

## Природные рассолы: аналитические возможности выделения химических элементов

Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ, В. Г. СВИРИДЕНКО, Е. Л. ЗЫКОВА

### Введение

В связи с острым дефицитом в Республике Беларусь природных ресурсов актуальна проблема поиска новых нетрадиционных видов минерального сырья, одним из которых могут быть природные рассолы. Значительный интерес представляют пластовые воды нефтяных месторождений, в которых обнаружены повышенные содержания брома и йода, калия, лития, бора, стронция и других элементов. Известно, что сильноминерализованные пластовые воды, содержащие лития больше 3 мг/л, калия больше 1000 мг/л, рубидия больше 10 мг/л, стронция больше 300 мг/л, брома больше 200 мг/л и т.д. могут служить перспективным химическим сырьем. Ряд химических элементов, в том числе редкие щелочные металлы, уже сейчас добываются из этих природных источников. В гидрогеологических исследованиях литий, рубидий и калий используются как основные показатели при оперативном подсчете запасов промышленных вод и нефти.

Экономическая целесообразность использования минеральных вод подтверждается многолетней практикой промышленного получения из них йода, брома, лития, бора, магния и некоторых других элементов в экономически развитых странах (США, Япония, Германия, Италия). В настоящее время на территории СНГ используются концентрированные поверхностные и подземные рассолы Кара-Богаз-гола, где добываются сульфат натрия, бишофит, мирабилит, рассолы Сакского озера, озер Эльтон и Баскунчак. Из рассолов в Нефтьчале, Челекене и Краснокамске извлекаются йод и бром.

Значительные масштабы промышленного комплексного использования минерализованных вод и рассолов за рубежом, прогнозноэкономические показатели потребления различных металлов, солей и т. д. в народном хозяйстве, высокие содержания промышленно-ценных компонентов в водах и рассолах, а также значительное их количество – все это дает основание рассматривать подземные промышленные воды как самостоятельный потенциальный гидроминеральный сырьевой источник.

В последние годы активно исследуется проблема народно-хозяйственного использования водного раствора природного бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), открытого геологами в Предуралье. В частности изучаются перспективы практического применения его в сельском хозяйстве в качестве комплексных микроудобрений и для подкормки животных.

Аналогичное направление в настоящее время приобрели исследования возможности использования в народном хозяйстве концентрированных природных рассолов Припятского прогиба. По своему составу рассолы Припятского прогиба это типичные "жидкие руды" с высоким содержанием хлоридов магния, кальция, брома, йода, аммония, множества ценных редких и рассеянных элементов. Уникальный поликомпонентный состав белорусских рассолов "Белоруссит" позволяет рассматривать их в качестве ценнейшего горнохимического сырья для получения карбонатов магния, кальция, стронция, хлорида натрия, борной кислоты, бромистого натрия, кристаллического йода, рубидия, аммонийных продуктов, некоторых редких и рассеянных металлов [1].

Цель настоящей работы – оценка аналитических возможностей выделения важнейших химических элементов и их соединений из природных рассолов Припятской впадины.

## Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались сильноминерализованные воды Припятского прогиба (минерализация – от 150 до 418 г/л и выше), которые содержат примеси растворенных органических веществ. Минерализация воды характеризует валовое содержание в ней минеральных веществ. Под ней подразумевается одна из следующих величин: экспериментально определенный сухой остаток (в мг/л или г/л); содержание ионов, минеральных веществ, вычисленный сухой остаток.

Исследуемые промышленные воды (рассолы) были отобраны в скважинах, расположенных в различных частях Припятской впадины, с площадями различной степени нефтеносности, глубины залегания и значительно отличающиеся по величине минерализации и представлены в наше распоряжение лабораторией природных вод и нефтей ГО БелНИГРИ. Кислотность среды пластовых вод колеблется в основном от 2-5 до 7.

Вследствие большого количества исследуемых компонентов применялся широкий набор аналитических методов: спектрофотометрический, фотометрический, пламенно-фотометрический, ионометрический, потенциометрический, объемный химический, полярографический.

Для повышения точности определения валового содержания исследуемых элементов анализируемая проба воды подвергалась различным видам кислотной и термической обработки, обеспечивающей полное разрушение содержащихся в ней комплексных соединений. Наряду с исследованием минерального состава проводилась также количественная оценка важнейших физико-химических показателей.

## Результаты и их обсуждение

Разделение ионов методом осаждения является одним из старейших аналитических методов. Поведение иона в процессе осаждения зависит от условий проведения реакции, которые в основном регулируются рН и добавкой комплексообразующих веществ [2, 3].

В процессе переработки рассолов первостепенное значение имеет извлечение отдельных компонентов из них. Здесь перспективно использовать селективное разделение ионов магния, кальция и стронция путем варьирования значений рН растворов.

Проведенные исследования показали, что при добавлении щелочи первым из раствора начинает выделяться магний в виде гидроксида. При значениях рН=10,5 магний практически полностью осаждается из раствора. Следующим из раствора выделяется кальций, который практически полностью переходит в осадок при рН=12,5. При этом же значении рН начнется интенсивное выделение стронция из раствора. Следовательно, гидроксиды щелочноземельных металлов выделяются из растворов поочередно в узких неперекрывающихся интервалах значений рН. Эта закономерность свидетельствует о возможности селективного извлечения из растворов магния, кальция, а в некоторых случаях и стронция путем осторожного варьирования значений рН растворов. Выделяемые при этом гидроксиды магния и кальция с помощью несложных операций можно очистить от незначительных примесей и использовать для получения их дефицитных солей. Таким образом, метод дробного осаждения может быть успешно применен для частичной или полной разгрузки минерализованных вод от магния и кальция.

Осаждение гидроксида магния из растворов – наиболее отработанный процесс и реализован в промышленных масштабах для выделения магния из морской рапы.

Поддержание рН исследуемого раствора в пределах точно определенных численных значений в процессе выделения является также важнейшим условием успешного осаждения многих микроэлементов. Оптимальные значения рН соосаждения микроэлементов представлены в таблице 1.

Так как катионы натрия составляют большой удельный вес в высокоминерализованных рассолах и остаются в растворе, нейтрализацию рассола и последующее осаждение проводили растворами едкого натра, гидрофосфата натрия, карбоната натрия.

Содержание железа и марганца во много раз превышает содержание микроэлементов, поэтому указанные элементы выступают в качестве смешанных коллекторов. Соосаждение

меди, цинка с осадками гидроксидов железа и марганца зависит от pH среды, состава и концентрации солевого фона.

Соосаждение компонентов начинается при pH раствора > 3, отвечающем условиям гидролиза микрокомпонента, причем с ростом pH полнота выделения увеличивается. Основной осаждаемой формой является нейтральный гидроксокомплекс типа  $Me(OH)_n$ .

Таблица 1 – Расчеты оптимальных pH соосаждения микроэлементов

| Определяемый элемент | Концентрация микроэлемента, моль/л | Интервалы pH |
|----------------------|------------------------------------|--------------|
| Fe                   | $2,26 \cdot 10^{-3}$               | 2,2-3,5      |
| Cu                   | $2,2 \cdot 10^{-4}$                | 6,0-7,2      |
| Zn                   | $3,6 \cdot 10^{-4}$                | 6,8-8,1      |
| Mg                   | 0,5                                | 7,7-10,5     |
| Ni                   | $2,37 \cdot 10^{-5}$               | 7,7-8,4      |
| Mn                   | $7,0 \cdot 10^{-3}$                | 8,7-10,6     |
| Co                   | $6,78 \cdot 10^{-6}$               | 9,7-10,2     |
| Ca                   | 1,7                                | 11,25        |
| Sr                   | 0,026                              | 13,04        |

Осаждение микроэлементов в виде гидроксидов проводили по следующей методике: к исследуемому раствору, объемом 50 мл добавляли 1М NaOH до pH=4,5-5 (при этом гидроксид железа (III) выпадал в осадок), раствор центрифугировали, к центрифугату добавляли NaOH до pH=7,5-8 (при этом осаждались гидроксиды меди, цинка, магния). Осадок отделяли, к раствору приливали NaOH до pH=10, происходило осаждение кобальта, марганца, магния, частично кальция. При данном pH почти весь кальций, а также стронций находились в растворе.

Метод концентрирования с использованием гидроксидов элементов позволяет при последовательном увеличении pH раствора выделить из природных рассолов несколько групп элементов, при pH=5-8 будут осаждаться железо, медь, цинк и частично магний; при pH=9-11 – кобальт, марганец, магний, никель; при pH=11-13 – кальций; при pH>13 – стронций [4].

Как показали наши исследования, метод дробного осаждения гидроксидом натрия не дает полного количественного разделения ионов магния и кальция.

С целью повышения эффективности разделения, увеличения выхода конечного продукта, улучшения качества осаждаемого соединения, было проведено осаждение магния в виде двойной соли магний-аммонийного фосфата раствором гидрофосфата натрия:



Проведенные эксперименты позволили найти оптимальные условия проведения реакции осаждения магния в виде комплексной соли. Установлено, что при этих условиях (pH 9, температура 20°C, время перемешивания 3 мин., время отстаивания осадка 60 мин.) магний может быть эффективно осажден из рассолов с практическим выходом 90 – 99% в виде магний-аммонийного фосфата.

Для очистки осадка двойной соли его растворяли в соляной кислоте, медленно переосаждали, прибавляя аммиак до pH=9, и оставляли на 12 час. Кристаллы промывали дистиллированной водой и высушивали в течение 6 часов при 40°C. При данной температуре двойная соль магний-аммонийного фосфата имеет постоянный состав, соответствующий формуле  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ .  $P_{MgNH_4PO_4} = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ г} / 100 \text{ г} \text{ воды}$ , с повышением температуры растворимость практически не изменяется.

Осаждение кальция гексацианоферратом (II) калия в виде сложной комплексной соли  $CaK_2NH_4[Fe(CN)_6]$  обрабатывали на модельных растворах и минерализованных рассолах.

Установлено, что удовлетворительные результаты получения кальцийкалий-аммонийного гексацианоферрата (II) указывают на необходимость соблюдения следующих последовательных операций: буферным аммонийно-аммиачным раствором создают в исследуемом растворе pH=9,5-10,5, добавляют раствор гексацианоферрата (II) калия до образования осадка, отстаивают осадок 60 мин., фильтруют осадок на фильтровальной бумаге, промывают осадок дистиллированной водой, высушивают при 40°C.

дуемом образце  $pH=9$ , смесь нагревают до  $60^{\circ}C$  и осаждают равным объемом насыщенного раствора гексацианоферрата (II) калия. Созревание осадка на водяной бане проводится в течение 6 часов. Процесс созревания ускоряется добавлением к полученной гетерогенной системе нескольких капель этилового спирта. Для получения кристаллического осадка белого цвета органические вещества из раствора предварительно удаляют.

Возможность протекания данной химической реакции позволяет отделить кальций от некоторых сопутствующих катионов. Магний и стронций с гексацианоферратом (II) калия не образуют осадков. Ряд элементов (Ba, Zn, Ni, Cu и др.) также могут осаждаться гексацианоферратом, однако в природных рассолах концентрация этих элементов незначительна и недостаточна для достижения произведения растворимости образующихся комплексных солей.

Полученные комплексные соли магния и кальция могут быть использованы в качестве модифицированных сорбентов для анализа природных вод, очистки почв, донных отложений, растительных объектов от тяжелых металлов, радионуклидов цезия и стронция. Двойной фосфат магния-аммония является ценным минеральным удобрением и может быть рекомендован для известкования кислых почв. Как полупродукт рассолы с повышенным содержанием кальция и магния используются в качестве минеральной подкормки для сельскохозяйственных животных и средств защиты от радионуклидов.

Применение в качестве осадителей 1 М растворов карбонатов натрия и аммония позволяет выделить ряд макро- и микроэлементов в виде карбонатов. Коллектором в этом случае является карбонат кальция, образующий плотный осадок, легко растворимый в кислотах, на котором осаждаются исследуемые элементы. Понижение растворимости осадков достигается использованием избытка 1 М растворов осадителей.  $pH$  растворов поддерживается на уровне 6-9, так как осаждение микроэлементов происходит в этих пределах значений кислотности среды.

Нами были исследованы образцы природных рассолов с повышенной минерализацией (200-350 г/л). Среди катионов в составе рассолов преобладающими являлись ионы натрия и кальция, среди анионов – хлорид-ион.

В исследованных пробах природных рассолов ионы  $Mg^{2+}$  были обнаружены титриметрическим методом как в фильтрате, так и в осадке. В рассолах с минерализацией более 300 г/л до 20-30% магния соосаждается с карбонатом кальция. Во всех образцах природных рассолов более 95% ионизированного кальция осаждается в виде  $CaCO_3$ , и лишь около 1%  $Ca^{2+}$  находится в фильтрате. Установлено, что после осаждения кальция карбонатом аммония до 95% лития остаются в фильтрате (таблица 2). Барий практически полностью соосаждается с карбонатом кальция.

Результаты атомно-эмиссионного анализа (эмиссионный спектрометр с индукционно-связанной плазмой – “Spectroflame” – ФРГ) показывают, что ряд микроэлементов (в том числе марганец, железо, медь, цинк, олово, стронций, барий) соосаждаются с карбонатом кальция, причем степень извлечения их различна и составляет свыше 95% для марганца, стронция и бария, от 76 до 97% для железа. Степень извлечения меди и цинка уменьшается при возрастании минерализации рассолов, а соосаждение (%) олова от минерализации существенно не зависит и достигает 74%.

Таким образом, метод осаждения кальция карбонатом аммония позволяет успешно выделять кальций из минерализованных рассолов. После предварительного выделения кальция магний может быть эффективно осажден гидрофосфатом натрия из рассолов в форме комплексной соли магнийаммонийного фосфата.

Использование в качестве осадителя оксалата натрия позволяет проводить осаждение при более низких значениях  $pH$  раствора. Осаждение коллектора начинается при содержании оксалат-ионов  $5,48 \cdot 10^{-9}$  и будет практически полным при концентрации  $2,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Выпадение ионов кальция в осадок будет достигаться при  $pH \approx 8$  (в случае карбоната кальция – при  $pH = 8-11$ ). Учитывая высокие значения произведения растворимости для карбоната и оксалата магния ( $PP_{MgCO_3} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $PP_{MgC_2O_4} = 8,6 \cdot 10^{-5}$ ), ион магния полностью в виде данных соединений осадить невозможно.

Таблица 2 – Распределение химических элементов между фильтратом и осадком при осаждении карбоната кальция из рассолов.

| Минерализация рассола, г/л | кальций          |      |                  | литий |      |      | стронций |      |      | барий |    |      |
|----------------------------|------------------|------|------------------|-------|------|------|----------|------|------|-------|----|------|
|                            | 1                | 2    | 3                | 1     | 2    | 3    | 1        | 2    | 3    | 1     | 2  | 3    |
| 221                        | $3,2 \cdot 10^3$ | 35,5 | $3,0 \cdot 10^3$ | 1,12  | 1,1  | сл   | 28,6     | 2,1  | 26,4 | 0,32  | сл | 0,31 |
| 312                        | $3,2 \cdot 10^4$ | 68,6 | $3,1 \cdot 10^4$ | 25,6  | 24,5 | 1,3  | 335      | 10,6 | 321  | 2,8   | сл | 2,79 |
| 324                        | $3,5 \cdot 10^4$ | 195  | $3,3 \cdot 10^4$ | 33,4  | 31,5 | 2,8  | 369      | 18,3 | 351  | 2,3   | сл | 2,26 |
| 335                        | $5,8 \cdot 10^4$ | 156  | $5,5 \cdot 10^4$ | 17,2  | 16,6 | 0,72 | 284      | 13,6 | 270  | 2,5   | сл | 2,40 |
| 337                        | $5,2 \cdot 10^4$ | 51,6 | $5,1 \cdot 10^4$ | 22,5  | 21,1 | 1,2  | 226      | 4,9  | 221  | 5,9   | сл | 5,82 |

Примечание: 1 – исходная концентрация элемента, мг/л; 2 – концентрация элемента в фильтрате, 3 – концентрация элемента в растворенном осадке, мг/л

Осаждение микроэлементов проводили 1 М раствором оксалата натрия, изменяя рН раствора от 4 до 8. При данных условиях ионы меди, цинка марганца, железа могут образовывать твердую фазу и осаждаться в виде средних солей. Осаждение проводили из природного рассола с общей минерализацией 374 г/л; содержание кальция составляло 89,4 г/л, меди – 21,3 мг/л, цинка – 27,1 мг/л, железа – 95,7 мг/л, марганца – 28,9 мг/л.

Пробу рассола объемом 10 мл помещали в колбу на 100 мл, приливали соответствующее количество оксалата натрия большими порциями в два приема при непрерывном перемешивании для образования мелкокристаллического осадка с развитой поверхностью. Раствор оставляли на 2 ч для созревания осадка, фильтровали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 100-110<sup>0</sup> С в течение 20 минут. Взвешивали и анализировали на содержание микроэлементов. Навеску осадка массой 0,3г растворяли в концентрированной соляной кислоте, выпаривали на песчаной бане, несколько раз промывали дистиллированной водой с последующим выпариванием. Сухой остаток растворяли в 6 мл 0,1 М соляной кислоты и полярографировали.

Соосаждение ионов меди составляет 76% при использовании 30% -ного избытка осадителя, дальнейшее увеличение концентрации оксалата натрия приводит к снижению количества ионов меди в осадке до 50%, что связано с образованием оксалатного комплекса меди  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  с  $K_{\text{нест}} = 5,1 \cdot 10^{-11}$ .

Содержание цинка и марганца в осадке увеличивается с возрастанием количества осадителя, достигая максимума при 20-30%-ном избытке и остается практически неизменным при увеличении количества оксалата. Для цинка степень извлечения составляет 82%, для марганца 73%.

Соосаждение ионов железа составляет 80% при соотношении ионов кальция и оксалат ионов 1:1,3; затем, с увеличением количества осадителя, снижается до 68%, что также может быть связано с комплексообразованием. В рассолах железо присутствует в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , причем количество двухвалентного железа в 10 раз выше. При действии оксалата натрия ионы двухвалентного железа образуют преимущественно осадок оксалата  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , а ионы трехвалентного железа будут находиться в виде комплекса  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  с  $K_{\text{нест}} = 6,3 \cdot 10^{-21}$ .

Таким образом, действие избытка осадителя приводит к увеличению растворимости осадка в том случае, когда происходит образование оксалатных комплексов. Если в качестве соосадителя будет применяться оксалат кальция, то при избытке оксалата натрия ионы меди переходят в раствор.

Использование гидрофосфата натрия позволяет последовательно выделить микроэлементы в виде соответствующих фосфатов (таблица 3), при этом удастся отделить самый токсичный элемент – стронций. Таким образом, удастся получить экологически чистые смеси. Так осаждение  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{SrHPO}_4$  происходит в слабокислой среде, фосфаты микроэлементов осаждаются из нейтральных и щелочных растворов. В растворе останутся следы катионов

кальция, а стронций практически полностью удаляется из смеси микроэлементов. Введение в компоненты добавок фосфат-ионов улучшает качество микрокомплексов.

Таблица 3 – Результаты осаждения меди, цинка и железа гидрофосфатом натрия из природных рассолов (мг/л)

| Медь   |             | Цинк   |             | Марганец |             |
|--------|-------------|--------|-------------|----------|-------------|
| рассол | % осаждения | рассол | % осаждения | рассол   | % осаждения |
| 72,25  | 90,5        | 19,03  | 90,1        | 19,04    | 89,9        |
| 8,13   | 84,9        | 20,46  | 92,8        | 28,42    | 91,8        |
| 13,61  | 91,3        | 27,12  | 93,3        | 17,36    | 87,7        |
| 20,98  | 95,7        | 25,57  | 94,2        | 26,15    | 90,4        |

Научные разработки по выделению отдельных элементов из высокоминерализованных подземных вод актуальны в масштабах Республики Беларусь, так как вопросы использования природных рассолов как перспективного химического сырья мало изучены и пока еще не решены. Значительный практический интерес представляет получение минеральных добавок веществ для премиксов в комбикорма в птицеводстве и животноводстве на основе поликомпонентного сырья, в качестве которого могут быть использованы природные рассолы Припятского прогиба.

**Abstract.** The paper presents the analytical methods of isolating chemical elements from natural brines found in the Pripyat depression. The methods of depositing calcium and magnesium by adding caustic natron, sodium hydrophosphate and ammonium carbonate are studied in it. The studies show that ammonium carbonate helps to isolate calcium successfully, and magnesium is effectively isolated from brines by sodium hydro phosphate. The use of inorganic flocculants makes it possible to isolate a number of microelements in the form of the corresponding salts. The collectors are carbonates, oxalates, calcium and magnesium hydro phosphates which form solid sediments where ions of cobalt, manganese, copper and zinc are deposited. The multicomponent raw materials obtained from natural brines can be used as premixes in compound feed in poultry-keeping and cattle-breeding.

### Литература

1. Кудельский, А.В. Минеральные воды Юго-восточной Белоруссии [Текст] / А.В. Кудельский, Г.А. Сербин. – Мн: Наука и техника, 1990. – 99 с.
2. Ходжамамедов, А.М. Об извлечении магния и кальция из минерализованных подземных вод [Текст] / А.М. Ходжамамедов [и др.] // Известия АН ТССР. Сер. физико-технических, химических и геологических наук. – 1978. – №2. – С. 115 – 117.
3. Цзян Сяо, Хун Осаждение комплексов магния и кальция из природных рассолов и перспективы их применения [Текст] / Хун Цзян Сяо, Ю.А. Пролесковский // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2: Хим. Биол. Геогр. – 2000. – №1. – С. 15–18.
4. Смолик, Е.Л. Групповое концентрирование и количественное определение микроэлементов в природных рассолах Белорусского Полесья [Текст] / Е.Л. Смолик // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – Гомель, 2001. – №1. – С. 148–152.
5. Цзян Сяо, Хун Содержание, формы распространения и выделение некоторых макроэлементов из природных рассолов Беларуси: автореф. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук / Хун Цзян Сяо; Гом. гос. ун-т. – Минск, 2000. – 21с.