

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. Загальна характеристика методів хімічного аналізу сольових систем.
2. Перерахунки з іонної форми в сольовий та мінеральний склад.
3. Схема розрахунку 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. *Перший* — розрахунковий, при якому беруть дані хімічного аналізу та за допомогою коефіцієнтів 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.: CaSO_4 — 810,1; MgSO_4 — 850,7; K_2SO_4 - 577,7; MgCl_2 — 741,0; KCl — 193,0; NaCl — 217,2; Na_2SO_4 — 599,6.

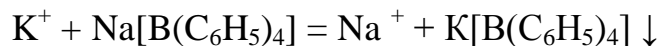
2. Характеристика методів хімічного аналізу сольових систем

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/дм³).

При визначенні вмісту калію тетрафенілборатним методом реактивом служить легкорозчинний 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 K^+ не заважає присутність у досліджуваному розчині Li^+ , 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 см³ 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 см³ розчину реактиву тетрафенілборату натрію до 100 см³ 1 % ацетатної кислоти.

Хід визначення.

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

Взяту наважку розбавляють водою до об'єму 40-50 см³, 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 см³ 3,4 % водного розчину натрію тетрафенілборату. Осад 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 см³ і відсмоктують кожен раз осад до сухого. В кінці осад промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, порціями по 2 см³. Загальний об'єм промивних вод повинен бути до 30 см³. Осад висушують в сушильній шафі за температури 120 °С до постійної маси.

Вміст K^+ в мас. % (X_{K^+}) 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^+ ;

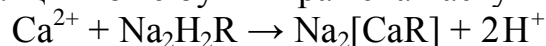
V_k - об'єм мірної колби, см³,

V_n - об'єм піпетки, см³;

p - наважка, г.

Методика визначення іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} (об'ємним комплексометричним методом) *Визначення іонів Ca^{2+}*

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 ($pH \approx 10$) з іоном Ca^{2+} малодисоційовану розчинну сполуку малинового кольору.

Під час титрування ця сполука поступово руйнується, так як трилон Б зв'язує Ca^{2+} 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 (Fe^{2+} , Zn^{2+} , 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 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 дм³.

Приготування еталонного розчину для встановлення титру розчину трилону Б за кальцієм. Наважку 2,496 г карбонату кальцію (CaCO₃) розчиняють в хлоридній кислоті (1:1) і доводять об'єм дистильованою водою до 1 см³; 1 см³ 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 хромоген темносиній) 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 витрачалось не більше 20 см³ 0,05 Н розчину трилону Б. Наважку переносять в конічну колбу, розбавляють водою до об'єму 100 см³, вливають туди 2-3 см³ 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 Ca²⁺ в мас.% (X_{Ca²⁺}) розраховують за формулою:

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

Де V- об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування, см³;

T_{Ca²⁺} - титр розчину трилону Б виражений в Ca²⁺, г/см³;

V_K - об'єм мірної колби, см³;

V_n - об'єм піпетки, см³;

p - наважка в г.

Визначення вмісту іону Mg²⁺

Магній є одним із найбільш поширених компонентів природних соляних вод і розсолів. Прикладом високого вмісту іону Mg²⁺ служать міжкристалльні розчини багатьох соляних озер.

Поряд з Mg²⁺ зазвичай присутній в тій чи іншій кількості його хімічний аналог Ca²⁺. Тому всі хімічні методи визначення вмісту Mg²⁺ побудовані таким чином, щоб виключити або усунути вплив заважаючого іону Ca²⁺.

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 дм³ води або 1,6573 г MgO в 20 см³ соляної кислоти (1:1). Загальний об'єм розчину доводять дистильованою водою до 1 дм³. В 1 дм³ такого розчину міститься 1 мг Mg^{2+} .

Приготування аміачного буферного розчину: 67 г хлориду амонію (хч.) розчиняють у воді, приливають 570 см³ амоніаку і доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 дм³.

Приготування індикатора: 0,5 г хромоген чорного розчиняють в 10 см³ аміачного буферного розчину і об'єм розчину доводять спиртом до 100 см³.

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 см³ аміачного буферного розчину для створення рН 10-12 і доводять загальний об'єм до 100 см³ 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+}), см³;

V^1 - об'єм розчину трилону Б витрачений на титрування Ca^{2+} , см³;

$T_{Mg^{2+}}$ - титр розчину трилону Б виражений в Mg^{2+} , г/см³;

V_k — об'єм мірної колби, см³;

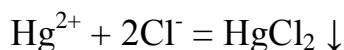
V_n - об'єм піпетки, см³;

p - наважка розчину, г.

Методика визначення вмісту іону 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 см^3 дистильованою водою. Додаємо 10-15 крапель індикатора дифенілкарбазону і $2-3 \text{ см}^3$ розчину 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 Cl^-)

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

$$X_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{V \times T_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{к}} \times 100}{V_{\text{п}} \times \rho}$$

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

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

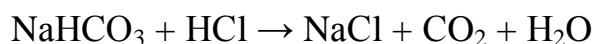
$V_{\text{к}}$ — об'єм мірної колби, см^3

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

ρ - наважка розчину, г.

Методика визначення концентрації HCO_3^-

Метод ґрунтується на нейтралізації іонів 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 HCO_3^- в пробі розраховують за формулою:

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

De N - нормальність кислоти (0,1);

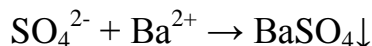
Э - еквівалентна маса HCO_3^- , дорівнює 61,019;

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

V^1 - об'єм проби, мл.

Методика визначення вмісту іону 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 см^3 аналізованого розчину містилось не більше 30 мг 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 см^3 прибавляють 2 см^3 хлоридної кислоти 1:1, декілька крапель метилового оранжевого і нагрівають до кипіння, одночасно в другу склянку поміщають 10 % розчин BaCl_2 в кількості, розрахованій на невеликий його надлишок і теж нагрівають до кипіння. Гарячий розчин BaCl_2 (10 мл) вливають по краплях в гарячий аналізований розчин, добре перемішують скляною 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 $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$. Прожарений осад поміщають в ексікатор, охолоджують до температури навколишнього середовища і зважують на аналітичних вагах.

Вміст іону SO_4^{2-} в мас. % розраховують за формулою:

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

де m - маса осаду BaSO_4 , г;

0,4115 - коефіцієнт перерахунку з BaSO_4 на SO_4^{2-}

V_K - об'єм мірної колби, см^3 ;

V_n - об'єм піпетки, см^3 ;

p - наважка розчину, г.

3. Розрахунки в сольових системах.

При кристалізації солей із природних розсолів і вод морського типу першим осідає кальцію сульфат у вигляді гіпсу і ангідриту, 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: $MgSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 .

Однак експериментальними даними при випаренні розчинів і вод морського типу, а також дослідженням природних покладів солей встановлена наступна послідовність кристалізації солей: $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_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 ($\mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - \mathcal{E}_{Ca^{2+}}) < \mathcal{E}_{Mg^{2+}}$;
- Залишок більшої кількості еквівалентного сульфат-іона, а ніж вміст магнію, але менше, ніж потрібно для зв'язування всього іона калію в сульфатну форму $\mathcal{E}_{Mg^{2+}} < (\mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - \mathcal{E}_{Ca^{2+}}) < \mathcal{E}_{Mg^{2+}} + \mathcal{E}_{K^{2+}}$;
- Більша кількість еквівалентного сульфат-іона, ніж сумарний вміст іонів магнію і калію, які знаходяться в матеріалі $(\mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - \mathcal{E}_{Ca^{2+}}) > (\mathcal{E}_{Mg^{2+}} + \mathcal{E}_{K^{2+}})$.

Щоб визначити в кожному окремому випадку, яким варіантом перерахунку слід скористатися, необхідно виразити вміст Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K_2^+ в грам-еквівалентній формі і провести необхідні зіставлення.

Варіант I:

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

$$\mathcal{E}_{CaSO_4} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{MgSO_4} = \mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - \mathcal{E}_{CaSO_4}; \quad \mathcal{E}_{MgCl_2} = \mathcal{E}_{Mg^{2+}} - \mathcal{E}_{MgSO_4}; \quad \mathcal{E}_{K_2Cl_2} = \mathcal{E}_{K^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{Na_2Cl_2} = \mathcal{E}_{Na^{2+}}$$

Сольовий склад матеріалу: $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, KCl , $NaCl$. За сольовим складом можна припустити, що склад мінералів буде наступний: ангідрит, кизерит, каїніт, карналіт, бішофіт, сильвін, галіт.

Варіант II:

$$\mathcal{E}_{CaSO_4} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{K_2SO_4} = \mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - (\mathcal{E}_{CaSO_4} + \mathcal{E}_{MgSO_4}); \quad \mathcal{E}_{K_2Cl_2} = \mathcal{E}_{K^{2+}} - \mathcal{E}_{K_2SO_4}; \quad \mathcal{E}_{Na_2Cl_2} = \mathcal{E}_{Na^{2+}}$$

Розрахований за цим варіантом сольовий склад— $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4 , KCl , $NaCl$ — характерний для полімінеральних руд. Розрахунок мінерального складу без іммерсійного аналізу викликає значні труднощі.

Варіант III:

$$\mathcal{E}_{CaSO_4} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{MgSO_4} = \mathcal{E}_{Mg^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{K_2SO_4} = \mathcal{E}_{K^{2+}}; \quad \mathcal{E}_{Na_2SO_4} = \mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - (\mathcal{E}_{CaSO_4} + \mathcal{E}_{MgSO_4} + \mathcal{E}_{K_2SO_4});$$

$$\mathcal{E}_{Na_2Cl_2} = \mathcal{E}_{Na_2^+} - \mathcal{E}_{Na_2SO_4}$$

Сольовий склад за цим варіантом — $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaCl$ — 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, %: K^+ - 7,86, Mg^{2+} — 5,10, Ca^{2+} — 0,71, Na^+ — 13,75, Cl — 26,86, SO_4^{2-} — 28,83, Н. О. -12,06, H_2O загальна — 9,83, H_2O гігроскопічна — 1,08. Мінеральний склад руди за результатами імерсійного аналізу наступний: галіт, кизерит, каїніт, полігаліт, сильвін, леоніт, ангідрит.

Розрахунок.

1. Визначення грам-еквівалентів:

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

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

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

$$\mathcal{E}_{H_2O} = \frac{9,83 - 1,08}{18,016} = 0,4857 ;$$

$$\mathcal{E}_{Cl_2} = \frac{26,86}{70,91} = 0,3787 ;$$

$$\mathcal{E}_{SO_4^{2-}} = \frac{23,83}{96,07} = 0,2481 ;$$

$$\mathcal{E}_{Na_2^+} = \frac{13,75}{46,00} = 0,2990$$

2. Визначення сольового складу $\mathcal{E}_{CaSO_4} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}} = 0,0117$ екв.

Залишок сульфат-іона: $\mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - \mathcal{E}_{CaSO_4} = 0,2481 - 0,0117 = 0,2304$ 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 $\mathcal{E}_{SO_4^{2-}} - (\mathcal{E}_{CaSO_4} + \mathcal{E}_{MgSO_4}) = 0,2481 - (0,0117 + 0,2097) = 0,0207$ 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:

$$\text{CaSO}_4 — 0,0177 \cdot 136,15 = 2,41;$$

$$\text{MgSO}_4 — 0,2097 \cdot 120,39 = 25,25;$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 — 0,0207 \cdot 174,27 = 3,60;$$

$$\text{KCl} — 0,0798 \cdot 149,11 = 11,90;$$

$$\text{NaCl} — 0,2990 \cdot 116,91 = 34,95.$$

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 $\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = 0,2 \cdot 0,0177 = 0,0035$ 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.: $\text{K}_2\text{SO}_4 — 0,0071$, $\text{MgSO}_4 — 0,0071$, $2\text{CaSO}_4 — 0,0142$, $2\text{H}_2\text{O} — 0,0142$. 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 $\text{K}_2\text{SO}_4 — 0,0207 — 0,0071 = 0,0136$ 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.: $\text{K}_2\text{SO}_4 — 0,0136$, $\text{MgSO}_4 — 0,0136$, $4\text{H}_2\text{O} — 0,0544$ (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 — $\text{KCl} : \text{MgSO}_4 : 3\text{H}_2\text{O} = 0,5 : 1 : 3$, у кизериті — $\text{MgSO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. Залишок еквіваленту магнію становить

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

Залишок води $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} = (\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O} \text{Po}} + \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O} \text{Le}}) = 0,4857 - (0,0142 + 0,0544) = 0,4171$ екв.

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

$$a + b = 0,1890, \text{ за } \text{H}_2\text{O } 3a + b = 0,4171.$$

Розв'язавши ці рівняння, знайдемо $a = 0,1140$ екв., $b = 0,0750$ екв. Звідси визначимо кількість каїніту: $\text{MgSO}_4 — 0,1140$ екв., $\text{KCl} — 0,0570$ екв., $3\text{H}_2\text{O} — 0,3420$ екв. $0,1140 \cdot 249,00 = 28,39\%$, де 249,0 — відносна молекулярна маса каїніту.

Кількість кизериту: $\text{MgSO}_4 — 0,0750$ екв., $\text{H}_2\text{O} — 0,0750$ екв. $0,0750 \cdot 138,40 = 10,38\%$, де 138,40 — відносна молекулярна маса кизериту.

Кількість сильвіну, екв : $\Sigma_{sy} = \Sigma K_2Cl_2 - \Sigma K_2Cl_2 (Ka) = 0,0798 - 0,0570 = 0,0228$, 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.: $\Sigma_{Sch} = 1/402,75 = 0,0025$;

$H_2O = 0,0025 \cdot 6 = 0,0150$. Кількість епсоміта, екв.: $\Sigma_{Ep} = 0,86/246,48 = 0,0035$; $H_2O = 0,0035 \cdot 7 = 0,245$. Де 402,75; 246,48 — відносні молекулярні

маси відповідно шеніту і епсоміту. Залишок еквівалента солей і води після розрахунку шеніту і епсоміту: $K_2SO_4 = 0,0225 - 0,0025 = 0,0200$,
 $MgSO_4 = 0,2366 - (0,1600 + 0,0025 + 0,0035) = 0,0706$
 $H_2O = 0,5969 - (0,0150 + 0,0245 + 0,4800) = 0,0774$.

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 $\Sigma Na^+ = 0,1931$: $0,1931 \cdot 116,92 = 22,58$, 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 $\omega^{\Gamma}_B / \omega^{\circ}_p = f$ — концентрація H_2O гігроскопічної у вологому продукті, %; — ω°_p 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 $G^K_T = C^K_p$, де C^K_p — 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

$$G^K_T = G^K_B - G^K_p = C^K_B - C^K_p f$$

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

Кількість води у твердій частині продукту знаходимо за формулою:

$$G_T^0 = \omega_B^0 - \omega_B^I$$

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

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

Визначаємо склад випробуваної твердої фази, %:

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

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.

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) $HCO_3^- \cdot \frac{Ca^{2+}}{2HCO_3^-} = Ca_{(HCO_3)}$
- 2) $HCO_3^- + Ca_{(HCO_3)}^{2+} = Ca(HCO_3)_2$
- 3) $SO_4^{2-} \cdot \frac{Ca^{2+}}{SO_4^{2-}} = Ca_{(SO_4)}$
- 4) $SO_4^{2-} + Ca_{(SO_4)}^{2+} = CaSO_4$
- 5) $Ca^{2+} - [Ca_{(HCO_3)}^{2+} + Ca_{(SO_4)}^{2+}] = Ca_{(Cl)}^{2+}$
- 6) $Ca_{(Cl)}^{2+} \cdot \frac{2Cl^-}{Ca^{2+}} = Cl_{(Ca)}^-$
- 7) $Ca_{(Cl)}^{2+} + Cl_{(Ca)}^- = CaCl_2$
- 8) $Mg^{2+} \cdot \frac{2Cl^-}{Mg^{2+}} = Cl_{(Mg)}^-$
- 9) $Mg^{2+} + Cl_{(Mg)}^- = MgCl_2$
- 10) $K^+ \cdot \frac{Cl^-}{K^+} = Cl_{(K)}^-$
- 11) $K^+ + Cl_{(K)}^- = KCl$
- 12) $Cl^- - [Cl_{(Ca)}^- + Cl_{(Mg)}^- + Cl_{(K)}^-] = Cl_{(Na)}^-$
- 13) $Cl_{(Na)}^- \cdot \frac{Na^+}{Cl^-} = Na_{(Cl)}^+$
- 14) $Cl_{(Na)}^- + Na_{(Cl)}^+ = NaCl$
- 15) $Br^- \cdot \frac{Na^+}{Br^-} = Na_{(Br)}^+$
- 16) $Br^- + Na_{(Br)}^+ = NaBr$
- 17) $B_4O_7^{2-} \cdot \frac{2Na^+}{B_4O_7^{2-}} = Na_{(B_4O_7)}^+$
- 18) $B_4O_7^{2-} + Na_{(B_4O_7)}^+ = Na_2B_4O_7$
- 19) $Na_{(Cl)}^+ + Na_{(Br)}^+ + Na_{(B_4O_7)}^+ = Na^+$

Література

1. Костів І.Ю. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з гідратацією лангбейніту і конверсією хлоридних калійних мінералів із мірабілітом у шеніт / І.Ю. Костів, М.І. Артус // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5. – С. 17-25.
2. Хацевич О.М., Костів І.Ю., Хабер М.В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки // Хімічна промисловість України. – 2005. – № – 4. – С. 3-7.
3. Хацевич О.М., Костів І.Ю. Дослідження процесу конверсії лангбейніту і кізериту з хлоридмагнієвим розчином // Вісник національного університету «Львівська політехніка». “Хімія, технологія речовин та її застосування”. – 2005. – № 536. – С. 155-160.
4. Хацевич О.М., Артус М.І., Костів І.Ю. Технологія безхлоридного калійного добрива конверсією мірабіліту з калію хлоридом у хлоридмагнієвому розчині // Хімічна промисловість України. – 2015. – № – 3. – С. 37-41.
5. Мальований М.С. Метод виморожування. Застосування для виділення сульфату натрію із розсолів Стебниківського ДГХП «Полімінерал»/ М.С. Мальований, Ю.Й. Ятчишин, С.Б. Мараховська // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 6. – С. 11-14.
6. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с. ISBN 966-553-466-1.
7. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. — 280 с. ISBN 978-966-598-629-4.
8. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.
9. Переработка природных солей и рассолов. Справочник. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1985.
10. О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов. Технология калийных удобрений. - Л.: Химия, 1987– 248 с..
11. Широков Ю.Г. Теоретические основы технологии неорганических веществ: Учебное пособие для высших учебных заведений. - Иваново, 1999. – 330 с.
12. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.