treću grupu retkih metala, a u nju ulaze: Ga, In, Tl, Ge, Re, Se i Te. Četvrta grupu retkih metala

objedinjuje lantanoide (retke zemlje), od lantana do lutecijuma, dok u petu grupu spadaju aktinoidi sa uranom i torijumom, kao najznačajnijim metalima, [2]. Industrijska proizvodnja retkih metala počela je, u drugoj polovini devetnaestog veka (V, W, Mo, U, Th, Zr, Ta i Ra), dok je tek neposredno pred II svetski rat, a posebno po njegovom završetku, proizvodnja retkih metala proširena na veći broj (oko dvadesetak) retkih metala. Danas se idustrijski dobija veliki broj retkih metala, pri čemu se, uz razumljive godišnje fluktoacije, na globalnom nivou proizvodi oko 90.000 do 120.000 t titana, 30.000 do 40.000 t volframa, 100.000 do 120.000 t molibdena, 35.000 do 40.000 t vanadijuma, 40.000 do 50.000 t urana, 15.000 do 20.000 t niobijuma, 10.000 do 15.000 t cirkonijuma, 1.500 do 2.000 t tantala, 120 do 140 t germanijuma, 100 do 120 t indijuma, oko 100 t galijuma, 10 do 12 t renijuma i td. [3]. Retki metali imaju veliki značaj i primenu u različitim oblastima, a mnogi od njih i stratešku važnost zbog primene u visokim tehnologijama, posebno, u vojnim tehnologijama (titan, u izgradnji podmornica i ratnih brodova i dinamički odgovornih delova letilica, volfram, molibden i vanadijum, u proizvodnji specijalnih legura različitih namena, uran, u nuklearnoj tehnologiji, i td.). Zbog osobine da ne stvaraju sopstvena mineralna ležišta, retki metali se dobijaju preradom različitih izlaznih taloga i muljeva u kojim se koncentrišu su pri hidrometalurškoj proizvodnji nekih obojenih metala. Ova pojava je posebno izražena kod retkih metala treće grupe (rasejani retki metali). Među njima; germanijum, galijum, indijum i talijum nalaze se, često u komercijalno značajnim količinama, u međuproduktima hidrometalurgije cinka jer su redovni pratioci ruda ovog metala. Veliki proizvođači elektrolitnog cinka koji primenjuju najsavremenija tehnološka rešenja, po pravilu, preradom sopstvenih nusprodukata, proizvode i retke metale (Outokumpu u Finskoj, Cominco u Kanadi, i drugi), što povoljno utiče na ukupnu ekonomiju osnovnog procesa jer su cene ovih metala relativno visoke, [4,5]. U odnosu na metale prve grupe, godišnja proizvodnja retkih metala treće grupe može se smatrati gotovo zanemarljivom, ali ovi metali imaju veoma važnu, praktično nezamenljivu ulogu u oblastima integrisane elektronike i optoelektronike, što je baza za razvoj danas najdinamičnije tehnološke oblasti – informacionih tehnologija [6,7,9]. Germanijum, koji je postao važan metal 1948 god. kada je upotrebljen za konstrukciju prvog tranzistora, donekle je promenio osnovnu namenu jer ga je u savremenim visokointegrisanim elektroničkim sklopovima zamenio superiorniji silicijum. Danas se germanijum koristi u tehnologiji optičkih vlakana (oko 30%); u tehnologijama infracrvenih optičkih uređaja (oko 30%); kao katalizator u procesima polimerizacije plastičnih masa (oko 15%); u elektronici i tehnologijama transformacije solarne u električnu energiju (oko 15%), dok se oko 5% svetske produkcije germanijuma troši u metalurgiji i medicini [4]. Zbog složene, i zato skupe tehnologije dobijanja iz ruda sa jedne, i primene u dobro kontrolisanim tehnološkim celinama, sa druge strane, oko 35% svetske proizvodnje germanijuma proizvodi se recikliranjem materijala koji ga sadrže. Pri tome, za primenu u integrisanoj elektronici i infra-crvenoj optici, modernim metodama rafinacije postiže se čistoća germanijuma od $1:10^{10}$, što se smatra najvišim do sada postignutim stepenom čistoće nekog metala[5]. Galijum odlikuje veoma niska tačka topljenja (29°C), što ga preporučuje za primenu u metalurgiji tečnih legura specijalne namene. U obliku jedinjenja galijum-nitrida i arsenida, primenjuje se u tehnologijama LED (svetlećih dioda), u proizvodnji niskošumnih MOSFET pojačala i lasera. Pošto odlično kvasi staklo, porcelan i druge nemetalne materijale,

koristi se u proizvodnji visokoreflektivnih ogledala koja, za razliku od standardnih srebrnih ogledala, vremenom ne tamne. Galijum kao legirajući metal prisutan u aluminijumu, dovodi do lakog reagovanja aluminijuma pri delovanju vodene pare uz snažno oslobađanje vodonika, što je primenjeno kao izvor vodonika u danas veoma zahtevnom i perspektivnom polju primene gorivnih ćelija (fuel cells) -kod električnih vozila na vodonični pogon [6,7,8]. Indijum ima slične osobine kao galijum, pa i sličnu primenu. U obliku oksida indijum se masovno primenjuje za proizvodnju LCD displeja, a zbog niske tačke topljenja (156°C), legirajući je element u mnogim lakotopivim legurama i lemovima. U leguri Cu-In-Ga primenjuje se u proizvodnji solarnih ćelija, a u legurama In-Ga-N ili In-Ga-P, za proizvodnju svetlećih dioda. Slično galijumu, daje ogledalaste slojeve izuzetne reflektivnosti, a pošto je u tankom sloju proziran, deponovanim indijumom se u zaštitne svrhe (protiv tamnjenja) štite veoma vredni umetnički predmeti od srebra i drugih manje plemenitih metala. Kontrolne šipke, čijim se spuštanjem u jezgro nuklearnih reaktora kontrološe fisiona reakcija, i samim tim rad reaktora, izrađuju se od legure sa 80% Ag, 15% In i 5% Cd [9,10]. Talijum u obliku sulfida, bromida i jodida koristi se u proizvodnji materijala osetljivih u oblasti infracrvenog spektra zračenja. Ovaj metal se primenjuje u poluprovodničkim tehnikama ispravljanja naizmenične u jednosmernu struju, a oksid talijuma ima ulogu u proizvodnji specijalnih vrsta optičkog stakla sa visokim indeksom prelamanja. Talijum nalazi primenu u proizvodnji danas veoma važnih visokotemperaturnih superprovodnika koji predstavljaju "srce" lineranih magnetnih motora, a koji već imaju komercijalnu primenu u železničkom saobraćaju u više država. Metalni talijum, kao i njegova jedinjenja su kancerogena i veoma otrovani. Lako se resorbuje i kroz kožu, a još lakše iz probavnog trakta izazivajući teške poremećaje i smrt[11].

Hidrometalurška proizvodnja cinka u Šapcu

Cink spada u teške obojene metale koji imaju veoma široku primenu. Prema ukupnoj proizvodnji u svetu cink je posle aluminijuma i bakra treći po važnosti obojeni metal. Svetska proizvodnja cinka je približno 9 miliona tona godišnje, dok tražnja za cinkom raste po stopi od oko 2%, godišnje[12]. Komercijalni cink SHG-kvaliteta, što odgovara minimalnom sadržaju cinka od 99,995% u roizvodu dobija se preradom koncentrata cinka, danas gotovo isključivo hidrometalurškim postupkom (preko 90%), dok se stariji, pirometalurški postupak, sve više napušta zbog složenih problema u oblasti zaštite životne sredine. Hidrometalurški postupak proizvodnje cinka tokom jednog veka industrijske primene pretrpeo je značajne izmene i usavršavanja koja su najviše išla u pravcu poboljšavanja iskorišćenja cinka, ali i metala koji prate cink u koncentratima (retkih i plemenitih metala). Pri tome, ključ za povećavanje efikasnosti postupka je efikasnija ekstrakcija metala iz sirovine, što se postiže potpunijim rastvaranjem u sumpornoj kiselini, i zatim, eliminacijom nepoželjnog ali neminovno prisutnog rastvorenog gvožđa, da bi se rastvoreni cink mogao iskoristiti. Postoji tri najvažnije metode kojim se rastvoreno gvožđe eliminiše, a koje se u zavisnosti od teško rastvornih taloga u koje se u tim postupcima gvožđe prevodi, komercijano nazivaju: jarosit, hematit ili getit tehnologija. Sve tri tehnologije omogućuju iskorišćenje cinka iznad 95% [13]. U HI „Zorka“ u Šapcu, gde je izvedeno istraživanje kojim se bavi ovaj rad hidrometalurška proizvodnja cinka počela je 1956. god, a od 1976. god. uveden je jarosit postupak u

relativno primitivnoj formi, zbog čega su i iskorišćenja metala niža. Posle niza rekonstrukcija, kapacitet postrojenja za proizvodnju cinka dostigao je 32.000 t/god. i 110 tCd/god. [14]. Hidrometalurški proces proizvodnje cinka počinje preradom cink-prženca koji se dobija oksidacionim prženjem sulfidnih koncentrata pri čemu se cink, kao i brojni prateći metali prevode u okside. Ovaj deo procesa odvija se u posebnoj tehnološkoj celini – pržionici. Nastali cink-prženac se melje i u praškastom stanju povrgava složenom postupku luženja koji se sastoji od niza sukcesivnih i istovremenih operacija u sumporno-kiselom rastvoru. Proces se odvija kontinualno a izvodi se u povezanim tehnološkim celinama - sekcijama: neutralno (osnovno) luženje, prečišćavanje (u II stupnja), vruće kiselo luženje (u II stupnja) i taloženje jarosita. Svaka od ovih sekcija sadrži više reakcionih tankova, zgušnjivača, različitih filtarskih uređaja i prihvatnih rezervoara i pomoćne opreme. Da bi se cink prisutan u pržencu što efikasnije iskoristio, mulj koji ostaje posle neutralnog luženja, podvrgava se ponovnom luženju, sada u sumporno-kiselim rastvorima visoke kiselosti (i do $200\text{g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$), na temperaturi od 95°C , koje se odvija u sekcijama vruće kiselog luženja. U ovim uslovima dolazi do razaranja ferita cinka ($\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), koji su dominantni nosioci cinka u mulju od neutralnog luženja, pri čemu se i cink i gvožđe iz ferita prevode u rastvorljive sulfate. Posle sniženja kiselosti tečne faze nastale u procesu vruće-kiselog luženja, dodavanjem prženca i amonijum hidroksida u jarosit sekciji, taloži se gvožđe u obliku teško rastvorljivog taloga jarosita - $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Rastvor u kome je sadržan cink oslobođen iz ferita, po odvajanju jarosit taloga, uključuje se na sekciju neutralnog luženja, čime se postiže znatno veće iskorišćenje korisnih metala (pre svega cinka) iz sirovine. U čvrstom ostatku od vruće kiselog luženja, koji se u specifičnoj terminologiji naziva olovno-srebrni mulj, sadržane su pretežne količine olova i srebra iz prženca, pa, u modernijoj varijanti procesa, ovaj mulj može da sadrži i više od 18% Pb kada se direktno može prerađivati u topionicama olova. U Šapcu se, međutim, potrebni sadžaj olova i olovno-srebrnom mulju ne dostiže, pa se ovaj mulj izmešan sa jarosit talogom, odlaže na zajedničku deponiju. Deponija sadrži sve količine otpadnih taloga i muljeva od početka proizvodnje cinka u Šapcu, tako da, prema analizama sadržaja različitih metala, predstavlja dragocen izvor mnogih metala, među kojima cinka, kadmijuma, olova, bakra, srebra itd. [15]. Prečišćavanjem rastvora od neutralnog luženja, koje se izvodi dodavanjem cink-praha, dobija se rastvor cink-sulfata sa veoma malim sadržajem metala elektropozitivnijih od cinka, što obezbeđuje elektrolitičko deponovanje veoma čistog cinka iz ovakvog rastvora u postupku elektrolize. Čvrsti ostatak u procesu prečišćavanja rastvora od neutralnog luženja (talog od prečišćavanja) sadrži su sundere elektropozitivnijih metala od cinka (kadmijum, bakar, kobalt, nikal i td.), i značajan stehiometrijski višak neizreagovanog cinka iz cink-praha. Ovaj talog se na posebnom postrojenju hidrometalurški prerađuje, pri čemu se dobija kamijum, dok se ostali prisutni metali eliminišu iz procesa kroz odgovarajuće taloge (tzv. bakarni mulj, talog od prečišćavanja nikla i kobalta i sl.), koji se takođe odlažu na deponiju [13,16]. Elektrolit iz koga se procesom elektrolize na katodama izdvaja cink, zahvaljujući stehiometriji procesa, tokom elektrolize obogaćuje se sumpornom kiselinom, dok osiromašuje u cinku. Ovaj rastvor se vraća u lužionicu i služi za rastvaranje prženca, čime se ostvaruje neophodno kruženje rastvora u procesu, u kome se rastvor, uprošćeno, obogaćuje

cinkom u lužionici, a osiromašuje pri elektrolizi. Koncentrati cinka koji su korišćeni u proizvodnji cinka u HI „Zorka” su veoma brojni, pri čemu je deo koncentrata uvožen, dok je dominantna količina nabavljena na domaćem tržištu. U tabeli 1. prikazan je pregled koncentrata, koji su u fazi pune proizvodnje nabavljan na teritoriji bivše Jugoslavije, u ukupnoj količini od oko 35.000t godišnje.

Tabela 1. Sastav koncentrata cinka na tržištu bivše Jugoslavije [14]

Element, %	Korišćeni koncentri							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Zn	47,95	48,1	45,96	47,10	51,19	52,5	48,6	45,68
Cu	0,19	0,28	1,27	1,16	0,19	0,52	0,6	1,39
Cd	0,24	0,418	0,34	0,27	0,26	0,257	0,257	0,151
Pb	1,5	1,96	0,41	3,5	4,24	1,24	2,59	1,81
Sb	0,014	0,025	0,005	0,0021	0,325	0,076	0,02	0,42
As	0,06	0,18	0,06	0,0041	0,195	0,003	0,045	0,105
Sn	0,06	0,0019	0,001	0,002	0,0106	0,007	0,00625	0,0060
Ni	0,0022	0,0011	0,0069	0,004	0,0018	0,0018	0,0027	0,0027
Co	0,0023	0,0007	0,0069	0,0035	0,001	0,0035	0,0007	0,0012
Mn	0,45	0,46	0,373	0,54	0,19	0,11	0,06	0,036
Fe	7,1	13,18	14,0	8,35	5,90	3,92	11,2	10,97
SiO ₂	3,04	0,50	1,0	3,95	2,70	9,0	0,60	1,45
CaO	0,27	0,43	0,94	0,6	0,32	0,24	0,62	0,60
MgO	0,06	0,32	0,766	0,9	0,18	0,50	0,28	0,10
Al ₂ O ₃	0,35	0,020	0,11	0,53	0,056	0,05	0,030	0,10
Suk	29,65	32,4	29,65	29,2	32,06	27,57	30,77	31,73
Bi	0,0024	0,0029	0,0115	0,0033	0,0018	0,0027	0,010	0,0162
Ge	0,00075	0,0001	0,001	0,0001	0,00025	0,0003	0,0005	0,00025
Ag	0,006	0,01	0,0064	0,0038	0,0083	0,006	0,0065	0,0078
F		0,079	0,11	0,079	0,052	0,10	0,05	0,062
Cl	∅	0,027	0,017	0,017	∅	0,017	0,08	0,026
Hg	0,00027	0,00028	0,0005	0,00005	0,0014	0,00074		0,14

Korišćeni koncentri: 1. “Srebrenica”, Srebrenica; 2. “Veliki Majdan”, Ljubovija; 3. “Rudnik”, Rudnik (Gornji Milanovac); 4. “Blagodati”, Vranje; 5. “Suva Ruda”, Raška; 6. “Lece”; 7. “Leposavić”, Trepča; 8. “Mojkovac”;

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Najveći deo istraživanja koje je imalo za cilj da utvrdi distribuciju retkih metala: Ge, Ga, In i Tl u fazama i međuproduktima hidrometalurgije cinka u cilju njihove eventualne eksploatacije, obavljen je u periodu rada fabrike cinka u Šapcu punim kapacitetom. Mesta uzorkovanja su, za svaku tehnološku celinu birana uzimajući u obzir očekivano ponašanje praćenih metala, iskustva

drugih velikih kompanija u ovoj oblasti i dosadašnje rezultate sopstvenih istraživanja. [15,16,17] Uzorci u kojim su određivani izabrani retki metali predstavljaju nedeljne kompozite koji su pripremani tako što je, pri kontinualnom odvijanju procesa, dnevno iz produkcije svakog uzorkovanog rastvora ili mulja i td., uzimano po tri uzorka (u svakoj smeni po jedan), u toku nedelju dana. Ovakvih kompozita, za svako uzorkovano mesto, bilo je po četiri (uzorkovanje je obavljeno u toku četiri neuzastopne nedelje). Od, na ovaj način uzetih uzoraka, standardnim metodama pripremani su nedeljni kompoziti koji su predstavljali reprezentativne uzorke za analizu. Da bi se odredio ulaz retkih metala u proces, na isti način je pripremljen kompozitni uzorak mešavine koncentrata koji su u istom periodu prerađivani. Kompozitni uzorak materijala sa deponije na koju se odlažu otpadni talozi i muljevi iz proizvodnje načinjen je od mešavine uzetih sa različitih mesta i dubina deponije koja pokriva više hektara površine, i čija debljina odloženog materijala varira od 3 do 8 metara. Kao analitička metoda u uvrđivanju sadržaja izabranih retkih metala u uzorcima, primenjena je atomska apsorpciona spektroskopija [19].

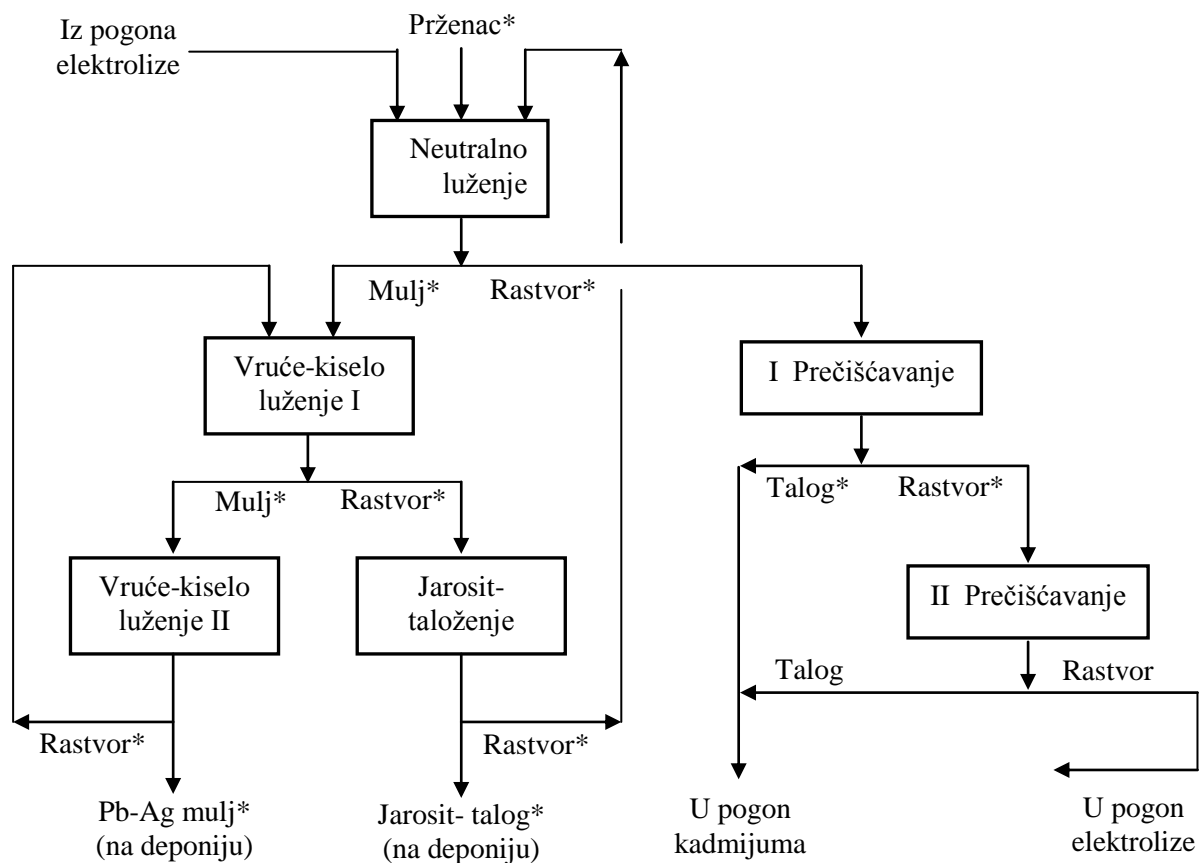
4. REZULTATI I DISKUSIJA

Pržionica cink koncentrata

U pržionici se, po pravilu, prerađuje mešavina različitih koncentrata čiji se sastav podešava tako da se ostvare tehnološki optimalni sadržaju cinka, gvožđa, sumpora, bakra, olova i td. u smeši koncentrata, a sam proces prženja odvija efikasno i tehnološki bezbedno. Ovakve mešavine, pošto se komponuju, koriste se što je moguće duže da bi se parametri procesa prženja što manje menjali, i time proces prženja koncentrata, i kasnije, prerade prženca, lakše vodilo. U mešavini koncentrata koja je pripremana tokom posmatranog perioda, sastav parećenih retkih metala bio je sledeći: In – 40-60 g/t; Ga – 40-53 g/t; Tl – 5-6,6 g/t, Ge – 3,2-12 g/t. U pržencu proizvedenom od date mešavine koncentrata, retki metali su u početku praćeni u uzorcima koji su odvojeno uzimani na mestima izdvajanja prženca iz procesa prženja: iz fluo-solid reaktora, kotla, ciklona i elektrofiltera. Rezultati analiza, međutim, pokazali su da razlike u sadržajima retkih metala u pojedinačnim frakcijama prženca nema, pa je dalje analiziranje nastavljeno samo u kompozitu načinjenom od prženca sa svih pomenutih mesta. Istovremeno, zbog izrazito niskih sadržaja germanijuma i talijuma u takvom kompozitu prženca, ovi metali nisu dalje praćeni. Sadržaj praćenih retkih metala u kompozitu prženca bio je sledeći: In – 56-74 g/t, Ga – 32-48 g/t, Tl - 3,8 g/t a Ge - 1,7 g/t.

Lužionica cink-prženca

Retki metali u tehnološkoj celini lužionice analizirani su iz velikog broja uzoraka rastvora i muljeva. U uzorcima sa II prečišćavanja rastvora od luženja, zbog hemizama postupka prečišćavanja, retki metali se ne mogu očekivati u značajnijem sadržaju, pa rastvor i talog posle II prečišćavanja, nisu ni analizirani. Mesta uzorkovanja u lužionici cink-prženca, čija je uprošćena tehnološka šema prikazana na sl. 1, obeležena su zvezdicama (*).



Slika 1. Šema uzorkovanja u lužionici cink-prženca

Rezultati analiza izabranih retkih metala iz uzoraka iz lužionice prikazani su u tabelama 1- 10.

Tabela 1. Mulj od neutralnog luženja, g/t

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	69,5	94,0	94,0	68,0
Ga	32,0	57,0	60,0	53,0
Tl	11,4	12,0	11,0	14,0
Ge	8,0	10,0	6,6	14,0

Tabela 2. Rastvor od neutralnog luženja, g/m³

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	0,4	< 0,4	0	< 0,6
Ga	0,6	1,0	2,0	1,0
Tl	1,0	0,8	0,5	0,3
Ge	0	0,6	0,7	1,6

Tabela 3. Mulj od vruće-kiselog luženja I, g/t

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	80,9	-	98,0	80,0
Ga	32,0	-	70,0	53,0
Tl	12,8	-	14,0	11,0
Ge	10,0	-	6,0	15,0

Tabela 4. Rastvor od vruće-kiselog luženja I, g/m³

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	0	2,0	2,5	1,3
Ga	1,3	2,0	3,0	1,0
Tl	0,8	0,8	0,6	0,3
Ge	1,3	0,5	1,1	2,4

Tabela 5. Olovno srebrni (Pb-Ag) mulj, g/t

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	82,6	89,0	110,0	88,0
Ga	32,0	57,0	80,0	66,0
Tl	15,7	20,0	16,0	13,0
Ge	12,0	20,0	8,0	12,0

Tabela 6. Rastvor od vruće-kiselog luženja II, g/m³

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	0	3,6	6,7	2,7
Ga	2,0	3,0	5,0	1,0
Tl	1,0	1,0	0,8	0,3
Ge	0,5	0	1,1	1,3

Tabela 7. Jarosit –talog, g/t

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	126,0	139,0	150,0	130,0
Ga	40,0	86,0	80,0	68,0
Tl	18,0	23,0	15,0	13,0
Ge	18,0	0	8,0	15,0

Tabela 8. Rastvor posle taloženja jarosita, g/m³

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	0	0,8	0,5	< 0,5
Ga	1,3	2,0	1,0	< 1,0
Tl	0,5	0,5	0,3	0,2
Ge	0	0,3	1,0	1,6

Tabela 9. Talog od I prečišćavanja, g/t

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	16,0	45,0	35,0	27,0
Ga	40,0	42,0	< 10,0	0
Tl	10,0	10,0	75,0	5,0
Ge	8,0	6,7	0	12,0

Tabela 10. Rastvor posle I prečišćavanja, g/m³

	I nedelja	II nedelja	III nedelja	IV nedelja
In	< 0,4	0	< 0,5	< 0,6
Ga	1,3	< 1,0	3,0	< 1,0
Tl	1,0	1,0	0,8	0,1
Ge	2,2	1,2	0,6	0,7

Razmatranjem sadržaja praćenih retkih metala u pogonu lužionice zapaža se da se ovi metali dominantno koncentrišu u izlaznim muljevima i talozima iz procesa. Pri tome u olovno-srebrnom mulju i jarosit-talogu sadržaji indijuma i galijuma poprimaju značajne vrednosti: U jarosit-talogu sadržaj indijuma dostiže i do 150 g/t u jarosit-talogu, a u Pb-Ag mulju do 110 g/t, dok su maksimalni sadržaji galijuma u ovim muljevima, do 86, odnosno, 80 g/t, respektivno. Sadržaji germanijuma i talijuma u ovim talozima su neuporedivo manji, što je u saglasnosti sa nižim sadržajima ovih metala u mešavini koncentrata, odnosno, prženca.

Pogon za proizvodnju kadmijuma

U pogonu za proizvodnju kadmijuma prerađuju se talozi od I i II prečišćavanja, u kojim se koncentriše dominantna količina kadmijuma iz prženca. Zbog relativno niskog ulaza retkih metala kroz ove taloge u pogon kadmijuma (nizak sadržaj retkih metala i talozima od I i II prečišćavanja), u rastvorima i izlaznim talozima, nije logično očekivati značajnije koncentracije praćenih retkih metala, što su analize i pokazale: Sadržaj indijuma u tečnim uzorcima dostizao je $3,1\text{g/m}^3$, a u bakarnom mulju do 34 g/t. Sadržaj galijuma u tečnim uzorcima se kretao od maksimalno 4g/m^3 , sadržaj germanijuma kretao do $1,5\text{g/m}^3$ u tečnim uzorcima, odnosno, 25 g/t u bakarnom mulju, dok je talijum u tečnim uzorcima dostizao do maksimalno 7,4 g/t, odnosno, do 32 g/t u bakarnom mulju. Ovi sadržaji, ni u jednom slučaju ne sadrže komercijalno interesantne količine retkih ispitivanih metala za eventualnu eksploataciju, tim pre što su bilansne količine bakarnog mulja veoma male (oko 200t godišnje).

Elektroliza

U pogonu elektrolize, u kojem se dobija katodni cink, uzorkovana su tri moguća izvora retkih metala: mulj iz hlednjaka za elektrolit, mulj iz elektrolitičkih ćelija (oba predstavljaju uglavnom samo mangan-dioksid), i elektrolit posle procesa elektrolize (tzv „otpadni elektrolit“). Sadržaj svih ispitivanih retkih metala u ovim uzorcima bili su izrazito niski (ispod 1g/m^3 u otpadnom elektrolitu, a manje od 2 g/t u muljevima).

Deponija otpadnih muljeva i taloga

U Fabrici cinka u Šapcu tehnologija jarosit taloženja primenjuje se preko četiri decenije, pa shodno tome, postoji produkcija jarosit taloga i olovno-srebrnog mulja u količinama koje su u skladu sa ostvarivanim kapacitetima fabrike. U periodu od 1976. godine do 2005. godine, prema knjigovodstvenim podacima, proizvedeno je 530.000 tona cinka uz korišćenje koncentrata veoma različitog porekla i hemijskog sastava u količini od oko 1,1 milion tona [13]. Prema tehnološkim normativima, bilansnoj analizi i iskustvima srodnih fabrika u svetu, na 100.000 tona proizvedenog cinka, produkuje se oko 40.000t jarosit taloga i oko 12.000 tona olovno-srebrnog mulja. Ovi podaci se odnose na tehnološki potpuno kontrolisane i efikasno vođene procese. [13,16] Pri utvrđivanju količina olovo-srebrnog mulja i jarosit taloga na deponiji fabrike cinka u Šapcu, sagledavanja na bazi svetskih iskustava korigovana su domaćim tehnološkim specifičnostima zbog lošijeg iskorišćenja sirovina, i snimanjem deponije. Tako se došlo do procene da se na deponiji nalazi izmešano oko 260.000t jarosit taloga i 120.000 olovno-srebrnog mulja, što je verovatno veoma blisko realnom stanju. [14] Provera ove pretpostavke, međutim, nije moguća jer su dimenzije deponije: dubina, a posebno konfiguracija dna nedefinisane, pošto se radi o prirodnoj aluvijalnoj dolini pored reke Save, nepravilnog oblika. Dodatnu teškoću u određivanju količine ovih materijala na deponiji čini prisustvo (ispod postojeće), i stare deponije iz vremena kada fabrika cinka nije primenjivala jarosit tehnologiju (period od dvadeset godina). U analizama materijala sa deponije, sadržaj indijuma kretao se u granicama od 110 do 125 g/t, galijuma od 72 do 83 g/t, germanijuma oko 4,5 g/t, a talijuma oko 8,3 g/t. Polazeći od utvrđenih sadržaja praćenih retkih metala, preko bilansa sačinjenog uz primenu procenjenih količina deponovanog materijala, dolazi se do količina

ovih metala u mešavini otpadnih taloga, i to: 40 do 45 tona indijuma, 26-30 tona galijuma, oko 1,8 tona germanijuma i 3 tone talijuma. Ovako procenjene količine indijuma i galijuma su veoma značajne i potencijalno predstavljaju važan izvor ovih retkih metala.

5. ZAKLJUČAK

Razmatranjem ukupnih rezultata istraživanja sadržaja In, Ga, Ge i Tl u međuproduktima hidrometalurške proizvodnje cinka u fabrici u Šapcu konstatuje se da je sadržaj germanijuma i talijuma, u svim uzorcima bio veoma nizak, i samim tim, za dalja istraživanja i eventualnu eksploataciju, neinteresantan. Indijum i galijum najviše se koncentrišu u tečnim i čvrstim fazama u tehnološkom postupku rastvaranja prženca (u lužionici). Pri tome, najznačajniji sadržaji ovih metala zapažaju se u jarosit talogu i Pb-Ag mulju koji napuštaju proces i odlažu se na deponiju. Sadržaj indijuma pri tome je do 150 g/t u jarosit-talogu, a u Pb-Ag mulju do 110 g/t, dok je maksimalni sadržaj galijuma u ovim muljevima, do 86, odnosno, 80 g/t, respektivno. Značajniji sadržaji In i Ga konstatovani su i u mulju od neutralnog luženja (94 g/t, odnosno, 60 g/t, respektivno), ali pošto se ovaj mulj u procesu dalje prerađuje (ne napušta proces), indijum i galijum, u toku postupka u lužionici najvećim delom redistribuiraju u olovno-srebrni mulj i jarosit talog. Praćeni retki metali prisutni u rastvorima iz proizvodnje u procesu prelaze u taloge, odnosno muljeve, a zbog primene tehnološkog principa zatvorenog kruga svih tečnih faza u hidrometalurškom postupku (nema ispuštanja tečne faze iz procesa), gubici retkih metala iz procesa kroz tečnu fazu su zanemarljivi. Sadržaj praćenih retkih metala u materijalu deponije određen je uz realan rizik da se ne može pripremiti pouzdan reprezentativni uzorak zbog nedefinisanog oblika i dimenzija deponije. Ovaj rizik, međutim, kontrolisan je jer su količine taloga na deponiji procenjene sa tehnološkog stanovišta uz uvažavanje iskustava drugih srodnih fabrika, pa ne mogu bitno odstupati od realnih. Sadržaj praćenih retkih metala u materijalu deponije kretao se za indijum u granicama od 110 do 125 g/t, za galijum od 72 do 83 g/t, kod germanijuma oko 4,5 g/t, a talijuma oko 8,3 g/t. Na bazi utvrđenih sadržaja retkih metala i procenjene količine materijala na deponiji dolazi se do količina ovih metala u mešavini otpadnih taloga, i to: 40 i 45 tona indijuma, 26-30 tona galijuma, oko 1,8 tona germanijuma i 3 tone talijuma. Ovako procenjene količine indijuma i galijuma su veoma značajne i potencijalno predstavljaju važan izvor ovih retkih metala. Za eventualnu eksploataciju indijuma i galijuma iz materijala deponije, bilo bi potrebno sprovesti dodatna istraživanja i sačiniti pouzdaniji bilans metala, što bi precizno definisalo i očekivanu ekonomiju postupka.

LITERATURA

- [1] Grupa autora: Recikliranje otpadnog materijala i sekundarnih sirovina u funkciji zaštite životne sredine, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd 1995. pp 3-34
- [2] Kaji, Masanori. "D. I. Mendeleev's concept of chemical elements and The Principles of Chemistry", *Bulletin for the History of Chemistry* 27 (2002),

- [3] Rajković, B. M. "Periodni sistem elemenata, otkriće, razvoj, budućnost", Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd 2004, pp 177
- [4] Haller, E. E. "Germanium: From Its Discovery to SiGe Devices", Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 2006.
- [5] Greenwood, Norman N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1997 : ISBN 0-7506-3365-4
- [6] Burton, J. D.; Culkin, F.; Riley, J. P. "The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16 (2007), pp 151–180.
- [7] Moskalyk, R. R. "Gallium: the backbone of the electronics industry" *Minerals Engineering* 16 (10) (2003), pp 921–929.
- [8] Stanojević, D, Tomić, M, »Gorivna ćelija juče, danas i sutra«, *Hemijska Industrija* (59), 5-6, (2005) 109-124
- [9] Alfantazi, A. M.; Moskalyk, R. R. "Processing of indium: a review", *Minerals Engineering* 16 (8), (2003) pp 687–694.
- [10] Downs, Anthony John "Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, and Thallium". Springer. (1993) pp 89 , 106.
- [11] *Thallium*, Los Alamos National Laboratory. Retrieved November 21, 2006.
- [12] Veb-sajt Londonske berze metala (<http://www.lme.co.uk/>), 11.02.2009.
- [13] Vračar, R. *Ekstraktivna metalurgija cinka*, Beograd: Naučna knjiga, 1997, pp 191-199.
- [14] *Godišnji izveštaji Fabrike cinka HI "Zorka" u Šapcu*
- [15] Stanojevic D., Rajkovic M.B., and Toskovic D., *Extraction of useful metals from lead-silver cake in the process of hydrometallurgical zinc production by leaching in calcium-chloride solution*, *Buletin of Electrochemistry, Karaikudi (India)*, 22 (2006), 337-341,
- [16] Nikolić B., *Metalurgija cinka*, Beograd: Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, 1996, pp 85-109
- [17] Баймаков И. В., Журин А. И., *Электролиз в гидрометаллургии*, Москва: Металлургия, 1977. pp 226-242
- [18] Stanojevic D, Nikolic B, Todorovic M, *Evaluation of cobalt from cobaltic waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium*, *Hydrometallurgy* 45 (2000), pp 151-160
- [19] Nikolić, B., Vučurović D, Ostojić S., *Obojena metalurgija Jugoslavije na kraju 20. veka*, monografija, Nikolić B., Stanojević D., *Poglavlje o cinku*, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, 2002. god. pp 43-59