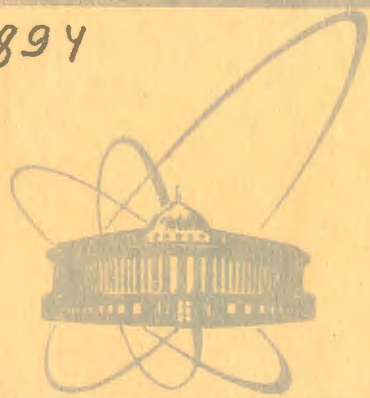


Б-894



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

963/4-80

12 - 12901

Х. Брухертзайфер, К. А. Гаврилов, М. Константинеску,
О. Константинеску, М. Шварценберг

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ Тl, РЬ И Вi
НА НЕКОТОРЫХ ИОНООБМЕННИКАХ
ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛОВ ЧЕЛЕКЕНА

12 - 12901

Х.Брухертзайфер, К.А.Гаврилов, М.Константинеску,
О.Константинеску, М.Шварценберг

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ Ti , Pb И Bi
НА НЕКОТОРЫХ ИОНООБМЕННИКАХ
ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛОВ ЧЕЛЕКЕНА



Брухертзайфер Х. и др.

12 - 12901

Изучение сорбции Tl, Pb и Bi на некоторых ионообменниках из гидротермальных рассолов Челекена

С использованием радиоактивных индикаторов изучалась сорбция Tl, Pb и Bi из гидротермальных рассолов полуострова Челекен на некоторых катионитах и анионитах в статических и динамических условиях для исходного рассола / $E_h \approx 160$ мВ; рН=6/ и после насыщения его газообразным хлором / $E_h \approx 1000$ мВ; рН=2/. Ионы указанных металлов лучше сорбируются анионитами /выше 96%/, сорбция Tl существенно возрастает после насыщения рассола хлором.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Bruchertseifer H. et al.

12 - 12901

Study of Tl, Pb and Bi Sorption on Some Ion-Exchangers from the Hydrothermes of Cheleken Peninsula

The sorption of Tl, Pb and Bi ions from the hydrothermes of Cheleken peninsula on some cationites and anionites was studied by using radioactive tracers. Experiments were carried out under statical and dynamical conditions using natural hydrothermes ($E_h \approx 160$ мВ, рН=6) and saturated with gaseous chlorine ($E_h \approx 1000$ мВ, рН=2). The considered ions are better adsorbed on the anionites. The sorption of Tl sensible increases after the saturation of hydrothermes with chlorine.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Гидротермы полуострова Челекен по своему происхождению и сравнительно высокой концентрации тяжелых металлов представляют особый интерес для поисков сверхтяжелых элементов /1,2/. В работах /3,4/ сообщалось о присутствии в этих рассолах ранее неизвестной спонтанно делящейся активности, которая могла бы принадлежать сверхтяжелому элементу. Для концентрирования нового излучателя из рассола можно, по видимому, использовать ионообменные смолы /2-4/.

В настоящей работе приводятся результаты ряда лабораторных экспериментов по изучению сорбции некоторых металлов - предполагаемых химических аналогов сверхтяжелых элементов на разнообразных ионообменных смолах, выполненных с конечной целью подбора оптимального сорбента и условий сорбции этих металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поведение изучаемых элементов прослеживалось с помощью радиоактивных меток: $^{200}\text{Tl} / T_{1/2} = 26,1$ ч/, $^{201}\text{Tl} / T_{1/2} = 73,5$ ч/, $^{201}\text{Pb} / T_{1/2} = 9,4$ ч/, $^{203}\text{Pb} / T_{1/2} = 52,1$ ч/ и $^{205}\text{Bi} / T_{1/2} = 15,3$ дн/, которые были получены путем облучения золотой мишени ионами ^{12}C на ускорителе У-300 ОИЯИ. Выделение безносительных индикаторов из мишени осуществлялось с помощью экстрационных и ионообменных методик. Несколько мкКи изотопов были введены в рассол с рН=6 и $E_h \approx 160$ мВ, солевой состав которого приведен в табл. 1 /1,2/. Окислительно-восстановительный потенциал E_h измерялся между Pt и AgCl электродами.

Мы использовали также рассол, насыщенный газообразным хлором в течение 5 мин, что привело к установлению рН = 1,5-2,0 и $E_h \approx 1000$ мВ.

После введения индикаторов рассол выдерживался не менее трех часов при 70°C в термостате, для установления равновесия химических форм.

Характеристики ионообменников, использованных в настоящей работе, даны в табл. 2. Мы стремились применять смолы

Таблица 1

| Среднее содержание элементов челекенских рассолов | | | |
|---|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| Элементы | Концентрация (г/л) | Элементы | Концентрация (г/л) |
| Mg | 3,1 | Cd | $1,4 \cdot 10^{-3}$ |
| Na | 76 | Sn | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| Si | $3 \cdot 10^{-4}$ | Tl | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| K | 0,5 | Pb | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| Ca | 20,5 | Cl | 160 |
| Mn | $4 \cdot 10^{-2}$ | Br | 0,5 |
| Fe | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | J | $2,5 \cdot 10^{-2}$ |
| Ni | $6 \cdot 10^{-4}$ | SO ₄ ²⁻ | 0,369 |
| Cu | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | H ₂ BO ₃ | 0,105 |
| Zn | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | HCO ₃ ⁻ | $2,3 \cdot 10^{-2}$ |
| Rb | $6,5 \cdot 10^{-4}$ | U | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Sr | 0,7 | | |

с широким диапазоном свойств - сильно- и слабокислотные катиониты /КУ-2, КМ/, монофункциональные аниониты, например, АВ-17, полифункциональные аниониты, например, ЭДЭ-10П и амфолит /5/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция в динамических условиях изучалась в стеклянных колонках с внутренним диаметром 0,4 см. Загружалось 0,2 г смолы /высота слоя после набухания водой ≈ 3 см/ и пропускалось 20 мл рассола с отметчиками со скоростью 1 мл/мин.см² /температура комнатная/. Специальной предварительной подготовки смолы не проводилось, чтобы приблизиться к условиям работы при экспонировании смолы на природных источниках рассолов. Для определения величины сорбции измерялась удельная активность исходного раствора и раствора на входе из колонки с помощью Ge(Li) - спектрометра гамма-излучения. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Видно, что катиониты и амфолит адсорбируют довольно малые количества Tl, Pb и Bi из челекенского рассола. В присутствии галоидных ионов Pb(II), Bi(III) и Tl(III) находятся в растворе в виде комплексов типа: Pb^{2+} , PbX^+ , PbX_2 , PbX_3^- , PbX_4^{2-} или же аналогичных комплексов ионов Tl(III) и Bi(III) и их гидролизированных форм, где $X=Cl^-$, Br^- или J^- . Tl(I), очевидно, не образует отрицательно заряженных галоидных комплексов.

Таблица 2

| Тип смолы | Активные группы | Ионная форма | Обменная емкость /МГ-ЭКВ/Г/ | Насыпная плотность /Г/СМ ³ / | Зерниность /ММ/ |
|---|--|----------------------------------|-----------------------------|---|-----------------|
| I СЛАБОКИСЛОТНЫЙ КАТИОНИТ (КУ-2) | -C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻ | H ⁺ | 4,7 | 0,6 | 0,2 - 0,4 |
| II СЛАБОКИСЛОТНЫЙ КАТИОНИТ (КМ) | >СН-СОО ⁻ | H ⁺ | 7,6 | 0,5 | 0,4 - 0,5 |
| III АМФОЛИТ | >СН-СОО ⁻ и =NH | H ⁺ , Cl ⁻ | 6 | 0,4 | 0,4 - 0,5 |
| IV СЛАБООСНОВНЫЙ АНИОНИТ (АВ-17) | ⁺ -N(CH ₃) ₃ | Cl ⁻ | 4,3 | 0,7 | 0,2 - 0,3 |
| V ПРОМЕЖУТОЧНООСНОВНЫЙ АНИОНИТ (ЭДЭ-10 П) | =N, =NH и ⁺ -NR ₃ | Cl ⁻ | 10 | 0,65 | 0,6 - 1,0 |
| VI ПРОМЕЖУТОЧНООСНОВНЫЙ АНИОНИТ | -C ₅ H ₄ N ⁺ -R и ⁺ -NR ₃ | Cl ⁻ | 4 | - | 0,3 - 0,6 |
| VII СЛАБООСНОВНЫЙ АНИОНИТ | -C ₅ H ₄ N ⁺ -R | Cl ⁻ | 5 | 0,8 | 0,3 - 0,4 |

Таблица 3

| Тип смолы | Сорбция % | | | | | |
|-----------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | Tl | | Pb | | Bi | |
| | $E_h = 160$ [мВ] | $E_h = 1000$ [мВ] | $E_h = 160$ [мВ] | $E_h = 1000$ [мВ] | $E_h = 160$ [мВ] | $E_h = 1000$ [мВ] |
| I | 16 | 26 | 7 | 9 | 38 | 40 |
| II | 19 | 49 | 17 | 10 | 37 | 27 |
| III | 7 | 20 | 3 | 12 | 20 | 27 |
| IV | 9 | 88 | 19 | 25 | 89 | 88 |
| V | 22 | 97 | 91 | 84 | 90 | 94 |
| VI | 20 | 98 | 18 | 96 | 87 | 97 |
| VII | 17 | 67 | 20 | 21 | 80 | 85 |

В челекенском рассоле равновесие между различными возможными комплексными ионами, по-видимому, сдвинуто в сторону нейтральных и отрицательно заряженных форм, а отсюда малый процент сорбции ионов на катионитах. В согласии с этим более высокий процент сорбции наблюдался на анионитах. Это верно, в первую очередь, для висмута, который поглощался на 80-90%. В случае таллия процент сорбции относительно низок для всех использованных анионитов. Следует отметить наиболее высокий процент сорбции свинца на анионите ЭДЭ-10П, что согласуется с данными Свидерского и др.^{16/} по сорбции из солянокислых растворов.

После насыщения рассола хлором, когда E_h возрастает до 1000 мВ и одновременно рН понижается до 1,5-2,0, наблюдается большое увеличение сорбции таллия на анионитах; она достигает 97-98% на смолах типа V и VI /см. табл. 3/. Это объясняется тем, что после окисления таллий переходит в TI(III), который образует устойчивые отрицательно заряженные галоидные комплексы, хорошо поглощаемые анионитами. При насыщении хлором возрастает и поглощение Pb, достигающее 96% для смолы типа VI, и увеличивается даже степень сорбции висмута.

Поскольку динамические измерения были выполнены при относительно высоких расходах /что диктовалось соображениями технологии переработки больших объемов рассола/, мы выполнили также стандартные статистические измерения сорбции.

С этой целью 0,2 г смолы непрерывно перемешивали в течение трех часов с 10 мл рассола с индикаторами /время, достаточное для установления сорбционного равновесия/. Затем измерялось распределение активности между раствором и смолой.

Коэффициенты распределения для исходного и насыщенного хлором рассола приведены в табл. 4. Значения коэффициентов распределения в пределах ошибок измерения находятся в хорошем согласии с теми, которые были получены при динамических измерениях сорбции, и показывают те же самые закономерности, которые были отмечены выше.

Таким образом, из результатов данной работы следует, что для извлечения Tl, Pb и Bi /и их аналогов/ из челекенских рассолов надо брать средне-основные аниониты. Можно рекомендовать рассолы, насыщенные хлором. В этих условиях наибольшее поглощение будет при использовании смол ЭДЭ-10П и анионита типа VI.

Таблица 4

| Тип смолы | Коэффициент распределения /мл/г/ | | | | | |
|-----------|----------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | Tl | | Pb | | Bi | |
| | $E_h = 160$ [мВ] | $E_h = 1000$ [мВ] | $E_h = 160$ [мВ] | $E_h = 1000$ [мВ] | $E_h = 160$ [мВ] | $E_h = 1000$ [мВ] |
| I | 5,5 | 13,5 | 3,0 | 6,0 | 29,5 | 27,5 |
| II | 17,0 | 42,0 | 7,5 | 7,0 | 19,5 | 19,0 |
| III | 4,5 | 6,0 | 2,0 | 7,5 | 12,0 | 17,5 |
| IV | 7,5 | $4,35 \cdot 10^1$ | 10,5 | 13,0 | $3,72 \cdot 10^2$ | $4,60 \cdot 10^2$ |
| V | 15,0 | $1,26 \cdot 10^3$ | $3,25 \cdot 10^2$ | $2,57 \cdot 10^2$ | $4,94 \cdot 10^2$ | $1,03 \cdot 10^3$ |
| VI | 9,5 | $1,96 \cdot 10^3$ | 11,5 | $1,10 \cdot 10^3$ | $3,45 \cdot 10^2$ | $1,60 \cdot 10^3$ |
| VII | 7,5 | 78,0 | 9,5 | 48,0 | $3,80 \cdot 10^2$ | $3,80 \cdot 10^2$ |

В заключение авторы благодарят академика Г.Н.Флерова за внимание к данной работе, академика Б.Н.Ласкорина за предоставление ионообменных смол, члена-корреспондента АН ЧССР И.Звару за постановку задачи и обсуждение результатов, Ю.Т.Чубуркова за полезную информацию и дискуссию, а также А.И.Климовскую за помощь при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чубурков Ю.Т., Лебедев Л.М. Радиохимия, 1974, 16, 4, с.524.
2. Чубурков Ю.Т. и др. Радиохимия, 1974, 16, 6, с.827.
3. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Р6-10581, Дубна, 1977.
4. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Д7-11724, Дубна, 1978.
5. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. "Химия", М., 1972.
6. Свидерский М.Ф., Мощанская Н.Г., Рыжков Н.Н. Радиохимия, 1976, 5, с.800.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 ноября 1979 года.