



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3247 / 2-80

14/7-80

12-80-147

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

ОБОГАЩЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛОВ
С ПОМОЩЬЮ ОСАЖДЕНИЯ И ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ

Направлено в журнал "Прикладная химия"

1980

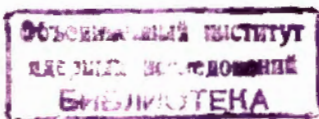
ВВЕДЕНИЕ

В работе^{/1/} в результате химического концентрирования удалось обнаружить в гидротермах полуострова Челекен неизвестный спонтанно делящийся нуклид, принадлежащий, вероятно, к области сверхтяжелых элементов /СТЭ/. Поскольку его концентрация чрезвычайно мала /по-видимому, порядка $\leq 10^{-14}$ г/г в исходном растворе/, то потребовался эффективный способ, который позволил бы сконцентрировать эту активность до необходимого уровня, чтобы иметь возможность детально исследовать ее ядерно-физические и химические свойства. В связи с этим нами проводились методические разработки с использованием, в частности, ионного обмена и экстракции^{/2,3/}.

Одним из наиболее распространенных методов концентрирования примесей тяжелых элементов является их осаждение и соосаждение с различными трудно растворимыми соединениями. Заметим, что значительные концентрации в гидротермах Mg, Ca, Mn и Fe позволяют в конкретных условиях использовать соосаждение, например, с гидроксидами этих элементов.

Важное значение приобретает и метод самопроизвольного выделения элементов на металлах, имеющих более электроотрицательный потенциал. Оба эти метода не обладают высокой избирательностью, и с их помощью можно выделить отдельные группы элементов, химические свойства которых по аналогии близки к предсказанным свойствам сверхтяжелых элементов. Поэтому методы концентрирования этого типа могут оказаться оптимальными на первых этапах извлечения тяжелых элементов и их сверхтяжелых аналогов из природных вод, содержащих большие количества щелочных и щелочно-земельных элементов.

Самопроизвольное выделение элементов /цементирование/ происходит тогда, когда потенциал всей системы элемент - раствор - электрод превышает потенциал растворения металла электрода (E) в этом же растворе. Значения E могут быть достаточно хорошо рассчитаны по уравнению Нернста^{/4/} с учетом общей концентрации металла и степени диссоциации его комплексов. В табл.1 приведены нормальные окислительно-восстановительные потенциалы исследуемых нами элементов Al, Zn, Fe, Tl, Pb, Bi, Hg, Ir и Pt^{/5,6/}.



Al/Al ³⁺	-1,66
Zn/Zn ²⁺	-0,763
Fe/Fe ²⁺	-0,441
Tl/Tl ⁺	-0,335
Pb/Pb ²⁺	-0,126
Bi/Bi ³⁺	+0,2
Hg/Hg ²⁺	+0,798
Ir/Ir ³⁺	+1,0
Pt/Pt ²⁺	+1,2

Таблица 1. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы E, [В] исследуемых элементов

Так как сверхтяжелые элементы по предсказанию должны иметь благородный характер, то интересно попытаться выделить их путем цементации^{7/}. Несмотря на очень низкую концентрацию СТЭ в термальных водах и большую стабильность их галогенидных комплексов, потенциал E для СТЭ, по-видимому, будет значительно выше потенциала Al, Zn, Fe и Hg.

Очевидно, что на фактор выделения будет оказывать определенное влияние и кинетика всего суммарного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались радиоактивные метки Ir, Pt, Tl, Pb и Bi в безносительном состоянии, чтобы избежать изменения концентрации этих элементов в рассолах. Синтез радиоактивных изотопов, их выделение и подготовка рабочих растворов - рассолов проводилась таким же способом, как и в работах^{2,3/}. Исходные характеристики образцов воды челекенских и кунаширских гидротерм, использованных в опытах, были: Челекен - 260 г/л солей, окислительно-восстановительный потенциал E_h ≈ 160 мВ, pH = 6^{7/}; Кунашир - 5 г/л солей, E_h = 430 мВ, pH = 1,6^{8/}.

Опыты проводились следующим образом:

В пробирки вносили по 20 мл рассола, маркированного радиоактивными изотопами Ir, Pt, Tl, Pb и Bi, и нагревали до 70°C /челекенский рассол/ или до 100°C /кунаширская вода/. Затем, при интенсивном перемешивании малыми порциями, добавлялся раствор NaOH до достижения заданного pH от 7,5-10. Измерение pH проводилось в горячем растворе с помощью стеклянного электрода. В другой серии опытов перед осаждением растворы окислялись газообразным хлором в течение трех минут до достижения E_h = 1000 мВ и pH = 2 и выдерживались в течение 10 мин при температуре 50°C. После осаждения осадок с раствором оставлялся на 15 мин при 50°C /цвет осадков гидроокисей без окисления хлором - светлый, с окислением - коричневый/. Аликвотные части центрифугата и исходного раствора упаривались и измерялись на Ge(Li) - γ - детекторе /объем 35 см³, раз-

решение 2,5 кэВ при энергии 661 кэВ/. Отцентрифугированный осадок высушивался при температуре = 200°C до постоянного веса. Определение состава осадка проводилось рентгенофлуоресцентным анализом, активационным (Na, Cl, Mg) и химическим анализом (Mg, Ca). Для челекенского рассола при pH = 8,3 мы получили следующее процентное содержание элементов в осадке: Ca /9%/ , Mg /7%/ , Na /30%/ , Cl /50%/ , Mn /0,10%/ , Zn /0,28%/ , Sr /0,29%/ , Fe /0,19%/ , As /0,01%/ и Br /0,25%/ . Увеличение количества осадка с увеличением pH идет за счет осаждения гидроокисей Ca и Mg. Состав осадков, выпадающих при E_h = 1000 мВ, отличается тем, что Mn и Fe полностью осаждаются, а Br отсутствует.

В табл.2 приведены средние значения результатов нескольких опытов по выделению металлов из рассола Челекена и кунаширской воды. Из таблицы следует, что самыми подходящими условиями для выделения тяжелых элементов являются E_h = 1000 мВ и pH = 8,3, при которых выделяется более 94% Pt, Tl, Pb и Bi в наименьшем количестве осадка.

Опыты по цементированию из рассолов проводились при тех же исходных параметрах. К 5 мл рассола с вышеуказанными радиоактивными метками добавлялись: 1 г Hg, 100 мг стружки Al, Zn или Fe. Раствор интенсивно перемешивался в конических колбах с помощью вибровзбалтывателя. Затем после центрифугирования отбиралось 3 мл раствора и определялась его активность по сравнению с исходным раствором. Процент выделения исследуемых элементов на Hg, Zn и Fe приведен в табл.3.

Для Al результаты зависят от степени очистки поверхности металла. Так, например, для Bi процент извлечения из челекенского рассола на Al стружке с необработанной поверхностью при температуре 20-70°C был не больше 40. После обработки металла обезжириванием в CCl₄ и травлением в 10% HCl / = 5 мин. /^{9/} процент извлечения был от 75 до 85. Поэтому при выборе металлов для проведения опытов по цементированию кроме их положения в ряду напряжений необходимо учитывать и влияние вторичных факторов, как, например, характера поверхности, ее микроструктуры, истинной величины площади активных центров и т.д. Необходимо также заметить, что прочные и инертные комплексы, которые могут образовывать такие элементы, как Ir и Pt, возможно, затрудняют восстановление до металла.

Изменение времени контакта от 70 до 120 мин не увеличивает выхода, так же, как и увеличение температуры выше 40°C. Опыты с понижением температуры /с 70 до 20°C и от 100 до 20°C/ проводились с целью приближения к условиям работы, которые имели бы место при использовании метода в полевых условиях на полуострове Челекен и острове Кунашир, где вода вытекает из скважин при температуре 70 и 100°C соответственно, и затем в процессе опыта охлаждалась бы до температуры окружающего воздуха.

Таблица 2

Выделение тяжелых металлов из рассола Челекена и из кунаширской воды при осаждении гидроокисей

Исходные данные вод		Осаждение							
E _h [мВ]	pH	pH	Количество осадка		Содержание элементов в осадке (в % исходного)				
			в г. извл.	в % исх. содержании солей	Tl	Pb	Bi	Ir	Pt
<u>Челекенский рассол</u>									
160	6	7,5	0,3	0,12	12	83	80	20	29
		8,3	3,5	1,3	17	93	90	23	88
		9,0	6,7	2,6	21	93	96	35	84
		10,2	13	5	46	94	100	46	88
1000	2	7,5	1,3	0,5	92	75	94	36	98
		8,3	4,8	1,9	100	99	97	39	96
		9,0	10	4	100	99	98	25	89
		10,2	30	12	98	99	99	25	89
<u>Кунаширская вода</u>									
430	2	8	0,50	7	35	85	94	84	92
		9	0,65	9	37	81	93	84	89
1000	2	8	0,50	7	95	99	95	88	94
		9	0,65	9	76	96	94	91	93

Таблица 3

Цементирование тяжелых элементов на разных металлах

Дем. мет.	°C	Время контакта мин.	Извлечение элементов, %				
			Tl	Pb	Bi	Ir	Pt
<u>Челекенский рассол</u>							
Zn	20	70	90	100	85	70	38
	40	70	90	100	80	68	70
	70	70	100	100	70	73	90
	70-20	120	97	96	82	69	86
Fe	70-20	120	87	88	82	32	76
Hg	70-20	120	10	10	56	18	75
<u>Кунаширская вода</u>							
Zn	100-20	120	100	97	93	70	72
Hg	100-20	120	0	0	5	3	60

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о высокой степени выделения элементов Ir, Pt, Tl, Pb и Bi из рассолов при осаждении NaOH. Оптимальными условиями осаждения, когда при небольшом количестве осадка достигается хорошее извлечение тяжелых элементов из челекенского рассола и кунаширской воды, являются $pH=8$ и $E_b=1000$ мВ. Захват микроэлементов осадком в этом случае выше 96% /кроме Ir/, а количество получаемого осадка составляет $\approx 1,9\%$ от массы всех солей, находящихся в гидротермах полуострова Челекен, и 7% - от солей кунаширской воды.

Резюмируя результаты, полученные при проведении цементирования, можно сказать, что на цинковой стружке выделяется большинство тяжелых металлов /от 70% Pt до 100% Tl/.

В заключение авторы выражают признательность академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Д7-11724, Дубна, 1978.
2. Брухертзайфер Х. и др. ОИЯИ, 12-128999, Дубна, 1979.
3. Брухертзайфер Х. и др. ОИЯИ, 12-12901, Дубна, 1979.
4. Несмеянов А.Н. Радиохимия, "Химия", М., 1978.
5. Итоги науки, "Электрохимия", "Электроосаждение металлов и сплавов", "Наука", М., 1964, вып.1.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. "Химия", М., 1967.
7. Чубурков Ю.Т. и др. "Радиохимия", 1974, 16, 6, с.827.
8. Лебедев Л.М., Никитина И.Б. Современные гидротермы и минералообразование. "Наука", М., 1977.
9. Федотьев Н.П. и др. Прикладная электрохимия. "Химия", 1967, с.162.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 февраля 1980 года.