

### Лекція 3

**Тема.** Особливості хімічного аналізу сольових систем.

Перерахунки з іонної форми в сольовий та мінеральний склад.

**Мета.** Розглянути хімічні методи аналізу багатокомпонентних сольових систем. Ознайомитися з способами перерахунків результатів аналізу систем в сольовий та мінеральний склад.

#### План

1. Вступ.
2. Загальна характеристика методів хімічного аналізу сольових систем.
3. Перерахунки з іонної форми на сольовий та мінеральний склад.
4. Схема розрахунків сольового складу. Хлоридний тип розсолів.

#### Вступ.

Повний хімічний аналіз матеріалу (твердого або рідкого) дає вміст окремих іонів незалежно від того, у вигляді якої сполуки (солі, мінералу) ці іони входять до складу матеріалу. Визначення сольового і мінерального складів, тобто виявлення сполук, у формі яких ці іони входять до складу матеріалу, і визначення їх кількісних співвідношень має два способи вирішення [42]. *Перший* — розрахунковий, при якому беруть дані хімічного аналізу та за допомогою коефіцієнтів (див. додаток) або грам-еквівалентів вирішують цю задачу. Розрахунковий спосіб простіший, однак він не завжди дає правильну якісну мінеральну характеристику матеріалу.

*За другим* способом визначення мінерального складу, окрім даних хімічного аналізу враховують також дані якісного фазового аналізу: термографічний, рентгенографічний або кристалло-оптичний (іммерсійний). *Іммерсійний* метод застосовується при розрахунках мінерального складу полімінеральних руд та продуктів їх перероблення. Він дозволяє визначити заздалегідь якісну характеристику матеріалу. Розрахунок мінерального складу пов'язаний із труднощами, які полягають в тому, що одні і ті ж іони або солі входять до складу багатьох мінералів. Так, калію хлорид може бути у вигляді мінералів сільвіну, каїніту або карналіту. Сульфат магнію може міститися у складі кізериту, епсоміту, каїніту, лангбейніту, полігаліту та деяких інших мінералів (див.табл. 1). Тому знання кількісного вмісту двох-трьох мінералів полегшує наступний розрахунок і збільшує вірогідність розрахунку мінерального складу матеріалу. Перерахунок на солі результатів хімічного аналізу, вираженого в концентрації іонів, виконується з урахуванням кристалохімічних властивостей елементів.

Кристалохімічні властивості елементів визначають основні напрямки, хід і особливості кристалізації сполук хімічних елементів з природних розплавів і солей. Послідовність кристалізації з дисоційованих дисперсних систем відповідає порядку зниження енергії кристалічної решітки. Однак складність природних процесів у деяких випадках порушує цю закономірність.

Енергія кристалічної решітки може бути визначена за відомою формулою

$$E = 1,1868 \cdot 256 \frac{z_1+z_2}{r_1+r_2} \text{ кДж/г} \cdot \text{екв.},$$

де  $z_1$   $z_2$  - валентність іонів;

$r_1$   $r_2$  - відповідно радіуси іонів, А.

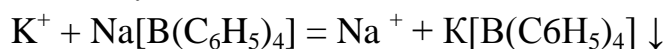
Обчислена за формулою енергія кристалічних решіток солей, що входять до складу полімінеральних руд, дорівнює кДж/г екв.:  $\text{CaSO}_4$  — 810,1;  $\text{MgSO}_4$  - 850,7;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 577,7;  $\text{MgCl}_2$  — 741,0;  $\text{KCl}$  — 193,0;  $\text{NaCl}$  — 217,2;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 599,6.

## 2. Характеристика методів хімічного аналізу сольових систем

### Методика визначення іону калію (ваговим тетрафенілборатним методом)

Метод ґрунтується на реакції утворення малорозчинного осаду тетрафенілборату калію (розчинність тетрафенілборату калію в воді за 20 °С дорівнює 0,0058 г/дм<sup>3</sup>).

При визначенні вмісту калію тетрафенілборатним методом реактивом служить легкокорозчинний у воді тетрафенілборат натрію. Реакція взаємодії між калієвмісним розчином і тетрафенілборат натрію схематично виражається рівнянням:



Тетрафенілборат калію є як формою осадження, так і ваговою формою. Велика молекулярна маса тетрафенілборату калію і постійність складу осаду забезпечують високу точність визначення вмісту іону калію цим методом. Визначенню  $\text{K}^+$  не заважає присутність в досліджуваному розчині  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  і лужноземельних металів.

**Реактиви та обладнання:** метиловий червоний, дистильована вода, 10 % розчин ацетатної кислоти, 3,4 % водний розчин натрію тетрафенілборат, алюмінію хлориду 0,1 % розчин; конічні колби, водяна баня, хімічні стакани, скляні палички, скляний фільтруючий тигель № 4, сушильна шафа.

Приготування розчину натрію тетрафенілборату. Розчиняють 3,5 г натрію тетрафенілборату в 100 см<sup>3</sup> дистильованої води. Доливають туди декілька крапель розбавленого розчину алюмінію хлориду (0,1 % розчин), для коагуляції нерозчинного осаду. Після відстоювання розчин фільтрують через паперовий фільтр. Перші порції фільтрату з кристалічним осадом переливають назад до фільтрованого розчину і продовжують фільтрувати через той самий фільтр. Зберігати розчин потрібно в холодному місці, не на світлі. При проведенні визначень вмісту калію краще використовувати свіжоприготовлений розчин реактиву.

Приготування промивної рідини. Рідина для промивання осаду тетрафенілборату калію готується додаванням 3-4 см<sup>3</sup> розчину реактиву тетрафенілборату натрію до 100 см<sup>3</sup> 1 % ацетатної кислоти.

#### **Хід визначення.**

Наважку або аліквотну частину загальної наважки розчину для визначення K<sup>+</sup> тетрафенілборатним методом беруть з таким розрахунком, щоб в ній містилося 10-25 мг K<sup>+</sup>.

Взяту наважку розбавляють водою до об'єму 40-50 см<sup>3</sup>, додають до неї одну краплю 1 % розчину індикатора метилового червоного і 3-4 краплі 10 % оцтової кислоти. Склянку з розчином нагрівають на водяній бані до 40 °С і додають по краплях при помішуванні 10 см<sup>3</sup> 3,4 % водного розчину натрію тетрафенілборату. Осаду калію тетрафенілборату, який виділився дають відстоятися на бані на протязі 5 хв, потім охолоджують до кімнатної температури. Осад відфільтровують через зважений скляний фільтруючий тигель № 4. Зі стінок склянки осад змивають на фільтр промивною рідиною (див. нижче). Порціями по 3-4 см<sup>3</sup> і відсмоктують кожен раз осад до сухого. В кінці осад промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, порціями по 2 см<sup>3</sup>. Загальний об'єм промивних вод повинен бути до 30 см<sup>3</sup>. Осад висушують в сушильній шафі за температури 120 °С до постійної маси.

Вміст K<sup>+</sup> в мас. % (X<sub>K<sup>+</sup></sub>) розраховують за формулою:

$$X_{K^+} = \frac{m \times 0,1091 \times V_K}{V_n \times p} 100$$

Де m - маса осаду калію тетрафенілборату, г;

0,1091 - коефіцієнт перерахунку з калію тетрафенілборату на K<sup>+</sup>;

V<sub>K</sub> - об'єм мірної колби, см<sup>3</sup>,

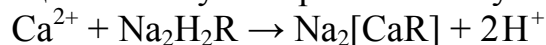
V<sub>n</sub> - об'єм піпетки, см<sup>3</sup>;

p - наважка, г.

### **Методика визначення іонів Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> (об'ємним комплексометричним методом)**

#### **Визначення іонів Ca<sup>2+</sup>**

Двохнатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти - трилон Б - утворює з іоном кальцію стійку комплексну розчинну сполуку постійного складу. Схематично реакція може бути виражена наступним рівнянням:



Індикатором при титруванні розчином трилону Б служить калькон, який утворює в лужному середовищі (рН ≈ 10) з іоном Ca<sup>2+</sup> малодисоційовану розчинну сполуку малинового кольору.

Під час титрування ця сполука поступово руйнується, так як трилон Б зв'язує Ca<sup>2+</sup> в ще менш дисоційований комплекс. В еквівалентній точці малинове забарвлення переходить в синє - колір калькону в лужному середовищі. Домішками, які заважають при визначенні вмісту іону кальцію

комплексометричним методом є двохвалентні іони металів ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та інші), які також реагують з трилоном Б, утворюючи аналогічні комплексні сполуки. Якщо ці домішки містяться в досліджуваному розчині в значних кількостях, то перед визначенням  $\text{Ca}^{2+}$ , їх слід позбутися.

**Реактиви та обладнання:** дистильована вода, конічні колби, 10 % розчин КОН, калькон, натрію хлорид, 0,05 Н розчин трилону Б, хімічні стакани, мірні колби, піпетки, конічні колби.

*Приготування 0,05 Н розчину трилону Б.*

Розчиняють у воді 9,307 г трилону Б, розчин відфільтровують і доводять об'єм дистильованою водою до  $1 \text{ дм}^3$ .

*Приготування еталонного розчину для встановлення титру розчину трилону Б за кальцієм.* Наважку 2,496 г карбонату кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) розчиняють в хлоридній кислоті (1:1) і доводять об'єм дистильованою водою до  $1 \text{ см}^3$ ;  $1 \text{ см}^3$  такого розчину містить 1 мг іону кальцію. Вміст кальцію в розчині перевіряють ваговим оксалатним методом в 5-7 пробах.

*Приготування індикатора (калькону).*

0,2 г еріхрому синьо-чорного (кислотний хром синьо-чорний) ретельно розтирають в ступці з 50 г хлориду натрію (х.ч.). Розтирати потрібно до тих пір, поки індикатор і сіль не набуде рівномірного бузкового кольору. Зберігають індикатор в посудині з темного скла.

#### ***Хід визначення.***

Для визначення вмісту кальцію наважку або аліквотну частину наважки вихідного розчину підбирають з таким розрахунком, щоб на титрування витрачалася не більше  $20 \text{ см}^3$  0,05 Н розчину трилону Б. Наважку переносять в конічну колбу, розбавляють водою до об'єму  $100 \text{ см}^3$ , вливають туди 2-3  $\text{см}^3$  10 % розчину КОН, щоб значення рН розчину досягло 10-12. Прибавляють, як індикатор 0,2-0,3 г калькону і титрують 0,05 Н розчином трилону Б до зміни малинового забарвлення індикатора на синє. Зміна забарвлення проходить поступово.

Вміст іону  $\text{Ca}^{2+}$  в мас. % ( $X_{\text{Ca}^{2+}}$ ) розраховують за формулою:

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{VT_{\text{Ca}^{2+}} \times V_K \times 100}{V_n \times p}$$

Де V- об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування,  $\text{см}^3$ ;

$T_{\text{Ca}^{2+}}$  - титр розчину трилону Б виражений в  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{г/см}^3$ ;

$V_K$  - об'єм мірної колби,  $\text{см}^3$ ;

$V_n$  - об'єм піпетки,  $\text{см}^3$ ;

p - наважка в г.

#### ***Визначення вмісту іону $\text{Mg}^{2+}$***

Магній є одним із найбільш поширених компонентів природних соляних вод і розсолів. Прикладом високого вмісту іону  $\text{Mg}^{2+}$  служать міжкристальні розчини багатьох соляних озер.

Поряд з  $Mg^{2+}$  зазвичай присутній в тій чи іншій кількості його хімічний аналог  $Ca^{2+}$ . Тому всі хімічні методи визначення вмісту  $Mg^{2+}$  побудовані таким чином, щоб виключити або усунути вплив заважаючого іону  $Ca^{2+}$ .

Найбільш точним є об'ємний комплексонометричний метод. Кальцій-іон кількісно відтитровується розчином трилону Б разом з іоном магнію в присутності індикатора хромоген-чорного. За різницею об'ємів розчину трилону Б витраченого на титрування суми ( $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$ ) та окремо  $Ca^{2+}$  визначається з достатньою точністю об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування  $Mg^{2+}$ , за яким розраховують відсотковий вміст іону.

**Реактиви та обладнання:** дистильована вода, конічні колби, аміачний буферний розчин, 0,05 Н розчин трилону Б, індикатор хромоген чорного, епсоміту ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), спирт, хімічні стакани, мірні колби, піпетки, конічні колби.

*Приготування еталонного розчину для установки титру розчину трилону Б по магнію сульфату.*

10,1357 г епсоміту ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) розчиняють в 1 дм<sup>3</sup> води або 1,6573 г MgO в 20 см<sup>3</sup> соляної кислоти (1:1). Загальний об'єм розчину доводять дистильованою водою до 1 дм<sup>3</sup>. В 1 дм<sup>3</sup> такого розчину міститься 1 мг  $Mg^{2+}$ .

*Приготування аміачного буферного розчину:* 67 г хлориду амонію (хч.) розчиняють у воді, приливають 570 см<sup>3</sup> амоніаку і доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 дм<sup>3</sup>.

*Приготування індикатора:* 0,5 г хромоген чорного розчиняють в 10 см<sup>3</sup> аміачного буферного розчину і об'єм розчину доводять спиртом до 100 см<sup>3</sup>.

#### Хід визначення.

Для визначення вмістув присутності  $Ca^{2+}$  беруть дві однакові наважки аналізованого розчину або дві рівні аліквотні частини загальної наважки.

В одній наважці відтитровують 0,05 Н розчином трилону Б, в присутності калькону іон кальцію, як вказано вище.

В другій наважці відтитровують суму іонів ( $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$ ). Для цього наважку розсолу поміщають в конічну колбу, приливають туди 10 см<sup>3</sup> аміачного буферного розчину для створення рН 10-12 і доводять загальний об'єм до 100 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Додавши 7-8 крапель індикатора хромоген чорного, титрують 0,05 Н розчином трилону Б при помішуванні. В еквівалентній точці забарвлення індикатора міняється з темно-червоного на синє.

Вміст іону  $Mg^{2+}$  в мас. % ( $X_{Mg^{2+}}$ ) розраховують за формулою:

$$X_{Mg^{2+}} = \frac{(V - V_1) T_{Mg^{2+}} \times V_K \times 100}{V_n \times p}$$

Де V- об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування ( $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$ ), см<sup>3</sup>;

$V^1$  - об'єм розчину трилону Б витрачений на титрування  $Ca^{2+}$ , см<sup>3</sup>;

$T_{Mg^{2+}}$  - титр розчину трилону Б виражений в  $Mg^{2+}$ , г/см<sup>3</sup>;

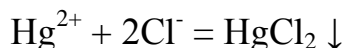
$V_K$  — об'єм мірної колби, см<sup>3</sup>;

$V_n$  - об'єм піпетки,  $\text{см}^3$ ;  
 $p$  - наважка розчину, г.

### Методика визначення вмісту іону $\text{Cl}^-$ (об'ємним меркуриметричним методом)

Меркуриметричний метод може бути використаний для визначення вмісту хлор-іону в розчинах, які мають як нейтральну так і кислу або лужну реакцію тому що титрування цим методом проходить в азотнокислому середовищі.

Метод ґрунтується на тому, що при додаванні до розчину хлоридів розчину нітрату ртуті утворюється розчинна, але мало дисоційована хлорна ртуть (сулема):



#### Хід визначення.

Аліквотну частину розчину переводять в конічну колбу і доводять об'єм до  $50 \text{ см}^3$  дистильованою водою. Додаємо 10-15 крапель індикатора дифенілкарбазону і  $2-3 \text{ см}^3$  розчину  $\text{HNO}_3$  1М. Титрують 0,1 Н розчином  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до переходу забарвлення індикатора з жовтого в світло-фіолетовий (до відтінку, прийнятого за еквівалентну точку при встановленні титру за  $\text{Cl}^-$ )

Вміст іону  $\text{Cl}^-$  в мас. % ( $X_{\text{Cl}^-}$ ) розраховують за формулою:

$$X_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{V \times T_{\text{Cl}^-} \times V_k \times 100}{V_n \times p}$$

Де  $V$ - об'єм розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , що пішов на титрування,  $\text{см}^3$ ;

$T_{\text{Cl}^-}$  - титр розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  за  $\text{Cl}^-$ , г/ $\text{см}^3$ ;

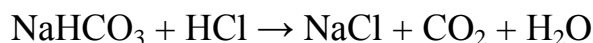
$V_k$  — об'єм мірної колби,  $\text{см}^3$

$V_n$  — об'єм піпетки,  $\text{см}^3$ ;

$p$  - наважка розчину, г.

### Методика визначення концентрації $\text{HCO}_3^-$

Метод ґрунтується на нейтралізації іонів  $\text{HCO}_3^-$  0,1 н розчином хлоридної кислоти:



В точці еквівалентності розчин містить натрію хлорид і, крім того, насичений вуглекислим газом, рН такого розчину = 3,95. Тому найбільш придатним індикатором є метиловий оранжевий.

#### Хід визначення

Для аналізу відбирають 25-50 мл проби в конічну колбу і 2-3 краплі метилового оранжевого та титрують від жовтого до отримання оранжево-рожевого забарвлення індикатора. Вміст  $\text{HCO}_3^-$  в пробі розраховують за формулою:

$$g/\text{лHCO}_3^- = \frac{N \times V \times \text{Э}}{V^1} = \frac{61,019 \times V}{V^1}$$

Де N - нормальність кислоти (0,1);

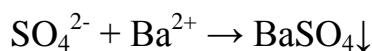
Э - еквівалентна маса  $\text{HCO}_3^-$ , дорівнює 61,019;

V - об'єм хлоридної кислоти, витрачений на титрування, мл;

$V^1$  - об'єм проби, мл.

### Методика визначення вмісту іону $\text{SO}_4^{2-}$ (ваговим методом)

Метод базується на кількісному виділенні в осад сульфат іону розчином барієвої солі:



#### *Хід визначення*

Наважку розсолу розраховують так, щоб в 100  $\text{cm}^3$  аналізованого розчину містилось не більше 30 мг  $\text{SO}_4^{2-}$ . У випадку високого вмісту сульфат іону рекомендується спочатку зробити орієнтовне визначення, щоб для наступного визначення розрахувати необхідне розбавлення.

Аліквотну частину наважки відбирають в стакан, розбавляють дистильованою водою до 150  $\text{cm}^3$  прибавляють 2  $\text{cm}^3$  хлоридної кислоти 1:1, декілька крапель метилового оранжевого і нагрівають до кипіння, одночасно в другу склянку поміщають 10 % розчин  $\text{BaCl}_2$  в кількості, розрахованій на невеликий його надлишок і теж нагрівають до кипіння. Гарячий розчин  $\text{BaCl}_2$  (10 мл) вливають по краплях в гарячий аналізований розчин, добре перемішують склянкою паличкою і залишають на декілька годин на гарячій бані. Після відстоювання осад фільтрують методом декантації через беззольний фільтр (синя стрічка) і промивають гарячою водою до зникнення реакції на хлор-іон. Фільтр з осадом поміщають в попередньо зважений фарфоровий тигель, висушують і потім прожарюють в муфельній печі при температурі 500-600  $^{\circ}\text{C}$ . Прожарений осад поміщають в ексікатор, охолоджують до температури навколишнього середовища і зважують на аналітичних вагах.

Вміст іону  $\text{SO}_4^{2-}$  в мас. % розраховують за формулою:

$$X_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{m \times 0,4115 \times V_{\text{K} \times 100}}{V_n \times p}$$

де m - маса осаду  $\text{BaSO}_4$ , г;

0,4115 - коефіцієнт перерахунку з  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{SO}_4^{2-}$

$V_{\text{K}}$  - об'єм мірної колби,  $\text{cm}^3$ ;

$V_n$  - об'єм піпетки,  $\text{cm}^3$ ;  
 $p$  - наважка розчину, г.

**3. Розрахунки.** При кристалізації солей із природних розсолів і вод морського типу першим осідає кальцію сульфат у вигляді гіпсу і ангідриту [42], останнім з сульфатних сполук осаджується натрію сульфат. Як видно з наведених величин енергії кристалічних решіток за законом Ферсмана, порядок кристалізації солей сульфатної форми повинен бути наступним:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Однак експериментальними даними при випаренні розчинів і вод морського типу, а також дослідженням природних покладів солей [17] встановлена наступна послідовність кристалізації солей:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ймовірно, при кристалізації солей із складних сольових систем основними факторами є спільна розчинність цих солей в багатокомпонентних сольових системах. На підставі викладеного, розрахунок солевого складу за даними хімічного аналізу починають з обчислення вмісту кальцію сульфату.

Відомі три варіанти розрахунку за залишковою кількістю сульфат-іону після визначення кальцію сульфату.

- Залишок меншої кількості еквівалентного сульфат-іона, ніж еквівалентний вміст іона магнію ( $\mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} - \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}) < \mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}}$ ;
- Залишок більшої кількості еквівалентного сульфат-іона, а ніж вміст магнію, але менше, ніж потрібно для зв'язування всього іона калію в сульфатну форму  $\mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}} < (\mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} - \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}) < \mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}} + \mathcal{E}_{\text{K}^{2+}}$ ;
- Більша кількість еквівалентного сульфат-іона, ніж сумарний вміст іонів магнію і калію, які знаходяться в матеріалі  $(\mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} - \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}) > (\mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}} + \mathcal{E}_{\text{K}^{2+}})$ .

Щоб визначити в кожному окремому випадку, яким варіантом перерахунку слід скористатися, необхідно виразити вміст  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{2+}$  в грам-еквівалентній формі і провести необхідні зіставлення.

Варіант I: кількість сульфату кальцію розраховують за вмістом іона кальцію у всіх варіантах:

$$\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{\text{MgSO}_4} = \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} - \mathcal{E}_{\text{CaSO}_4}; \quad \mathcal{E}_{\text{MgCl}_2} = \mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}} - \mathcal{E}_{\text{MgSO}_4}; \quad \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cl}_2} = \mathcal{E}_{\text{K}^{2+}}; \\ \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = \mathcal{E}_{\text{Na}^{2+}}$$

Сольовий склад матеріалу:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ . За сольовим складом можна припустити, що склад мінералів буде наступний: ангідрит, кизерит, каїніт, карналіт, бішофіт, сильвін, галіт.

Варіант II:

$$\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} - (\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} + \mathcal{E}_{\text{MgSO}_4}); \quad \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cl}_2} = \mathcal{E}_{\text{K}^{2+}} - \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{SO}_4}; \\ \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = \mathcal{E}_{\text{Na}^{2+}}$$



Розрахований за цим варіантом сольовий склад—  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  — характерний для полімінеральних руд. Розрахунок мінерального складу без імерсійного аналізу викликає значні труднощі.

Варіант III:

$$\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{\text{MgSO}_4} = \mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{K}^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} - (\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} + \mathcal{E}_{\text{MgSO}_4} + \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{SO}_4});$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = \mathcal{E}_{\text{Na}^{2+}} - \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

Сольовий склад за цим варіантом —  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  — відрізняється від попереднього присутністю натрію сульфату. Це вказує на те, що в матеріалі присутні мінерали, до складу яких входить натрію сульфат. В даному випадку для достовірного визначення мінерального складу абсолютно необхідний попередній напівкількісний імерсійний аналіз.

Мінеральний склад (руди, твердого продукту) за даними хімічного і імерсійного аналізу розраховується у такій послідовності: кількість компонента (іона), виражене у відсотках, перераховують в грам-еквівалентах (екв.); визначають сольовий і мінеральний склади. Грам-еквівалент іону — дорівнює відношенню кількості іону, % до його еквівалентної маси.

*Приклад I.*

Хімічний склад руди, %:  $\text{K}^+$  - 7,86,  $\text{Mg}^{2+}$  — 5,10,  $\text{Ca}^{2+}$  — 0,71,  $\text{Na}^+$  — 13,75,  $\text{Cl}$  — 26,86,  $\text{SO}_4^{2-}$  — 28,83, Н. О. -12,06,  $\text{H}_2\text{O}$  загальна — 9,83,  $\text{H}_2\text{O}$  гігроскопічна — 1,08. Мінеральний склад руди за результатами імерсійного аналізу наступний: галіт, кизерит, каїніт, полігаліт, сильвін, леоніт, ангідрит.

*Розрахунок.*

1. Визначення грам-еквівалентів:

$$\mathcal{E}_{\text{K}^{2+}} = \frac{7,86}{78,20} = 0,1005;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{5,10}{24,32} = 0,2097;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,71}{40,08} = 0,0117;$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9,83 - 1,08}{18,016} = 0,4857;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Cl}_2} = \frac{26,86}{70,91} = 0,3787;$$

$$\mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{23,83}{96,07} = 0,2481;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na}^{2+}} = \frac{13,75}{46,00} = 0,2990$$

2. Визначення сольового складу  $\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0117$  екв.

Залишок сульфат-іона:  $\mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} - \mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = 0,2481 - 0,0117 = 0,2304$  екв. Цей залишок є більший за еквівалент магнію, тому розрахунок вмісту магнію сульфату здійснюється за еквівалентом магнію.

$\mathcal{E}_{MgSO_4} = \mathcal{E}_{Mg^{2+}} - = 0,2097$  екв. Залишок еквіваленту сульфат-іону, не пов'язаний з кальцієм і магнієм  $\mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - (\mathcal{E}_{CaSO_4} + \mathcal{E}_{MgSO_4}) = 0,2481 - (0,0177 + 0,2097) = 0,0207$  екв. Вміст калію сульфату визначається за залишком еквіваленту сульфат-іону  $\mathcal{E}_{K_2SO_4} = 0,0207$  екв.

Еквівалент калію хлориду визначається за різницею еквіваленту калію і калію сульфату:

$\mathcal{E}_{K_2Cl_2} = \mathcal{E}_{K_2} - \mathcal{E}_{K_2SO_4} = 0,1005 - 0,0207 = 0,0798$  екв. Еквівалент натрію хлориду дорівнює еквіваленту натрію: ;  $\mathcal{E}_{Na_2Cl_2} = \mathcal{E}_{Na_2} = 0,2990$  екв.

Сольовий склад руди, %, визначається множенням значення еквівалента кожної солі на її еквівалентну масу:

$CaSO_4 - 0,0177 \cdot 136,15 = 2,41$ ;

$MgSO_4 - 0,2097 \cdot 120,39 = 25,25$ ;

$K_2SO_4 - 0,0207 \cdot 174,27 = 3,60$ ;

$KCl - 0,0798 \cdot 149,11 = 11,90$ ;

$NaCl - 0,2990 \cdot 116,91 = 34,95$ .

3. При визначенні мінерального складу руди враховується, що кальцію сульфат міститься у руді у вигляді ангідриту і полігаліта. З допомогою мінерального аналізу встановлено, що 17— 20 % іона кальцію зв'язано в ангідрит, а решта знаходиться у мінералі полігаліті.

В розрахунках приймаємо, що 20 % іону кальцію міститься в руді у вигляді ангідриту, еквівалент ангідриту дорівнює 0,2  $\mathcal{E}_{CaSO_4} = 0,2 \cdot 0,0177 = 0,0035$  екв. Кількість ангідриту, %:  $0,0035 \cdot 136,15 = 0,48$ .

Залишок еквіваленту кальцію сульфату входить до складу полігаліту:  $0,0177 - 0,0035 = 0,0142$  екв. З цього еквіваленту кількості кальцію сульфату знаходять еквівалент калію і магнію сульфату, а також води, що входять в молекулу полігаліта. Кількість полігаліту, екв.:  $K_2SO_4 - 0,0071$ ,  $MgSO_4 - 0,0071$ ,  $2CaSO_4 - 0,0142$ ,  $2H_2O - 0,0142$ . Кількість полігаліту, %:  $0,0071 \cdot 602,94 = 4,28$ , де 602,94 — відносна молекулярна маса полігаліту. Залишок еквіваленту калію сульфату після зв'язування його в полігаліт  $K_2SO_4 - 0,0207 - 0,0071 = 0,0136$  екв.

За знайденою кількістю (0,0136 екв.) калію сульфату розраховується вміст леоніту, тому що у виявлених імерсійним аналізом мінералах калію сульфат входить тільки до складу полігаліту і леоніту. Кількість леоніту, екв.:  $K_2SO_4 - 0,0136$ ,  $MgSO_4 - 0,0136$ ,  $4H_2O - 0,0544$  (0,0136  $\cdot$  4).

Кількість леоніту, %:  $0,0136 \cdot 366,72 = 4,98$ , де 366,72 — відносна молекулярна маса леоніту. За залишком еквіваленту магнію сульфату після зв'язування його в полігаліт і леоніт розраховується кизерит і каїніт, при цьому також враховується невикористана кількість кристалізаційної води після розрахунку полігаліту і леоніту.

Співвідношення еквівалентів у каїніті —  $KCl : MgSO_4 : 3H_2O = 0,5 : 1 : 3$ , у кизериті —  $MgSO_4 : H_2O = 1 : 1$ . Залишок еквіваленту магнію становить

$\mathcal{E}_{Mg^{2+}} - (\mathcal{E}_{Mg^{2+}Po} + \mathcal{E}_{Mg^{2+}Le}) = 0,2097 - (0,0071 + 0,0136) = 0,1890$  екв.

Залишок води  $\mathcal{E}_{H_2O} = (\mathcal{E}_{H_2Opo} + \mathcal{E}_{H_2OLe}) = 0,4857 - (0,0142 + 0,0544) = 0,4171$  екв.

Нехай  $a$  — вміст еквіваленту  $MgSO_4$  у каїніті,  $b$  — вміст еквіваленту  $MgSO_4$  у кизериті. Тоді рівняння матеріальних балансів за  $MgSO_4$

$$a + b = 0,1890, \text{ за } H_2O \quad 3a + b = 0,4171.$$

Розв'язавши ці рівняння, знайдемо  $a = 0,1140$  екв.,  $b = 0,0750$  екв. Звідси визначимо кількість каїніту:  $MgSO_4$  —  $0,1140$  екв.,  $KCl$  —  $0,0570$  екв.,  $3H_2O$  —  $0,3420$  екв.  $0,1140 \cdot 249,00 = 28,39\%$ , де  $249,0$  — відносна молекулярна маса каїніту.

Кількість кізериту:  $MgSO_4$  —  $0,0750$  екв.,  $H_2O$  —  $0,0750$  екв.  $0,0750 \cdot 138,40 = 10,38\%$ , де  $138,40$  — відносна молекулярна маса кізериту.

Кількість сильвіну, екв:  $\sum_{y=} \sum K_2Cl_2 - \sum K_2Cl_2 (Ka) = 0,0798 - 0,0570 = 0,0228$ , звідси  $0,0228 \cdot 149,11 = 3,40\%$ , де  $149,11$  - еквівалентна маса  $K_2Cl_2$ .

Кількість галіту  $NaCl$  визначено в п. 2 і рівна  $34,95\%$ .

### Приклад II.

Хімічний склад руди, %  $K^+$ -10,0,  $Mg^{2+}$  -5,96,  $Ca^{2+}$  -0,85,  $Na^+$  — 8,89,  $Cl^-$  — 20,57,  $SO_4^{2-}$  — 28,56, нерозчинний залишок — 13,70,  $H_2O$  загальна — 11,47,  $H_2O$  гігроскопічна - 0,42.

Мінеральний склад руди (якісний) за даними імерсійного аналізу: галіт, каїніт, полігаліт, лангбейніт, кізерит, леоніт, шеніт, епсоміт, ангідрит, сильвін.

### Розрахунок.

1. Визначення грам-еквівалентів:

$$\sum_{K_2} = \frac{10,0}{78,20} = 0,1278; \quad \sum_{Mg^{2+}} = \frac{5,96}{24,32} = 0,2451;$$

$$\sum_{Ca^{2+}} = \frac{0,85}{40,08} = 0,0212; \quad \sum_{Cl^-} = \frac{20,57}{70,90} = 0,2901;$$

$$\sum_{SO_4^{2-}} = \frac{28,56}{96,07} = 0,2973; \quad \sum_{Na^{2+}} = \frac{8,89}{46,00} = 0,1931;$$

$$\sum_{H_2O} = \frac{11,47 - 0,42}{18,016} = 0,6139.$$

2. Визначення сольового складу:  $\sum CaSO_4 = \sum Ca^{2+} = 0,0212$  екв.

Залишок сульфат-іону:  $\sum SO_4^{2-} - \sum CaSO_4 = 0,2973 - 0,0212 = 0,2761$  екв.

Залишок сульфат-іону більший за вміст іону магнію, тому магнію сульфат розраховують за еквівалентом магнію:

$$\sum MgSO_4 = \sum Mg^{2+} = 0,2451 \text{ екв.}$$

$$\sum K_2SO_4 - (\sum CaSO_4 + \sum MgSO_4) = 0,2973 - (0,0212 + 0,2451) = 0,0310 \text{ екв.}$$

$$\sum K_2Cl_2 = \sum K_2^+ - \sum K_2SO_4 = 0,1278 - 0,0310 = 0,0968 \text{ екв.}$$

$$\sum Na_2Cl_2 = \sum Cl_2^- = 0,2901 - 0,0968 = 0,1933 \text{ екв.}$$

Сольовий склад руди, %:

$$CaSO_4 = 0,0212 \cdot 136,14 = 2,89;$$

$$MgSO_4 = 0,2451 \cdot 120,37 = 29,51;$$

$$K_2SO_4 = 0,0310 \cdot 174,27 = 5,40;$$

$$KCl = 0,0968 \cdot 149,11 = 14,43;$$

$$NaCl = 0,1933 \cdot 116,88 = 22,60.$$

3. Визначення мінерального складу. Імерсійним аналізом визначено вміст ангідриту в межах  $0,5$ — $0,7\%$ , у розрахунках приймаємо

Залишок  $K_2Cl_2$  :  $0,0968 - 0,0168 = 0,0800$  екв. З цієї кількості еквівалента  $K_2Cl_2$  розраховується кількість каїніту, екв.:  $MgSO_4 - 0,1600$ ,  $KCl - 0,0800$ ,  $3H_2O - 0,4800$ .

Кількість каїніту, %:  $0,1600 \cdot 249,00 = 39,80$ , де  $249,00$  — відносна молекулярна маса каїніту. Кількість шеніту, екв.:  $\mathcal{E}_{sch} = 1/402,75 = 0,0025$ ;  $H_2O = 0,0025 \cdot 6 = 0,0150$ . Кількість епсоміта, екв.:  $\mathcal{E}_{ep} = 0,86/246,48 = 0,0035$ ;  $H_2O = 0,0035 \cdot 7 = 0,245$ . Де  $402,75$ ;  $246,48$  — відносні молекулярні маси відповідно шеніту і епсоміту. Залишок еквівалента солей і води після розрахунку шеніту і епсоміту:  $K_2SO_4 = 0,0225 - 0,0025 = 0,0200$ ,

$MgSO_4 = 0,2366 - (0,1600 + 0,0025 + 0,0035) = 0,0706$

$H_2O = 0,5969 - (0,0150 + 0,245 + 0,4800) = 0,0774$ .

Кількість солей і води, яка залишилась розподіляється в трьох мінералах — лангбейніті, леоніті та кізериті. Для вирішення даного завдання складаються три рівняння з трьома невідомими.  $2a$  — еквіваленти  $MgSO_4$  і  $K_2SO_4$  в лангбейніті;  $b$  — еквівалент  $MgSO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $H_2O$  в леоніті;  $c$  — еквівалент  $MgSO_4$ ,  $H_2O$  у кізериті.

Балансові рівняння:

$MgSO_4 \quad 2a + b + c = 0,0706$

$K_2SO_4 \quad a + b = 0,0200$

$H_2O \quad 4b + c = 0,0774$ .

Розв'язавши ці рівняння, знаходимо  $a = 0,0106$  екв.,  $b = 0,0094$  екв.,  $c = 0,0400$  екв. Тоді вміст (%) лангбейніту становить  $0,0106 \cdot 415,05 = 4,41$ ; леоніту —  $0,0094 \cdot 366,72 = 3,46$ ; кізериту —  $0,0400 \cdot 138,40 = 5,55$ .

Де  $415,03$ ;  $366,72$ ;  $138,40$  — відносні молекулярні маси відповідно лангбейніту, леоніту і кізериту. Кількість (%) галіту при  $\mathcal{E}Na^+ = 0,1931$  :  $0,1931 \cdot 116,92 = 22,58$ , де  $116,92$  - еквівалентна маса натрію хлориду ( $Na_2Cl_2$ ).

### Приклад III.

Визначення мінерального складу продуктів перероблення руд. При переробці руд готова продукція піддається висушуванню, а проміжні продукти або розчиняються (штучний каїніт, штучний карналіт, флотоконцентрат), або скидаються в хвостосховище (хвости флотації, глинисто-сольовий шлам).

При визначенні істинного сольового і мінерало-технологічного складу твердого продукту слід включити в розрахунки сіль і воду, що містяться у вологому продукті. Для вирішення даного завдання необхідно знати хімічний склад вологого продукту та просочуючої рідкої фази, у вологому продукті визначається загальна та гігроскопічна волога. Вміст гігроскопічної води дорівнює кількості води рідкої фази у вологому продукті.

Знайдемо відношення  $\omega_{\text{в}}^{\Gamma} / \omega_{\text{р}}^{\circ} = f$  — концентрація  $H_2O$  гігроскопічної у вологому продукті, %; —  $\omega_{\text{р}}^{\circ}$  концентрація загальної  $H_2O$  в рідкій фазі, %.

З допомогою коефіцієнта  $f$  розраховується кількість кожного компонента в 100 г вологого продукту, що знаходиться в ньому за рахунок рідкої фази. Наприклад, кількість калію  $G_p^K = C_p^K$ , де  $C_p^K$  — концентрація калію в рідкій фазі, %. Аналогічно знаходимо кількість усіх компонентів. Кількість кожного компонента, що міститься в твердій частині вологого продукту, визначається як різниця кількості цього компонента у вологому продукті і в рідкій фазі на 100 г вологого продукту. Наприклад, кількість калію

$$G_T^K = G_B^K - G_p^K = C_B^K - C_p^K f$$

де  $C_B^K$  — концентрація калію у вологому продукті, %.

Кількість води у твердій частині продукту знаходимо за формулою:

$$G_T^{\omega} = \omega_B^{\omega} - \omega_p^{\omega}$$

Кількість твердого матеріалу в продукті дорівнює сумі знайдених значень або може бути визначена з наступного виразу:

$$\sum_T = 100(1-f)$$

Визначаємо склад випробуваної твердої фази, %:

$$C_m^K = \frac{G_m^K \cdot 100}{100(1-f)} = \frac{G_m^K}{1-f}$$

Аналогічно знаходимо концентрацію всіх компонентів. Після того, як знайдений склад твердої фази, %, завдання вирішується аналогічно до прикладів I і II. При цьому використовують результати імерсійного аналізу.

#### 4. Хлоридний тип розсолу.

Схема розрахунків сольового складу.

$$K_{III} = \frac{MgCl_2}{CaCl_2} = n, \text{ де } 0 < n < \infty$$

Ознаки:

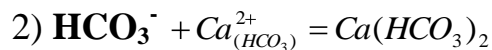
$$K_1 = \frac{\vartheta_{CO_3^{2-}} + \vartheta_{HCO_3^-}}{\vartheta_{Ca^{2+}} + \vartheta_{Mg^{2+}}} < 1; \quad K_2 = \frac{\vartheta_{CO_3^{2-}} + \vartheta_{HCO_3^-} + \vartheta_{SO_4^{2-}}}{\vartheta_{Ca^{2+}} + \vartheta_{Mg^{2+}}} < 1; \quad \text{і} \quad K_3 = \frac{\vartheta_{SO_4^{2-}}}{\vartheta_{Ca^{2+}}} < 1.$$

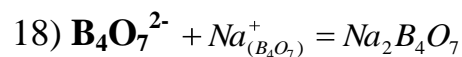
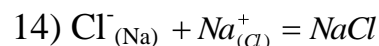
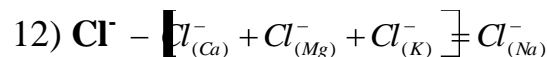
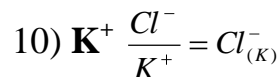
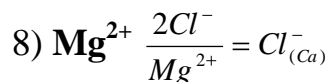
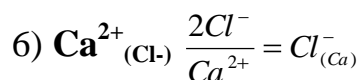
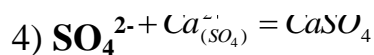
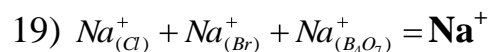
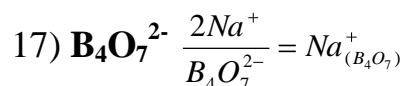
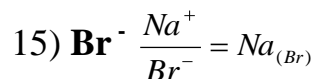
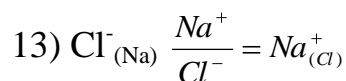
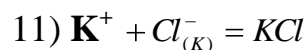
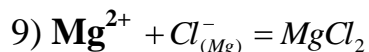
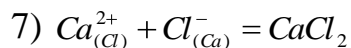
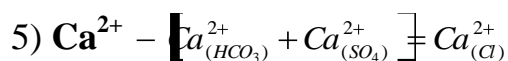
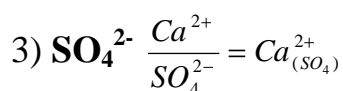
Сольовий склад:

$Ca(HCO_3)_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NaBr$ ,  $Na_2B_4O_7$ .

Порядок зв'язування іонів у солі (ваг. %):

$$1) \quad HCO_3^- \cdot \frac{Ca^{2+}}{2HCO_3^-} = Ca_{(HCO_3)}$$





## Література

1. Широков Ю.Г. Теоретические основы технологии неорганических веществ: Учебное пособие для высших учебных заведений. - Иваново, 1999. – 330 с.
2. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.
3. Переработка природных солей и рассолов. Справочник. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1985.
4. О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов. Технология калийных удобрений. - Л.: Химия, 1987– 248 с..
5. Широков Ю.Г. Теоретические основы технологии неорганических веществ: Учебное пособие для высших учебных заведений. - Иваново, 1999. – 330 с.
6. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.