

УДК 577.118:661.424

Групповое выделение микроэлементов из высокоминерализованных растворов

Е. Л. ЗЫКОВА, В. Г. СВИРИДЕНКО

Проблема использования природных высокоминерализованных рассолов является актуальной для Полесского региона. Рассолы Припятского прогиба характеризуются повышенным содержанием меди, цинка, марганца, железа и других элементов, что позволяет рассматривать их в качестве ценного минерального сырья для получения комплексных удобрений, а также минеральных подкормок к рациону сельскохозяйственных животных.

Соосаждение является одним из простых и эффективных способов концентрирования. Соосадителями могут быть неорганические, органические и смешанные соединения. В качестве неорганических соосадителей применяют гидроксиды железа и марганца, фосфаты, карбонаты, оксалаты, гидрофосфаты кальция и другие неорганические соединения, нерастворимые в данной среде.

Вид ионов, способных соосаждаться с осадком, их количество зависят от условий осаждения.

При выборе осадителя решающее значение имеет величина растворимости осадка. Наиболее пригодными для выделения микроколичеств меди, цинка, железа, марганца являются гидроксиды, карбонаты, фосфаты, оксалаты:

Осадок	CaCO_3	CaC_2O_4	CaHPO_4	Ca(OH)_2
Растворимость, моль/л	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

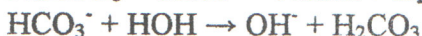
Содержание ионов кальция и магния в природных высокоминерализованных рассолах в сотни раз выше количеств меди, цинка, железа, марганца, кобальта, поэтому их малорастворимые соединения можно использовать в качестве коллекторов для соосаждения микроэлементов из растворов.

Содержание иона кальция составляет 0,01–2,20 моль/л, при этих условиях образование осадка карбоната начнется при $\text{pH} \approx 8$.

$$PP_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{0,42} = 1,14 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Для осаждения карбонатов кальция и магния в виде карбонатов удобно использовать в качестве осадителя карбонат натрия. Данная соль образована сильным основанием NaOH и слабой двухосновной кислотой H_2CO_3 ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$) и в растворе подвергается ступенчатому гидролизу:



Так как $K_2 \ll K_1$, то гидролиз будет практически идти только по первой ступени, второй ступенью можно пренебречь. В растворе гидролизующейся соли определять pH раствора будут образующиеся в результате гидролиза гидроксид-ионы (диссоциация HCO_3^- очень мала, и ей можно пренебречь)

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,08 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{здр}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} = \sqrt{2,08 \cdot 10^{-4} \cdot 1,14 \cdot 10^{-8}} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,54 \cdot 10^{-6}} = 6,49 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 8,19$$

Практически полным соосаждение карбоната кальция будет считаться при $\text{pH} \approx 11$.

Содержание иона магния в рассолах составляет 0,008 – 0,2 моль/л. Осадок карбоната магния начинает образовываться при $\text{pH} \approx 10,3$.

Вместе с осадками карбонатов кальция и магния будут осаждаться микроколичества меди, цинка, кобальта, марганца и железа.

Механизм соосаждения ионов меди, цинка, железа, марганца может быть различным:

1) данные ионы сами способны твердую фазу с данным осадителем (карбонатом натрия): $PP_{\text{CuCO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-10}$; $PP_{\text{ZnCO}_3} = 1,45 \cdot 10^{-11}$; $PP_{\text{FeCO}_3} = 3,47 \cdot 10^{-11}$; $PP_{\text{MnCO}_3} = 1,8 \cdot 10^{-11}$; $PP_{\text{Fe(OH)}_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$;

2) адсорбция ионов. Так как, осаждение карбонатов кальция и магния проводим в щелочной среде, то, осаждаясь, они адсорбируют на поверхности ионы OH^- , Cl^- и приобретают отрицательный заряд, увлекая в осадок положительнозаряженные ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и другие;

3) окклюзия. Процесс осаждения проводится в исследуемом растворе, кристаллизация осадка протекает с высокой скоростью, между осадками карбонатов кальция и магния и ионами металлов возникают химические соединения, сам осадок имеет аморфную структуру, что дает возможность ионам меди, цинка, марганца, железа располагаться не только на поверхности, но и внутри осадка.

Нами экспериментально выбраны оптимальные условия для выделения микроколичеств меди, цинка, марганца, железа из природных высокоминерализованных растворов.

Объект и методы исследования

Изучение процессов осаждения проводили из модельных растворов и природных высокоминерализованных рассолов с общей минерализацией 280-370 г/л и $\text{pH} = 4,0-5,5$.

Модельные растворы готовили путем растворения в воде солей, составляющих основной солевой фон природных высокоминерализованных рассолов. Для приготовления 1 литра модельного раствора в воде растворяли 144,5 г хлорида кальция, 154 г хлорида натрия, 24 г хлорида магния, 9,5 г хлорида калия. Полученный раствор содержит 52,1 г/л ионов Ca^{2+} , 60,5 г/л Na^+ , 6,06 г/л Mg^{2+} , 4,97 г/л K^+ .

Предварительно готовили стандартный раствор меди, для этого навеску медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 1,935 г, взвешенную на аналитических весах, растворяли в мерной колбе на 1 л, подкисляли 1 н серной кислотой для подавления гидролиза и доводили объем раствора до метки. Полученный раствор содержит 0,05 мл ионов Cu^{2+} в 0,1 мл раствора. Концентрацию меди в стандартном растворе контролировали титриметрически.

Готовили серию рабочих растворов путем введения в 10 мл модельного раствора 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мл стандартного раствора меди, что соответствовало содержанию ионов меди в рабочих растворах: 5, 10, 15, 20, 25, 30 мг/л, что находится на уровне количества меди в природных рассолах.

Стандартный раствор цинка готовили растворением в воде навески хлорида цинка ZnCl_2 массой 2,0923 г, подкисляли соляной кислотой и доводили объем раствора до 1 литра. 0,1 мл стандартного раствора цинка содержит 0,1 мг ионов Zn^{2+} . Концентрацию ионов цинка контролировали фотометрически.

Серию рабочих растворов для осаждения ионов цинка готовили аналогично: вводя в модельные растворы по 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мл стандартного раствора цинка, что соответствовало 10, 20, 30, 40, 50, 60 мг/л ионов цинка.

Методика осаждения микроэлементов из модельных растворов и природных рассолов сводилась к следующему. В коническую колбу объемом 100 мл переносили 10 мл исходного раствора. Затем в два приема при тщательном перемешивании добавляли необходимое количество карбоната натрия. Для созревания осадка раствор оставляли на 24 часа, затем фильтровали с использованием бумажного фильтра «синяя лента». Осадок промывали дистиллированной водой с добавлением нескольких капель 0,1N раствора карбоната натрия, высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-110°C в течение 20 мин.

Количества микроэлементов в природных рассолах и осадках измеряли полярографически.

Результаты исследований

Полнота осаждения в первую очередь зависит от количества прибавленного осадителя (обычно используют не более чем 1,5 избыток осадителя). Чтобы потери вещества, обуславливаемые неполнотой осаждения, были сведены во всех случаях к минимуму, осадитель должен иметь одноименный ион, находящийся в рассоле. По этой причине были проведены испытания по применению в качестве осадителя карбоната натрия концентрацией 0,1M, 0,5M, 1M (содержание гидрокарбонат-ионов в рассоле колеблется 10^{-2} - 10^{-3} моль/л).

Использование в качестве осадителя карбоната натрия различной концентрации показало, что оптимальные условия соосаждения достигаются при концентрации Na_2CO_3 1 моль/л (табл. 1)

Таблица 1.

Результаты соосаждения меди и цинка с осадком карбоната кальция при различных концентрациях осадителя.

0,1 M Na_2CO_3		0,5 M Na_2CO_3		1 M Na_2CO_3	
Cu^{2+} , %	Zn^{2+} , %	Cu^{2+} , %	Zn^{2+} , %	Cu^{2+} , %	Zn^{2+} , %
60,4	55,7	72,4	75,8	74,6	81,7
73,6	59,8	82,4	80,7	85,9	88,2
70,1	64,8	85,6	79,4	89,3	86,3
65,8	60,3	84,8	68,4	86,8	71,8

Осаждение децимолярным раствором карбоната натрия приводит к сильному увеличению объема раствора, снижению концентрации соосаждаемых элементов, а также способствует образованию осадка с более упорядоченной (кристаллической) структурой.

Для осаждения микроэлементов с карбонатом кальция предварительно титриметрически определяли содержание ионов кальция в рассоле, затем рассчитывали количество осадителя. Опыты показали, что практически полное осаждение карбоната кальция достигается при использовании 20% избытка осадителя (табл. 2).

Таблица 2.

Выход карбоната кальция при использовании избытка осадителя

Соотношение между Ca^{2+} и CO_3^{2-}	m осадка CaCO_3		%
	теоретическая	практическая	
1:1,00	2,28	1,82	79,9
1:1,10	2,23	1,87	84,0
1:1,10	1,29	1,06	82,0
1:1,15	1,70	1,54	90,8
1:1,20	1,20	1,17	97,0
1:1,25	2,39	2,34	98,0
1:1,30	1,90	1,81	95,2

При соосаждении микроэлементов удовлетворительные результаты получены при использовании 20%-ного избытка осадителя (рис 1).

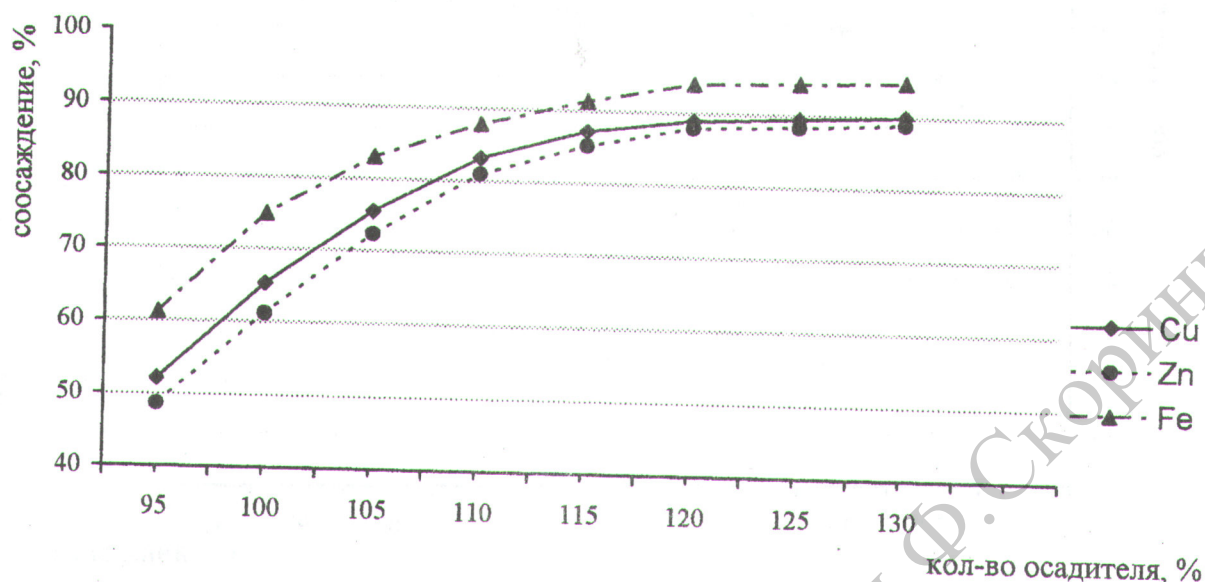


Рис. 1. Зависимость соосаждения микроэлементов от количества осадителя

Изучение влияния концентрации микроэлементов на процесс соосаждения проводили в модельных растворах на примере меди и цинка, изменяя их содержание от 5 до 50 и от 10 до 100 мг/л соответственно.

Содержание ионов кальция в модельном растворе составляет 1,3 моль/л, для осаждения 10 мл модельного раствора использовали 16 мл 1 М раствора карбоната натрия. Результаты соосаждения микроэлементов представлены на рисунках 2 и 3.

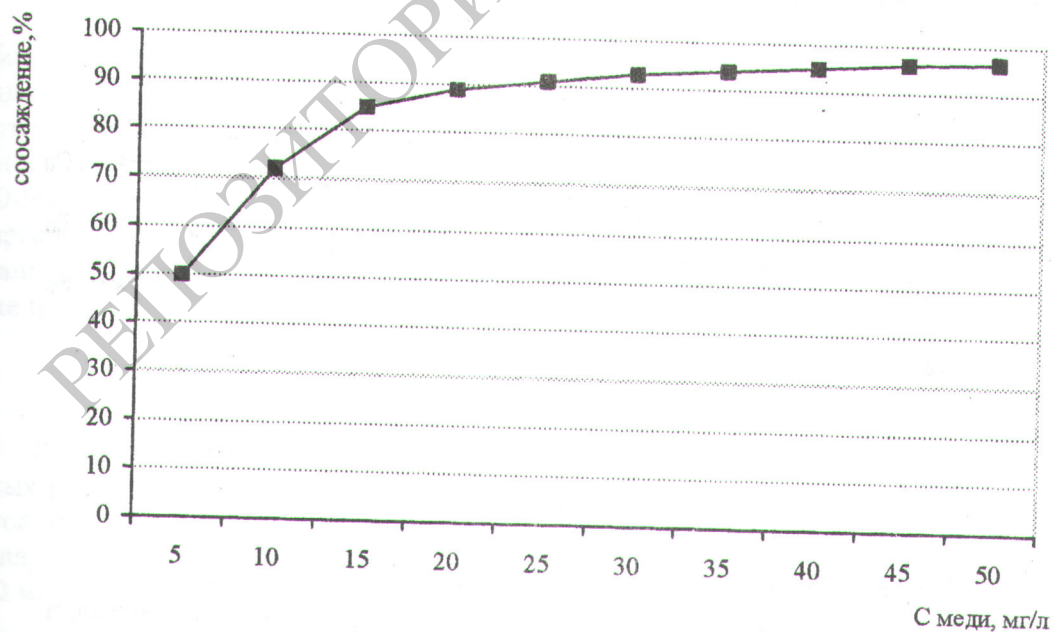


Рис. 2. Зависимость соосаждения от содержания меди в растворе

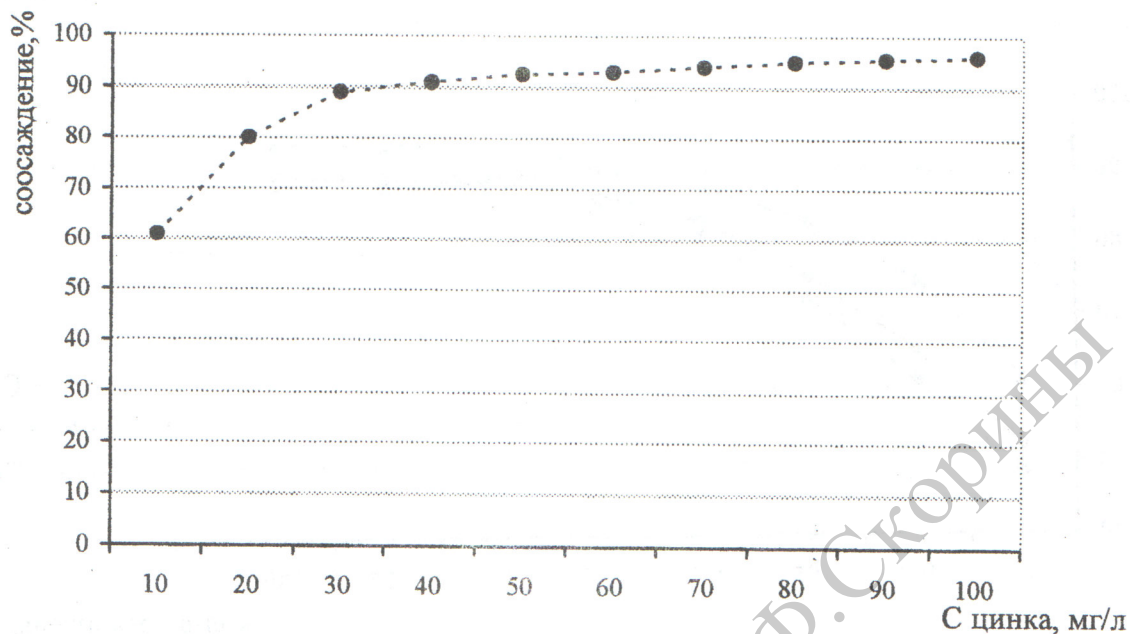


Рис 3. Зависимость соосаждения от содержания цинка в растворе

Как следует из рисунков 2 и 3, увеличение концентрации меди и цинка в растворе ведет к увеличению их соосаждения с садком карбоната кальция. Поэтому для достижения лучших результатов соосаждения нами использовались природные рассолы с содержанием в них микроэлементов: меди — не менее 20 мг/л, цинка — 25 мг/л, железа — 110 мг/л, марганца 80 г/л.

Изменение времени контакта осадка с матричным раствором от 1 до 8 ч приводит к увеличению количества сорбированных микроэлементов, что вероятно связано с процессом старения осадка. Дальнейшее увеличение времени контакта осадка с раствором практически не приводит к изменению сорбции микроэлементов (рис 4). Соосаждение проводили из природных рассолов с общей минерализацией 320 мг/л. Для унификации условий опыта рассолы оставляли для отстаивания на 24 ч.

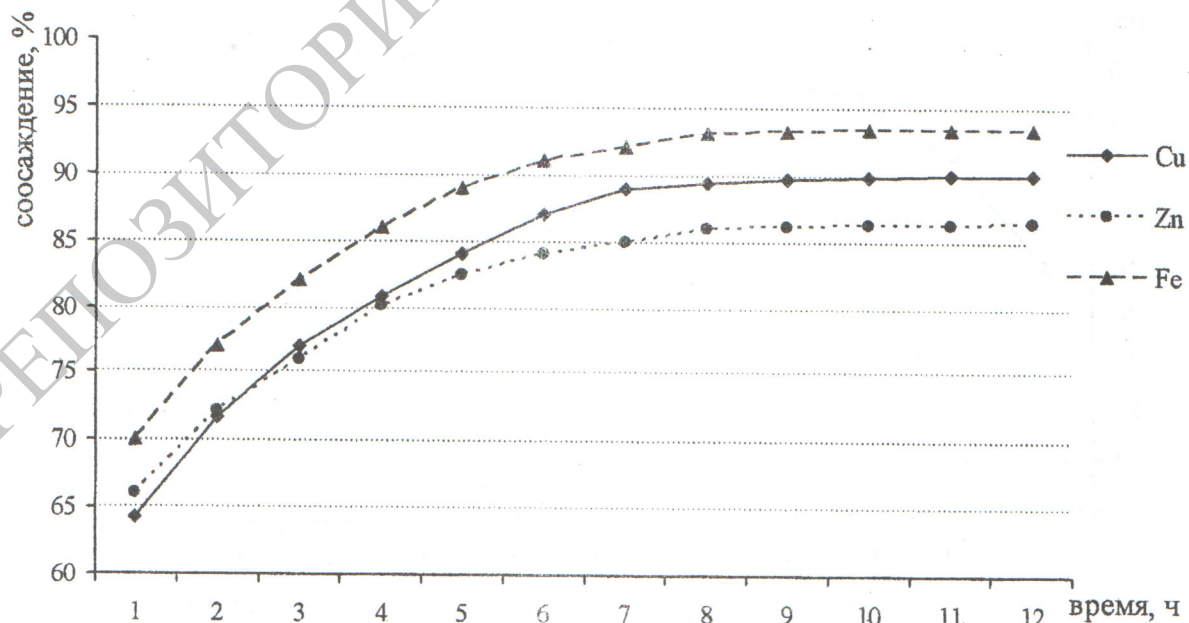


Рис 4. Зависимость соосаждения микроэлементов от времени контакта осадка с раствором

Результаты соосаждения микроэлементов на осадке карбоната кальция представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты соосаждения меди цинка и железа с карбонатом кальция из природных высокоминерализованных рассолов (мг/л)

Медь			Цинк			Железо		
осадок	рассол	%	осадок	рассол	%	осадок	рассол	%
10,57	14,87 ¹	71,3	23,70	29,01 ¹	81,7	61,99	71,34 ¹	86,9
7,90	8,83 ²	89,5	23,90	27,10 ²	88,2	111,1	127,42 ²	87,2
7,77	9,53 ³	81,5	18,2	21,09 ³	86,3	55,12	56,32 ³	97,9
6,49	8,02 ⁴	80,9	15,82	22,04 ⁴	71,8	75,94	92,79 ⁴	81,8

Примечание:

1 – природный рассол с общей минерализацией 343,6 г/л, содержанием ионов кальция 68,2 г/л;

2 – с общей минерализацией 373,4 г/л, содержанием Ca^{2+} 89,4 г/л;

3 – с общей минерализацией 271,0 г/л, содержанием Ca^{2+} 51,9 г/л;

4 – с общей минерализацией 312,5 г/л, содержанием Ca^{2+} 48,3 г/л;

Осаждение микроэлементов при данных условиях составляет $\approx 85\%$.

Установлено, что соосаждение катионов меди, цинка, железа протекает в щелочной среде по следующему механизму: на поверхности карбоната кальция из природного рассола поглощаются хлорид-ионы и гидроксид-ионы, которые придают поверхности отрицательный заряд и увлекают в осадок положительные ионы металлов.

Разработанная методика осаждения была применена для выделения группы микроэлементов из природных высокоминерализованных рассолов. Особенности электронного строения кальция, меди, цинка, железа приводят к осаждению их из водной среды в различных формах: кальция в виде карбоната; меди и цинка – основных карбонатов; железа – гидроксидов.

Количественные закономерности соосаждения определяемых элементов зависят от содержания их в растворе, времени контакта осадка с раствором, количества и концентрации осадителя.

Количественное выделение микроэлементов располагается в следующем порядке: карбонат кальция, гидроксид железа, основные соли никеля и цинка, карбонаты марганца, кобальта и никеля. Коллектором в этом случае является карбонат кальция, на котором осаждаются исследуемые элементы. Понижение растворимости осадков достигается использованием избытка 1М раствора карбоната натрия. Степень извлечения микроэлементов составляет 80-90%. Выделенная минеральная смесь содержит катионы кальция, железа, меди, цинка и марганца. Кобальт и никель из-за низкого содержания в осадке могут не учитываться. Полученные микрокомплексы могут использоваться в качестве минерального удобрения, а также подкормок для сельскохозяйственных животных.

Заключение

Разработана методика выделения микроэлементов из природных высокоминерализованных растворов с осадком карбоната кальция. Оптимальные условия соосаждения достигаются при концентрации карбоната натрия 1 моль/л, использовании 20%-ного избытка осадителя, содержании осаждаемых элементов меди – не менее 20 мг/л; цинка – 25 мг/л; железа – 110 мг/л; марганца – 80 г/л, времени контакта осадка с раствором 24 часа.

Abstract. The authors have worked out the method of isolating microelements from highly-mineralized natural solutions with calcium carbonate sedimentations. The optimal conditions of sedimentations are as follows: Na carbonate concentration 1 mol/l; use of 20 percents excess sedimentations; the concentration of copper in sedimentations is at least 20 mg/l, of zinc – 25 mg/l, of iron – 110 mg/l, and manganese – 80 mg/l. Time of the sedimentation-solution contact is 24 hours.

Литература

1. А. В. Кудельский, П. Г. Альтушулер, *Рассолы Припятской впадины – возможный источник извлечения рассеянных элементов*, Вопросы геологии и геохимии, Минск, Наука и техника, 1977.
2. Г. А. Голева, М. В. Горикова и др., *Закономерности распространения и формирования металлоносных рассолов*, Москва, 1981.
3. Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин, *Концентрирование микроэлементов*, Москва, Химия, 1982.
4. *Руководство по аналитической химии* / Под ред. Ю. А. Клячко, Москва, Мир, 1975.
5. Е. Л. Смолик, *Концентрирование и определение микроэлементов из природных рассолов* / Практическое руководство, Гомель, 2001.
6. Е. Л. Смолик, *Групповое концентрирование и количественное определение микроэлементов в природных рассолах Белорусского Полесья*, Известия гомельского государственного университета имени Ф. Скорины, Гомель, № 1 (2001), 148–152.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 30.03.05