

Ойбек МИХЛИЕВ,*Шахрисабзкий филиал Ташкентского химико-технологического института, PhD,**E-mail: mixlievo@mail.ru**Tel: (93) 420 02 51***Холтура МИРЗАКУЛОВ,***Ташкентский химико-технологический институт, Д.т.н., проф.,**E-mail: khchmirzakulov@mail.ru**Tel: (90) 928 30 60***Атаназар СЕЙТНАЗАРОВ,***Институт общей и неорганической химии АН РУз, Д.т.н., проф.,**E-mail: atanazar77@mail.ru**Tel: (97) 141 64 45**ТКТИ Ноорганик моддалар кимёвий технология кафедраси доценти Г.Меликулова тақризи асосида***ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТОВОЙ МУКИ ДЕХКАНАБАДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ****Аннотация**

Изучено влияние различных параметров (норма серной кислоты, температура и продолжительность перемешивания) на степень разложения доломитовой муки. Показано, что чем выше нормы кислоты, температуры процесса и времени перемешивания, тем выше степень разложения компонентов из доломитового сырья. Найдены оптимальные параметры процесса: норма H_2SO_4 – 110% от стехиометрии, температура - 40°C и время - 40 минут, при которых обеспечивается достаточная степень перехода магния в жидкую фазу (96,94% MgO). Получаемый прозрачный раствор сульфата магния легко перерабатывается на окись магния и сульфат аммония.

Ключевые слова: доломит, серная кислота, разложение, степень извлечения компонентов, раствор сульфата магния.

ДЕХКОНОБОД КОНИ ДОЛОМИТ УНИНИ СУЛФАТ КИСЛОТАЛИ ПАРЧАЛАШ ЖАРАЁНИНИ ЎРГАНИШ.**Аннотация**

Доломит уни парчаланиш даражасига турли параметрларнинг (сульфат кислотаси меъёри, ҳарорат ва аралаштириш давомийлиги) таъсири ўрганилди. Кўрсатдики, кислота меъёри, жараён ҳарорати ва аралаштириш вақти қанча юқори бўлса, доломит хомашёсидан компонентларнинг парчаланиш даражаси шунча юқори бўлади. Жараённинг мақбул параметрлари аниқланди: H_2SO_4 меъёри – стехиометриядан 110%, ҳарорат - 40°C ва вақт - 40 дақиқа, бунда магнийнинг сувоқ фазага ўтиши етарли даражага эришилади (96,94% MgO). Олинган магний сульфатнинг тиник эритмаси магний окиси ва аммоний сульфатга енгил қайта ишланади.

Калит сўзлар: доломит, сульфат кислотаси, парчаланиш, компонентларнинг ажралиб чиқиш даражаси, магний сульфати эритмаси.

STUDYING THE PROCESS OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF DOLOMITE FLOUR OF THE DEKHKANABAD DEPOSIT**Annotation**

The influence of various parameters (rate of sulfuric acid, temperature and duration of mixing) on the degree of decomposition of dolomite was studied. It has been shown that the higher the acid rate, process temperature and mixing time, the higher the degree of decomposition of components from dolomite raw materials. The optimal process parameters were found: H_2SO_4 rate - 110% of stoichiometry, process temperature - 40°C and stirring duration - 40 minutes, which ensures a sufficient degree of transition of magnesium into the liquid phase (96.94% MgO). The resulting clear solution of magnesium sulfate is easily processed into magnesium oxide and ammonium sulfate.

Keywords: dolomite, sulfuric acid, decomposition, degree of extraction of components, magnesium sulfate solution.

Введение. Магний химический реагент широко применяется во многих промышленных отраслях. Производство магния и его соединений с каждым годом растет, расширяются и области их применения. Так, в строительной индустрии – цемент с добавкой каустического магнезита (продукт обжига $MgCO_3$ при 700°C в форме MgO) и солей магния, главным образом $MgCl_2$ и $MgSO_4$. Водные растворы последних часто называют «затвердителями». Без них каустический магнезит, смешанный с водой, твердеет очень медленно. В целлюлозно-бумажной промышленности применяется как наполнитель и компонент, позволяющий улучшить физико-механические показатели бумаги при использовании хлорсодержащих отбеливателей, а также при получении огнестойких изделий из бумаги. В текстильной промышленности - как наполнитель материалов, утяжелитель шелка и хлопка, протрава для покраски тканей или отбеливающего компонента. В химической промышленности – как компонент синтетических моющих средств и стабилизатор пероксидных соединений [1].

Анализ литературы по теме. Соединения магния используются в сельском хозяйстве, медицине, в качества наполнителей в производстве пластмасс, антигололедного и пылеподавляющего средств [2-6].

Товарный сульфат магния представляет собой сыпучий порошок: от белого до светло-серого цвета, чаще - в виде бесцветных кристаллов [7]. Он пожаро- и взрывобезопасен, по воздействию на организм человека относится к веществам 4-го класса опасности. В пылевидной форме он оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Упаковывают сульфат магния в пластиковые или бумажные мешки, контейнеры розового назначения, пакеты с внутренним полимерным покрытием и другие влагонепроницаемые тары. В отличие от труднорастворимых сульфатов щелочноземельных металлов, он хорошо растворим в воде: 36,6 г $MgSO_4/100$ г H_2O при 18°C, образует кристаллогидраты с 1, 2, 3, 5, 6, 7 и 12 молекулами воды, из которых важнейшими являются моногидрат (кизерит) и гептагидрат (горькая соль). Кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ обезвоживается при 320-300°C. Безводный $MgSO_4$ при 1100-1200°C разлагается на MgO, SO_2 и O_2 . Кизерит встречается в природе в виде примесей в месторождениях калийных солей и карналлита.

Потребность Узбекистана в соединениях магния огромна, однако он удовлетворяется только за счет импорта, что приводит к затратам валюты. Только для производства дефолиантов хлопчатника закупается более 20 тыс. т бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). В Республике имеются крупные природные ресурсы магниевых соединений в виде рапы озер Караумбет и Барсакельмес, сухих смешанных солей озера Караумбет и доломитов различных месторождений [2, 8-11].

Наиболее приемлемыми источниками сырья для производства магния и его солей могут служить доломиты Дехканабадского, Шурсуйского и Чустского месторождений, имеющие до 30% карбоната магния [11].

Объект и методы исследования. В связи с особенностью химического состава доломита различных месторождений получение гидроксида магния и его солей целесообразно проводить отдельные исследования по схеме, предусматривающие кислотное разложение доломита с использованием химической энергии серной кислоты. В этом случае растворы после сернокислотного выщелачивания, удаления гипса, щелочной обработки (аммонизация) и отделения осадка гидроксида магния образуется также раствор сульфата аммония, что служить в качестве азотосерного удобрения. Для экспериментальных работ использовали доломитовую муку из месторождения Дехканабад Кашкадарьинской области, имеющий состав (вес. %): CaO - 26,53; MgO - 13,57; Fe_2O_3 - 0,261; Al_2O_3 - 0,19; SO_3 - 0,8; CO_2 - 35,64; н.о. - 0,56.

Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными, апробированными методами [12, 13].

Результаты и их обсуждение. Исследования по сернокислотному разложению доломита Дехканабадского месторождения проводили в зависимости от нормы 40 %-ной серной кислоты, температуры процесс и продолжительности перемешивания. В таблице 1 представлены результаты изучения влияния нормы серной кислоты на степень растворения компонентов при разложении Дехканабадского доломита при температуре - 40°C и продолжительности процесса - 30 минут.

Таблица 1

Влияние нормы серной кислоты на степень перехода компонентов из доломита в жидкую фазу

Норма H_2SO_4 , %	Степень перехода компонентов, вес. %			Ж:Т
	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	
100	90,00	25,00	26,00	4,39
105	91,70	28,50	27,10	4,53
110	93,50	33,40	28,00	4,63
115	94,30	36,70	29,00	4,74
120	94,80	40,30	30,80	4,85
125	95,00	45,00	32,00	5,01
130	95,10	48,00	34,60	5,18
135	95,30	52,40	37,60	5,34
140	95,30	56,00	39,20	5,47
145	95,30	59,90	41,30	5,64
150	97,00	65,00	42,00	5,84

Табличные данные указывают, что чем больше нормы серной кислоты, тем выше степень перехода компонентов в жидкую фазу. Например, с увеличением нормы серной кислоты от 100 до 150% степень разложения MgO повышаются от 90,0 до 97,0%, Fe_2O_3 от 25,0 до 65,0% и Al_2O_3 от 26,0 до 42,0%, Ж:Т от 4,39 до 5,84. С учетом расхода кислоты, степени разложения доломита и концентрация сульфата магния в жидкой фазе оптимальной нормой 40 %-ной серной кислоты можно принять 100-110% от стехиометрии. При этом в раствор переходит 90,0-93,50% MgO, 25,0-33,40% Fe_2O_3 и 26,0-28,0% Al_2O_3 . При этом в пульпе отношение Ж:Т меняется от 4,39 до 4,63. В этом случае они жидкотекучи, и не возникает затруднений при транспортировке по трубопроводам.

Разложение доломита при норме серной кислоты - 110%, её концентрации - 40% с изменениями температуры процесса от 20 до 60°C и продолжительности перемешивания от 10 до 60 минут также оказывает значительное влияние на химический состав жидкой фазы (таблица 2).

Так, при норме H_2SO_4 – 110% и температуре 20°C с увеличением времени обработки от 10 до 60 минут степень перехода CaO, MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SO_3 в жидкую фазу повышаются от 35,70 до 50,30%, от 86,80 до 98,72%, от 27,70 до 56,20%, от 23,50 до 44,90% и от 66,60 до 74,19%, соответственно. При 110 %-ной норме серной кислоты и 30-ти минутной обработке повышением температуры процесса от 20 до 60°C эти показатели меняются от 40,40 до 47,60%, от 92,70 до 95,40%, от 31,80 до 35,90%, 26,50 до 29,80% и от 69,70 до 72,60%, соответственно.

Таблица 2

Влияние температуры процесса и продолжительности перемешивания на степень перехода компонентов из доломита в жидкую фазу

Норма H_2SO_4 , %	Темпера-тура, °C	Время, мин.	Степень перехода в раствор, вес. %				
			CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
110	20	10	35,70	86,80	27,70	23,50	66,60
110	20	20	38,50	89,34	28,50	24,80	68,06
110	20	30	40,40	92,70	31,80	26,50	69,70
110	20	40	42,74	96,15	40,00	29,40	70,26
110	20	60	50,30	98,72	56,20	44,90	74,19
110	40	10	40,20	88,61	28,56	25,70	68,94
110	40	20	41,30	90,74	29,80	27,20	69,51
110	40	30	43,42	93,50	33,40	28,00	70,61
110	40	40	46,20	96,94	46,50	35,60	72,06
110	40	60	52,11	99,13	57,00	48,90	75,13
110	60	10	42,60	89,92	29,30	28,20	70,19
110	60	20	45,20	92,05	31,70	29,70	71,54
110	60	30	47,60	95,40	35,90	29,80	72,60
110	60	40	49,70	98,10	46,00	36,60	73,87
110	60	60	58,20	99,67	58,90	51,30	78,29

С учетом расхода серной кислоты, энергозатрат и производительности оптимальными параметрами можно считать: норма H_2SO_4 – 110% от стехиометрии, температура процесса - 40°C и продолжительности перемешивания - 40 минут, при которых степень разложения компонентов доломита составляют: CaO – 46,20%, MgO – 96,94%, Fe_2O_3 – 46,50% и Al_2O_3 – 35,60%. Образующиеся при этом пульпа легко подвергается центрифугированию с получением прозрачных раствором сульфата магния. Последний в свою очередь с помощью аммиака перерабатывается на окись магния и сульфат аммония.

Выводы и предложения. Исследования показали возможность получения растворов магния путем сернокислотной переработки доломита Дехканабадского месторождения. Для получения максимальной концентрации по сульфату магния можно достичь при норме серной кислоты – 100-110%, температуре 40°C и времени 40 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезиальных порошков в СНГ. Изд. 3-е, дополненное и переработанное. – Москва, 2011. – 133 с. [www. Infomine.ru](http://www.infomine.ru).
2. Набиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Реймов А.М., Беглов Б.М. Известково-аммиачная селитра: получение и свойства. // «Химический журнал Казахстана». – № 3. – 2017. – С. 41-54.
3. Азимов Р.А. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. - Ташкент: Изд-во «ФАН». - 2003. - 204 с.
4. Филимонова Н.А., Фомичев В.Т. Получение фунгицидов на основе минерале бишофита. Интернетвестник Волг ГАСУ. Политехническая серия. 2010. Вып. 1(10). [www. Vestnik. vgasu. ru](http://www.Vestnik.vgasu.ru). ISSN 1994-0351.
5. Патент РФ № 2442593 А61К33/14, С01F5/00, С22В1/00. Способ очистки бишофита. Петров В.И., Спасов А.А., Озеров А.А., Сысуев Б.Б. Оpubл. 20.02.2012. Бюлл. № 5.
6. Юдина Т.А., Ференц М.Н., Литинская Н.И. Применение природного бишофита в качестве противогололедного материала. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2009, т. 86, №3, с. 146-149.
7. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Том 1. -Л.: Из-во Химия, 1970. - 791 с.
8. Мирзакулов Х.Ч., Тожиев Р.Р., Бобокулова О.С. Технология комплексной переработки рапы озер Караумбет и Барсакельмес на хлористый магний. // Горный вестник Узбекистана». – Навои, 2018. - №2 (73). –С. 101-105.
9. Tojiev R.R., Mirzakulov Kh.Ch. Treatment of dried and mixed salts of Karaumbet in magnesium hydroxide following sodium sulfate and chloride production // Test Engineering & Management. - USA, 2020. - volume 83 (March-April). - pp.7101-7108.
10. Михлиев О.А., Бобокулова О.С., Тожиев Р.Р., Мирзакулов Х.Ч. Получение гидроксида магния из доломита Дехканабадского месторождения. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2019. - № 3. - С. 15-18.
11. Михлиев О.А. Разработка технологии комплексной переработки доломита азотной кислотой с получением соединений магния и жидких удобрений: Дисс. ... докт. философии (PhD). – Термез, 2019. – 118с.
12. Крашенинников С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. - М.: Высшая школа, 1986. - 280 с.
13. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. Винник М.М., Ербанов Л.Н. и др. М.: Химия. 1975.- 218 с.