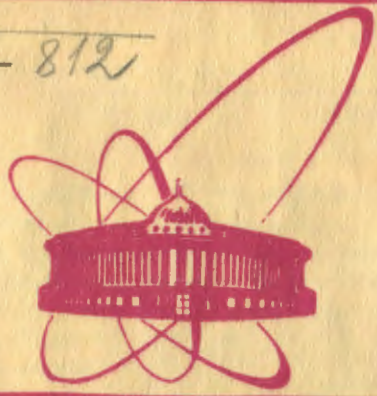


4-812

9



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2448 / 2-81

18/5-81

6-81-75

В.Чосновска, Э.Лангрок, О.Д.Маслов

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
ИЗ ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛОВ
ПОЛУОСТРОВА ЧЕЛЕКЕН
С ПОМОЩЬЮ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

Направлено в журнал "Isotopenpraxis", ГДР.

1981

В работах ^{1,2/} сообщалось о наблюдении спонтанно делящейся активности, предположительно относящейся к области сверхтяжелых элементов /СТЭ/, в термальных рассолах п-ва Челекен. Определение концентрации СТЭ в этих рассолах невозможно из-за отсутствия достаточно чувствительных методов анализа. Поэтому необходимо проводить предварительное концентрирование СТЭ. По нашему мнению, перспективным должен быть метод, позволяющий извлекать из больших объемов растворов одновременно катионы, анионы, нерастворимые и коллоидные частицы элементов, которые могут быть аналогами СТЭ. Этим требованиям отвечает пенная флотация ^{3,4,5/}, достаточно полно изученная для концентрирования микроэлементов из морской воды ^{6,7,8,9/}, производственных растворов ^{4,7/}. В литературе отсутствуют данные по пенной флотации из термальных рассолов с концентрацией солей до 260 г/л.

В данной работе изучалось концентрирование ряда элементов из термальных рассолов п-ва Челекен с применением этого метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 схематически показана флотационная установка. Воздух, насыщенный парами воды в барботере ^{2/}, подавался в разделительную колонку ^{4/} диаметром 40 мм и высотой 150 мм микронасосом ^{1/} через стеклянный фильтр ^{5/} с диаметром пор 5-15 мкм. Расход воздуха измерялся ротаметром ^{3/}.

В челекенский рассол объемом 50 мл вводились исследуемые изотопы в безносительных количествах. Для установления изотопного равновесия раствор выдерживался в течение 24 часов. Затем в раствор добавлялось железо в количестве 40 мг/л и проводилось осаждение гидроокислов железа при контролируемом рН. рН раствора устанавливался с помощью универсального иономера ЭВ-74 с точностью +0,25 рН. После осаждения гидроокислов железа к раствору добавлялся 1 мл 1%-ного раствора желатины. Смесь перемешивалась в течение 5 мин. Затем раствор помещался во флотационную колонку и через него пропусклся воздух со скоростью 10 мл/мин в продолжении 5 мин.

Для определения величины флотационного разделения элементов измерялась активность растворов до и после проведения пенной флотации полупроводниковым Ge(Li) -многоканальным спектрометром γ -излучения.

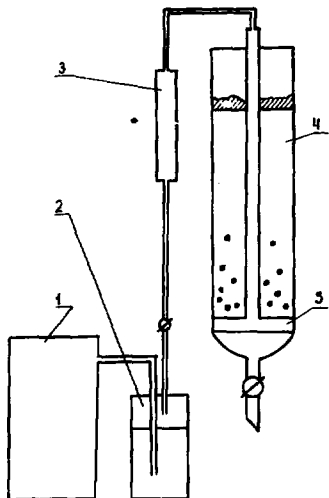


Рис. 1. Схема флотационной установки.

В работе использовались радиоактивные изотопы ^{200}Tl , ^{203}Pb , ^{204}Bi , $^{188, 189}\text{Pt}$, $^{186, 188}\text{Ir}$, ^{185}Os , ^{99}Mo . Такой набор изотопов дает возможность исследовать в процессе флотации элементы с валентными состояниями от 1 до 6, находящимися в рассоле в различных химических состояниях.

^{99}Mo /продукт деления/, ^{200}Tl , ^{203}Pb , ^{204}Bi получались путем облучения мишени из золота, $^{188, 189}\text{Pt}$, $^{186, 188}\text{Ir}$ - мишени из тантала ионами ^{12}C с энергией 110 МэВ, ^{185}Os - мишени из вольфрама ионами ^4He с энергией 36 МэВ на ускорителе У-200.

Концентрирование радиоизотопов производилось извлечением макрокомпонентов из растворов. Золото извлекалось селективной экстракцией ТБФ* из раствора 2N HNO_3 , тантал - МИБК** из раствора $2,7 \text{ N HF}$. Осмий концентрировался возгонкой из мишени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании литературных данных^{/3,4,5/} невозможно было выбрать органический коллектор, который эффективно переводил бы в пену гидроокислы железа из термального рассола в диапазоне рН 3-8. Поэтому предварительно проводилась работа по выбору органического коллектора. В опытах на рассоле с п-ва Челекен были опробованы следующие аниониты: додецилбензилдиэтилтриаминтетрауксусная кислота^{/12/} /ДБДТК/-чда, олеиновая кислота^{/5/} -ч., додецил сульфат натрия^{/6,7,9,13,14/} /ДС Na -чда.; катионит: гексилдецилдиметилбензиламмоний хлорид^{/15/} /ГДМБА Cl /-чда.; амфолит: желатина^{/4/}.

В таблице приведены результаты этих опытов. Коллектором, флотирующим гидроокислы железа в широком диапазоне рН из рассолов, оказалась желатина, поэтому она использовалась в дальнейших опытах.

Для определения условий пенной флотации исследовалось извлечение микроэлементов из растворов в зависимости от времени

* ТБФ - трибутилфосфат.

** МИБК - метилизобутилкетон.

Таблица

Результаты опытов по пенной флотации гидроокислов железа различными коллекторами в зависимости от pH раствора

| № пп | Коллектор | pH раствора | | | | | | | |
|------|-------------------|-------------|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. | ДБДТК | | | | + | - | - | - | |
| 2. | Олеиновая кислота | | | + | + | - | + | + | |
| 3. | ДСNa | - | + | + | + | - | - | - | |
| 4. | ГДМБА Cl | | - | | + | - | - | - | |
| 5. | Желатина | + | + | + | + | + | + | + | |

Примечание: /+/ - осадок флотируется, /-/ - осадок не флотируется.

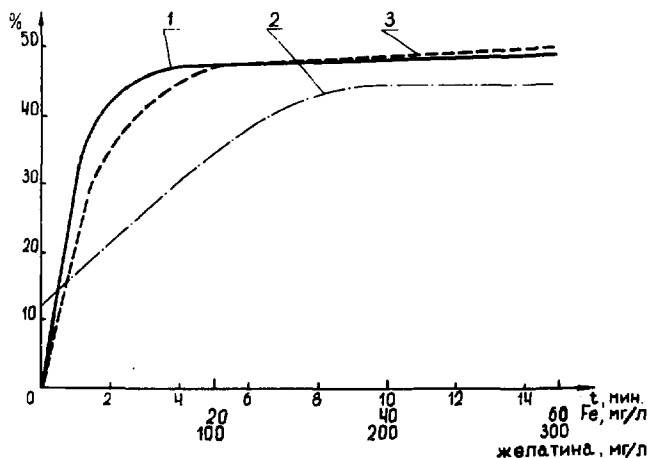


Рис. 2. Зависимость извлечения пенной флотацией при pH = 7 платины и иридия от времени пропускания воздуха через раствор - кривая 1, концентрации железа - кривая 2, желатина - кривая 3.

пропускания газового потока, концентрации железа и желатины, рН раствора. На рис. 2 даны результаты по извлечению платины и иридия в зависимости от времени пропускания воздуха через раствор - кривая 1, концентрации железа - кривая 2 и желатины - кривая 3 при рН = 7. Из рис. 2 следует, что при времени пропускания воздуха более 5 мин. количество платины и иридия, перешедших в пенный продукт, не увеличивается. При концентрации железа более 40 мг/л и желатины - 200 мг/л также не происходит увеличения процента извлечения из раствора платины и иридия. Необходимо отметить, что при большем содержании желатины увеличивается количество образующейся пены. Это замедляет процесс извлечения платины и иридия, так как требуется больше времени для перевода в пенный продукт гидроокислов железа и приводит к увеличению процента перехода основного раствора в пену. При концентрации желатины 200 мг/л флотация осадка завершается за 5 мин., пена при этом практически отсутствует. Объем пенного продукта не превышает 1% от общего объема раствора.

Полученные результаты совпадают с литературными данными по извлечению микроэлементов с помощью пенной флотации из растворов различного состава с использованием в качестве коллектора желатины^{4,16,17/}.

Из результатов опытов, представленных на рис. 3, 4, 5, следует, что извлечение исследуемых элементов зависит от рН растворов. В рассматриваемом случае рН раствора является определяющим признаком, т.к. влияет на состояние элементов в растворе, поведение их гидролизных форм, на величину и знак заряда как коллектора, так и различных неорганических частиц. Известно^{4/}, что флотация осадков наиболее эффективна при их наименьшей растворимости и в случае, когда заряды осадков и коллектора противоположны по знакам.

Извлечение микроэлементов флотацией гидроокислов железа происходит в результате нескольких процессов. Это сорбция и соосаждение микроэлементов на гидроокислах железа /что определяется величиной рН их осаждения/, флотация ионов и коллоидных форм элементов. Так, например, висмут в диапазоне рН = 4-5 сорбируется на гидроокислах железа, а при рН = 5 и выше соосаждается с ними /см. рис. 3/. Соосаждение наблюдается в том случае, когда достигается рН начала осаждения гидролизных форм элементов, равное для железа - 2,3, висмута - 5, свинца - 7,8^{18/}. Такой же характер поведения в процессе флотации мы наблюдаем для свинца, т.е. сорбция при рН = 4-8 и осаждение в случае, если рН выше 8. Для сравнения на рис. 4 приведены результаты по пенной флотации висмута и свинца с другим коллектором - олеиновой кислотой. Олеиновая кислота

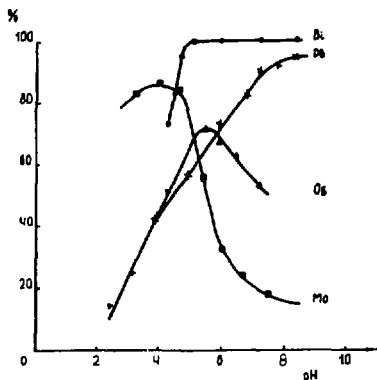


Рис.3. Зависимость извлечения пенной флотацией молибдена, осмия, свинца, висмута от pH. Коллектор - желатина.

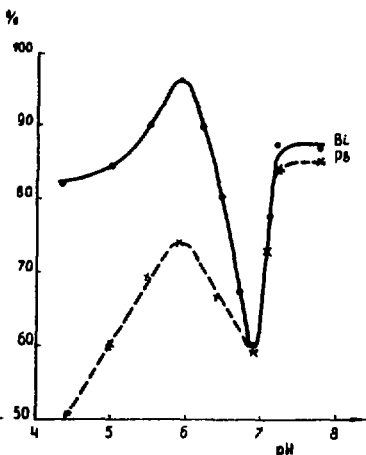


Рис.4. Зависимость извлечения пенной флотацией свинца, висмута от pH. Коллектор - олеиновая кислота.

является анионитом и в диапазоне pH=3-7 взаимодействует с положительно заряженными частицами, ионами, комплексами. При pH=6-7 находится изoeлектрическая точка гидроокиси железа, знак заряда ее поверхности изменяется с положительного на отрицательный. Олеиновая кислота в этой области не флотирует осадок. Увеличение процента извлечения свинца и висмута при pH=7,2, возможно, объясняется загрязнением, присутствующими в применяемом техническом продукте - олеиновой кислоте.

Результаты по извлечению молибдена из исследуемого раствора пенной флотацией совпадают с данными по сорбции /17/ на гидроокислах железа из морской воды. В данном случае отрицательно заряженный ион молибдата (MoO_4^{2-}) взаимодействует с положительно заряженными частицами гидроокислов железа.

Максимальный переход осмия - IV в пенный продукт происходит при pH=5. Такой же максимум извлечения коллоидных форм рутения - IV желатиной был получен в работе /19/. На основании этого сравнения можно высказать предположение, что в пенную фракцию переносятся коллоидные формы осмия - IV.

Извлечение вышерассмотренных элементов желатиной в качестве пенообразователя в зависимости от pH растворов идентично сорбции их на гидроокислах железа, что отмечалось и в работе /20/. По-видимому, это относится к тем элементам, которые не образуют комплексных соединений с желатиной.

Более сложная картина поведения наблюдается для платины, иридия, таллия, имеющих различные валентные состояния и обра-

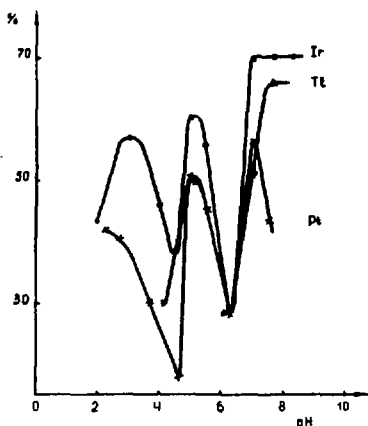


Рис. 5. Зависимость извлечения пенной флотацией иридия, платины, таллия от pH. Коллектор — желатина.

иридия, таллия объясняется соосаждением гидролизных форм этих элементов с гидроокислами железа. Минимум на кривой извлечения элементов при pH=4,7 соответствует изoeлектрической точке желатины, которая изменяет заряд с $^{+4}$ на $^{-}$. Перезарядка гидроокислов железа происходит в районе pH=6,2. В этой точке наблюдается второй минимум извлечения элементов. В дальнейшем мы предполагаем более подробно изучить взаимодействие желатины с таллием, осмием, иридием, платиной в термальных рассолах.

Пенная флотация исследованных элементов проводилась при различных температурах раствора. В диапазоне 20°C — 80°C процент извлечения элементов не изменялся.

Из представленных данных следует, что пенная флотация с использованием в качестве коллектора желатины позволяет извлекать из термальных рассолов и концентрировать в малом объеме элементы, находящиеся в растворе в виде комплексов, коллоидных форм, сорбированных или соосаждаемых на гидроокислах металлов. Изменяя pH среды, можно производить как селективное, так и совместное извлечение элементов.

зующих разнообразные комплексные формы в растворах. На рис. 5 представлены результаты по извлечению платины, иридия, таллия пенной флотацией из челекенских рассолов в зависимости от pH. Максимумы на кривой извлечения платины и иридия при pH=2,3, возможно, связаны с образованием соединений желатины с комплексными формами этих элементов¹⁶, которые могут образовываться при содержании ионов хлора в рассоле, равном $4,5 \text{ M}^{1/}$. Максимум при pH=5 можно отнести к коллоидным формам платины-IV, иридия-IV, которые взаимодействуют с желатиной аналогично гидролизным формам рутения-IV¹⁹. Увеличение процента извлечения при pH=6,9 для платины,

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность концентрирования микроэлементов из термальных рассолов п-ва Челекен с помощью пенной флотации при использовании в качестве коллектора желатины.

2. Исследовано поведение таллия, свинца, висмута, молибдена, осмия, платины, иридия в процессе пенной флотации из термальных рассолов в зависимости от pH.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постановку данной задачи и постоянную поддержку, члену-корреспонденту АН ЧССР И.И.Зваре за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чубурков Ю.Т. и др. Радиохимия, 1974, 16, 4, с. 524.
2. Flerov G.N. et al. Z.Physik, 1979, A292, p. 43.
3. Sebba F. Ion Flotation. Elsevier Publ. Comp., Amst-L-N.-Y., 1962.
4. Пушкарев В.В., Егоров Ю.В., Хрусталеv Б.Н. Осветление и дезактивация сточных вод пенной флотацией. Атомиздат, М., 1969.
5. Somasundaran P. Separ. Purif.Meth., 1972, 1.1, p. 117.
6. Kim Y.S., Zeitlin H. Anal.Chem., 1971, 43, 11, p. 1390.
7. Kim Y.S., Zeitlin H. Separ.Sci., 1971, 6, 4, p. 505.
8. Kim Y.S., Zeitlin H. Separ. Sci., 1972, 7, 1., p. 13.
9. Chaine F.E., Zeitlin H. Separ.Sci., 1974, 9, 1, p. 1.
10. Николотова З.И., Карташева Н.А. Справочник по экстракции. Экстракция нейтральными органическими соединениями, т. 1, Атомиздат, М., 1976, с. 520.
11. Grossman O.Z. Analit. Chem., 1969, 245, p. 135.
12. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. "Недра", М., 1971, с. 88.
13. Matsuzaki C., Zeitlin H. Separ. Sci., 1973, 8, 2, p. 185.
14. Grieves R.B., Bhattacharyya. Nature, 1965, 207, p. 476.
15. Grieves R.B., Charewicz W. The P.J.W. Separ.Sci., 1975, 10.1, p. 77.
16. Пушкарев В.В. и др. Радиохимия, 1959, 1, с. 709.
17. Мокрушин С.Г. Бюл. ВХО им. Д.И.Менделеева: 1953, 2, с. 26.
18. Справочник химика, т. 4, "Химия", Л., 1967, с. 57.
19. Kerák F., Křivá J. Separ. Sci., 1970, 5, 4, p. 385.
20. Пушкарев В.В. В кн.: Радиохимические методы определения микроэлементов. "Наука", М.-Л., 1965, с. 124.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 февраля 1981 года.