

- A. *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 51 – 66. 3. Семеншин Д.І., Борова О.Я., Шазбек З.А., Ковальський Я.П. Про гексаціаноферати (II) 4-аміноантипіринію та амідопіринію // *Вісн. Львів. політехн. ін-ту.* – 1992. – № 260. – С. 8–10. 4. Семеншин Д.І., Борова О.Я., Смірнова О.Я. Дослідження гексаціаноферату (II) анальгінію // *Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 1994. – № 276. – С. 53–55. 5. Борова О.Я., Черватюк О.А., Кочубей В.В. Дослідження гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II) // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2003. – № 488. – С. 42–45. 6. Семеншин Д.І., Кочубей В.В., Борова О.Я., Возняк З.Р. Кинетические параметры термической деструкции 1,4-фенилендиамин гексаціаноферрата (II) // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 3. – С. 209–212. 7. Семеншин Д.І. // *Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 1997. – № 316. – С. 56–59.

УДК 543.4+641.2

Ю.Й. Ятчишин, М.В. Чекайло*, І.П. Полюжин**
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища,
*кафедра хімічної технології силікатів,
**кафедра аналітичної хімії

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МЕТОДУ АНАЛІЗУ ДЛЯ ПРОДУКТІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМ

© Ятчишин Ю.Й., Чекайло М.В., Полюжин І.П., 2005

Проведено обґрунтування вибору методу аналізу для продуктів кристалізації з багатоконпонентних водно-сольових систем. Склад рудникових вод Стебницького калійного родовища був досліджений методами потенціометрії з іонселективними електродами, гравиметрії, турбідиметрії, фотометрії полум'я. Показано, що метод рентгенівської порошкової дифрактографії є найбільш інформативним для характеристики продуктів кристалізації з рудникових вод.

The argumentation is provided for selection of analytical method for crystallization products from multiple-components water-salts systems. The composition of mine water from Stebnik potassium deposit is investigated by means of potentiometric analysis with ion-selective electrodes, gravimetry, turbidimetric analysis and flame emission spectroscopy. It has been shown that X-ray diffraction method for powder samples is most informative for characteristic of crystallization products from the mine waters.

У розділі 5 Інформаційного бюлетеня Державного управління екології та природних ресурсів у Львівській області [1] до еколого-небезпечних об'єктів Львівської області віднесено Стебницьке ДГХП “Полімінерал”.

Кількість відходів виробництва калійних солей на Стебницькому державному гірничо-хімічному підприємстві “Полімінерал” становить 25478 тис. тонн (з них – 4162 тис. тонн – рідка фаза). Рідка та тверда фракція розсолів є значною екологічною небезпекою для всього Дрогобицького регіону. Сьогодні обсяги їх нагромадження становлять 13 млн. куб. м, їх утилізація не проводиться. Одним з першочергових заходів, спрямованих на зменшення негативного впливу на довкілля зі сторони Стебницького ДГХП “Полімінерал”, згідно з [1] є утилізація шахтних розсолів.

Постановка проблеми. Утилізація рудникових вод Стебницького калійного родовища є актуальною проблемою у зв'язку з великими їх об'ємами, високим солевмістом та, як наслідок, потенційною загрозою довкіллю в районі розташування курортополісу Трускавець. Відомо [2], що

до складу рудникових вод Стебницького калійного родовища входять в основному хлориди та сульфати натрію, калію та магнію. Однак склад цих вод може змінюватися, оскільки вони є відкритою системою техногенного походження. Крім того, під час вилучення цінних солевих компонентів методом кристалізації виникає питання дослідження складу продуктів кристалізації.

Аналіз останніх досліджень та публікацій показує, що нагромаджено певний обсяг інформації про фазові рівноваги у водно-солевих системах, які містять хлориди та сульфати натрію, калію та магнію, зокрема, це роботи Солієва [3–5]. Запропоновано уточнені математичні моделі для рівноваги розчин–терда фаза [6] та процесів ізотермічного випарювання і кристалізації в багатокомпонентних водно-солевих системах [7]. Розроблені математичні моделі потребують експериментального підтвердження і в разі необхідності уточнення для їх ефективного застосування до вирішення вказаних екологічних проблем. Для експериментальної перевірки цих математичних моделей необхідно налагодити методики аналізу хімічного складу рудникових вод та провести обґрунтований вибір найбільш інформативного методу дослідження хімічного складу для солевих продуктів кристалізації.

Мета роботи полягала у дослідженні хімічного складу рудникових вод Стебницького калійного родовища різними фізико-хімічними методами, а також на основі порівняння результатів аналізів різними методами, у виборі найпридатнішого методу аналізу для подальшого експериментального встановлення характеристик параметричної чутливості розроблених математичних моделей для рівноваги розчин–терда фаза процесів ізотермічного випарювання і кристалізації у багатокомпонентних водно-солевих системах.

Експеримент. Об'єктом аналізу була проба розсолу з рудника-1 Стебницького калійного родовища відібрана 09 квітня 2004 року.

Визначено сухий залишок (табл. 1), який становив 29.4 % або 364 г/л під час упарювання точної наважки проби об'ємом 10 мл та нагрівання мінерального залишку до температури 220 °С.

Таблиця 1

Результати визначення сухого залишку проби розсолу з рудника-1 Стебницького калійного родовища відібраної 09 квітня 2004 року під час упарювання точної наважки проби об'ємом 10 мл та нагрівання мінерального залишку до температури 220 °С

Дослід	Маса 10 мл проби розсолу, [г]	Маса сухого залишку, [г]	Мінералізація (сухий залишок)	
			мас. %	г/л
1	12.3830	3.6371	29.37	363.7
2	12.4312	3.6578	29.42	365.8

Проведено ареометричне вимірювання густини, яка для даної проби становила – 1.237 г/мл за температури 22.5 °С.

Здійснено потенціометричне вимірювання величину водневого показника – рН 7.58-7.60 за допомогою іоніміра ЭВ-74, обладнаного скляним індикаторним електродом марки ЭСЛ-63-07 та хлор-срібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1МЗ, який був заповнений 3 М розчином хлориду калію.

Вміст натрію та калію визначали методом емісійної-атомної спектроскопії з атомізацією у полум'ї метан-повітря, використовуючи полум'яний фотометр марки ФПЛ-1 з відповідними інтерференційними світлофільтрами для виділення випромінювання з аналітичними довжинами хвиль – (589±5) нм для натрію та (768±5) нм для калію [8, с. 23]. Перед аналізом пробу розсолу розбавляли в 10000 разів під час вимірювання натрію та в 1000 разів для калію, щоб підсилений електричний сигнал від фотоелемента знаходився в межах 100 мкА для використовуваного абсолютного калібрування у діапазоні концентрацій іонів натрію та калію 3–15 мг/л. Можливий вплив

випромінювання від натрію під час визначення калію перевіряли, розпилюючи в полум'я стандартний розчин NaCl з концентрацією 12 мг Na/л, що була близькою до вмісту іонів Na⁺ в пробі.

Кальцій і магній визначали комплексометрично [9] за стандартною методикою (ГОСТ 4151–72), титруючи дві окремі проби розсолу об'ємом 5 мл 0.0463 М трилоном Б в присутності як індикатора еріохромового чорного Т при рН 9.2 амонійної буферної суміші (сума кальцію та магнію) та мурексиду при визначенні кальцію, осадивши магній 20 %-м розчином NaOH (10 мл).

Як компоненти аніонного складу були визначені хлорид, сульфат та гідрокарбонат.

Методом прямої потенціометрії (рис. 1) визначено вміст хлоридів для калібрувального діапазону величини рCl 1–3 за допомогою іономіром И-160М, обладнаного іонселективним індикаторним електродом марки ЭЛИС-131Cl та хлор-срібним електродом порівняння марки ЭСр-10103 (виробництва НВО “Измерительная техника ИТ”, м. Москва, Росія) згідно з ГОСТ 222–61 та ТУ 4215–020–35918409–98, який був заповнений 3 М розчином хлориду калію з проміжним електролітичним контактом на основі KNO₃. Перед аналізом на вміст хлорид аніонів пробу розсолу розбавляли в 100 разів.

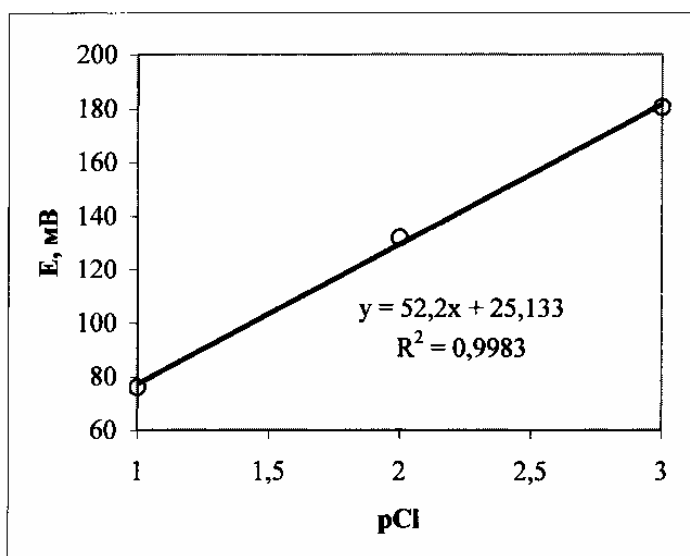


Рис. 1. Калібрувальний графік для визначення вмісту хлоридів методом прямої потенціометрії за допомогою іонселективного електрода ЭЛИС-131Cl

Аніони SO₄²⁻ визначали турбідиметрично [10] та гравіметрично [11, с. 165] за реакцією сульфат іонів з хлоридом барію. Турбідиметрично сульфати визначали за допомогою фотоелектроколориметра ФЭК-56М при двох світлофільтрах фіолетовим СФ-3 (400±5) нм та синім СФ-4 (440±5) нм, одержавши калібрувальні залежності (рис. 2) на основі стандартних розчинів K₂SO₄ з концентрацією SO₄²⁻ в діапазоні 5–25 мг/л. Перед визначенням вмісту SO₄²⁻ у досліджуваному розсолі його пробу розбавляли у 2000 разів дистильованою водою і для турбідиметрії брали 50 мл одержаного розчину.

Гідрокарбонати визначали кислотно-основним потенціометричним титруванням, використовуючи іономір ЭВ-74, обладнаний скляним індикаторним електродом марки ЭСЛ-63-07 та хлор-срібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1МЗ, який був заповнений 3 М розчином хлориду калію. Аліквоту проби розсолу об'ємом 20 мл титрували розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0.01754 М, реєструючи рН розчину залежно від об'єму доданого титранту (рис. 3).

Дифрактограми [12] від полікристалічних взірців одержували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK α – випромінювання) з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Метод зйомки – кроковий (крок 0,05° 2θ, 10 < 2θ < 70) час нагромадження імпульсів 5 с. Типову дифрактограму для зразка, одержаного висушуванням до 220 °С, наведено на рис. 4. Обробку порошкових дифрактограм проводили комплексом комп'ютерних програм WinPLOTR, FULL Prof.

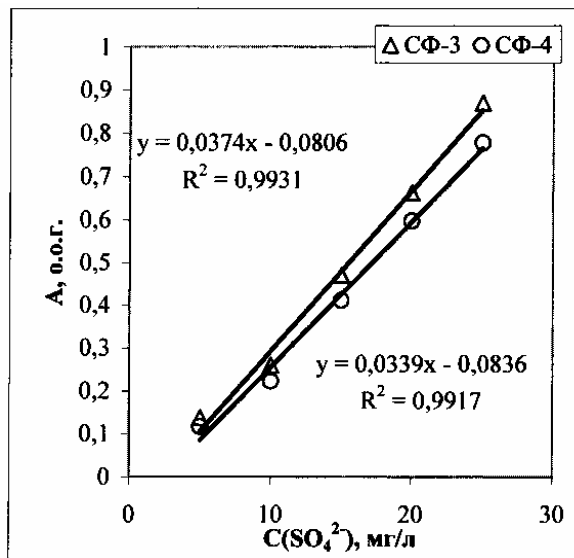


Рис. 2. Калібрувальні залежності для турбідиметричного визначення сульфат аніонів за допомогою фотоелектроколориметра ФЖ-56М при світлофільтрах:
1 – СФ-3 (400+5 нм); 2 – СФ-4 (440+5 нм)

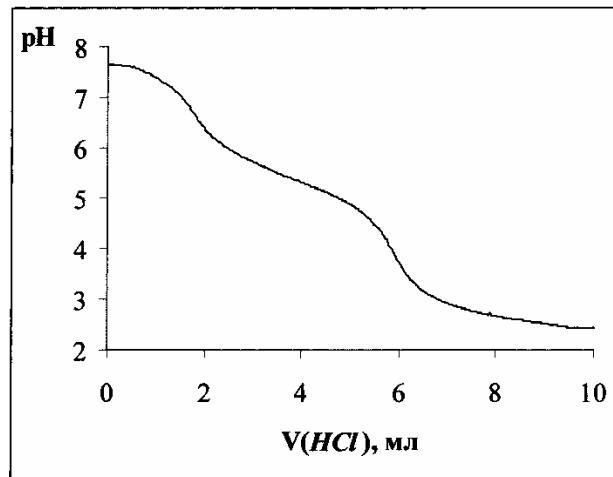


Рис. 3. Крива потенціометричного титрування аліквоти проби розсолу об'ємом 20 мл розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0.01754 М

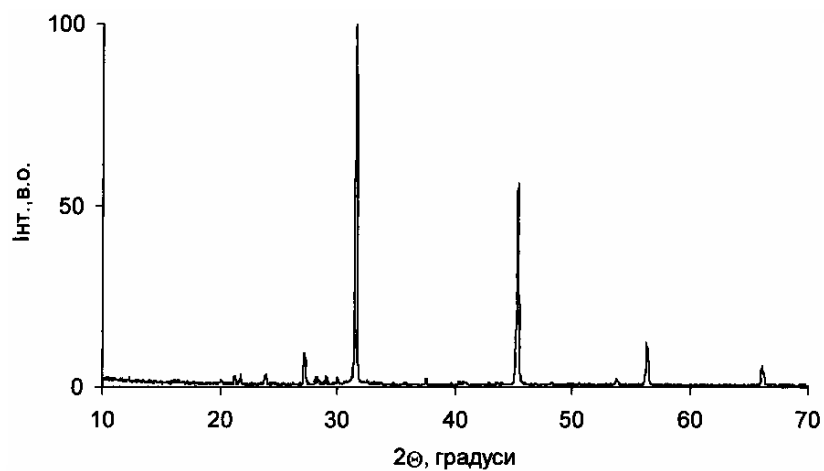


Рис. 4. Дифрактограма зразка мінерального залишку рудникових вод, одержаного висушуванням до 220 °С

Результати та обговорення. Хімічний іонний склад рудникових вод Стебницького калійного родовища наведено в табл. 2 порівняно з попередньо одержаними даними при дослідженні в Гірхімпромі [2]. Як видно з табл. 2, результати, одержані різними методами, в різний час і для різних проб рудникових вод, задовільно узгоджуються. Підсумкова мінералізація за аналізом становить близько 350 г/л, а мінералізація – за аналізом – 364 г/л, тоді різниця становитиме близько 15 г/л, а відносний вклад різниці – $15/365 \cdot 100 \% = 6 \%$, що може характеризувати сумарну відносну похибку аналізу.

Таблиця 2

**Результати дослідження хімічного складу рудникових вод
Стебницького калійного родовища різними фізико-хімічними методами**

Показник	Одержані дані		Дані ГРХІМПРОМУ	
		Метод		Метод
Густина, г/см ³	1,237	ареометрично	1,227	ареометрично
Сухий залишок, %	29,4	гравіметрично	34,03	гравіметрично
Na ⁺ , г/дм ³	112,6	полум'яна ЕАС	102,9	полум'яна ЕАС
K ⁺ , г/дм ³	14,2	полум'яна ЕАС	27,6	полум'яна ЕАС
Mg ²⁺ , г/дм ³	6,57	комплексометрія	19,3	комплексометрія
Ca ²⁺ , г/дм ³	0,11	комплексометрія	0,24	комплексометрія
Cl, г/дм ³	179,0	потенціометрично	189,9	аргентометрично
SO ₄ ²⁻ , г/дм ³	38,1 41,3	гравіметрія турбідиметрія	65,4	гравіметрія
HCO ₃ ⁻ , г/дм ³ CO ₃ , г/дм ³	0,32 0,15	потенціометричне титрування	15,7	індикаторне титрування

При інтерпретації рентгенівських дифрактограм якісний аналіз проводили порівнянням одержаної експериментальної рентгенограми з еталонними рентгенограмами з картотеки порошкових дифракційних даних JCPDS. Беручи до уваги результати досліджень елементного складу мінерального залишку, ідентифікація показала наявність переважно сполуки NaCl і невеликої кількості пікромериту K₂Mg(SO₄)₂·6H₂O.

На штрихдіграмі (рис. 5) досліджуваного зразка спостерігається дві лінії з високою інтенсивністю для міжплощинних відстаней 2,822 Å (100 %) та 1,992 Å (50 %), а також дещо слабші штрихи при 1,626 Å (10 %) та 3,262 Å (9 %), які належать хлориду натрію. Оскільки пікромериту в досліджуваній системі є суттєво менше ніж хлориду натрію, тому лінії цієї фази значно менш інтенсивні і три найінтенсивніші з них мають такі міжплощинні відстані (рис. 1–4): 4,156 Å (3,1 %), 4,064 Å (3,4 %) та 3,706 Å (3,5 %).

Кількісний рентгенофазовий аналіз сухого залишку розчину проводився з використанням масиву даних, експериментальне одержаних інтенсивностей і кутів рефлексів з використанням пакету програм FullProf 2000 (version 2000) [12]. Результати аналізу кількісного рентгенофазового аналізу сухого залишку наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати аналізу кількісного рентгенофазового аналізу сухого залишку

Фаза	Сполука	мас. %	%-молярний	Розрахована густина, [г/см ³]
1	NaCl	85.08 ± 0.92	97.44 ± 1.06	2.166
2	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	14.92 ± 3.43	2.56 ± 0.59	1.973

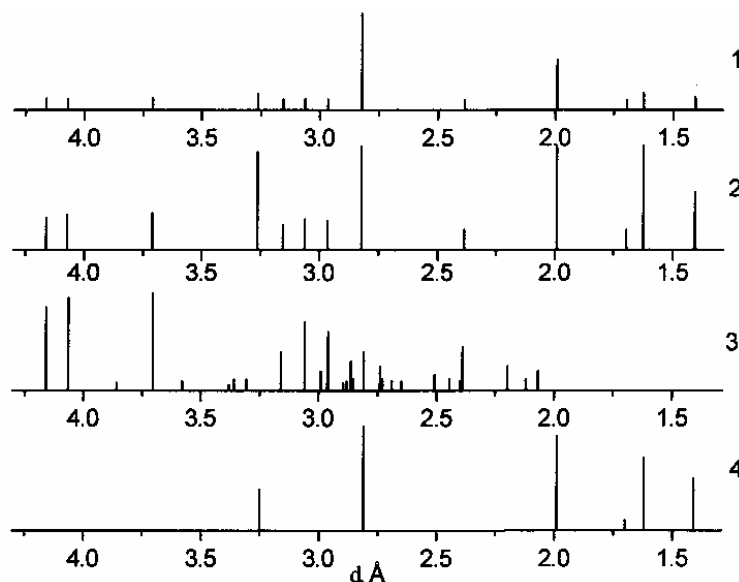


Рис. 5. Штрихдіаграми досліджуваної системи і складових компонент

1,2-Досліджуваний взірець (експеримент, 1 – масштаб 100 % та 2 – масштаб 10 %); 3-пікромерит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; 4- $NaCl$; (літературні дані, масштаб 100 %).

Порівняння результатів кількісного рентгенофазового аналізу сухого залишку з даними аналізу іонного складу різними фізико-хімічними методами показує, що вміст хлориду натрію становить близько 5 моль/л або $(5 \text{ моль/л} \cdot 58,5 \text{ г/моль} \cdot 100\%) / 365 \text{ г/моль} = 80,1 \text{ мас. \%}$ і задовільно узгоджується з даними рентгенофазового аналізу – 85 мас. % $NaCl$. Співрозмірна сумарна кількість калію (0,36 моль*екв./л) та магнію (0,54 моль*екв./л) дорівнює 0,9 моль-екв./л є близькою до кількості сульфат аніона – 0,82 моль*екв./л, що також добре узгоджується з результатом якісного рентгенофазового аналізу стосовно наявності безводного пікромеліту – $K_2Mg(SO_4)_2$. Однак безпосередньо солевий склад можна одержати тільки за методу рентгенівської дифракції. Крім того, при застосуванні комп'ютерної реєстрації та відповідного програмного забезпечення для обробки дифрактограм робить цей метод значно експреснішим та менш трудозатратним у разі одержання більшої кількості інформації, зокрема надійних даних якісного аналізу.

Проведено порівняльне визначення іонного складу рудникових вод Стебницького калійного родовища методами потенціометрії з іонселективними електродами, гравіметрії, турбідиметрії, фотометрії полум'я і встановлено, що основним катіонами є натрій, калій та магній, а аніонний склад представлено хлоридами та сульфатами.

Показано, що метод рентгенівської порошкової дифрактографії є більш інформативним для характеристики продуктів кристалізації з рудникових вод, оскільки цей метод дає інформацію про фазовий склад солей при задовільній точності 3–5 %. У кристалічній фазі при утилізації цих рудникових вод виявлено пікромеліт. Інші фізико-хімічні методи є достатньо трудомісткими і дають тільки іонний склад розчину, а далі необхідно використовувати розрахункові методи для одержання орієнтовного солевого складу. Розглянуті фізико-хімічні методи можуть використовуватися для підтвердження результатів визначення основного складу методом рентгенівської порошкової дифрактографії, та визначення домішкових іонних компонентів.

1. Екологія Львівщини 2002. Інформаційний бюлетень Державного управління екології та природних ресурсів у Львівській області / Під ред. Б. Преснера. – Львів: “Сполом”, 2003. – 96 с.
2. Вихідні дані на проектування стендової установки по триманню Na_2SO_4 продуктивністю 1 м^3 вхідного розсолу в годину. ВАТ “Гірхімпром”. – Львів, 2004.
3. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе Na^+ , Mg^{2+} , $Ca^{2+} // SO_4^{2-}$, $Cl - H_2O$ // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1992. – Т. 35. – Вып. 2. – С. 96–100.
4. Солиев Л. Фазовые равновесия при $75 \text{ }^\circ\text{C}$ в системе Na^+ , Mg^{2+} , $Ca^{2+} // SO_4^{2-}$, $Cl - H_2O$ // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1994. – Т. 37. – Вып. 3. – С. 39–43.

5. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- – H_2O при 25 °C в области кристаллизации карналлита // Журн. физ. хим. – 2001. – Т. 75. – Вып. 7. – С. 1212–1216.
6. Ятчишин Ю.Й., Ковальчук Б.Є. Модель рівноваги розчин-тверда фаза в багатокомпонентних водно-сольових системах // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2002. – № 461. – С. 64–68.
7. Ятчишин Ю.Й., Ковальчук Б.Є. Траєкторії елементарних галургічних процесів: ізотермічне випарювання і кристалізація в багатокомпонентних водно-сольових системах // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488. – С. 213–219.
8. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под ред. И.П. Алимарина, В.М. Иванова. – М.: Изд-во Моск. ун-та. 1987. – 208 с.
9. Умлад Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Пер. с нем. О.М. Петрухина. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
10. ГОСТ 4389–72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.
11. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
12. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 232 с.