

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Хамракулов Зоҳиджон Абдусаматович

*д-р техн. наук, Ферганский филиал Ташкентского информационно-технологического университета
им. Мухаммада аль-Хорезми,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: zoxid_xamro@mail.ru*

Азизова Умида Хабибуллаевна

*ассистент, Наманганский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Наманган
E-mail: umida_khabibullayevna@mail.ru*

KINETICS OF DECOMPOSITION OF DOLOMITE BY HYDROCHLORIC ACID

Zohidzhon Hamrakulov

*Doctor of Technical Sciences, Fergana branch of the
Toshkent University of Information Technology Muhammad al Khorezmi,
Uzbekistan, Tashkent*

Umida Azizova

*Assistant, Namangan Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Namangan*

АННОТАЦИЯ

Изучена кинетика процесса разложения доломита соляной кислотой в зависимости от концентрации и температуры. Установлены основные кинетические параметры процесса разложения и выведены уравнения зависимости константы скорости разложения и ее логарифма от температуры.

ABSTRACT

The kinetics of the decomposition of dolomite with hydrochloric acid was studied depending on the concentration and temperature. The main kinetic parameters of the decomposition process are established and the equations for the dependence of the decomposition rate constant and its logarithm on temperature are derived.

Ключевые слова: агротехнологии, минеральные удобрения, рациональное использование, подъем экономики, многочисленные разновидности, расширение видов, минерал анкерит, неорганические соединения, соляная кислота, разложение доломита.

Keywords: agrotechnologies, mineral fertilizers, rational use, economic recovery, numerous species, expansion of species, mineral ankerite, inorganic compounds, of hydrochloric acid, dolomite decomposition.

В мире более 85% хлопка-сырца выращивают такие страны, как Китай, США, Индия, Бразилия, Пакистан, Узбекистан, Мексика, Египет, Турция и Судан.

В сельском хозяйстве Узбекистана особое внимание уделяется широкому внедрению современных агротехнологий и улучшению мелиоративного состояния орошаемых земель. В постоянном повышении урожайности и улучшении плодородия земель важную роль играют химические препараты – минеральные удобрения, стимуляторы роста, пестициды, в том числе дефолианты и десиканты.

Одним из условий успешной и качественной уборки урожая хлопка-сырца в доморозный период

является проведение дефолиации хлопчатника. Проведение качественной дефолиации дает возможность осуществлять полную уборку хлопка в сжатые сроки. Это создает условия для раннего посева зерна, проведения осенне-зимних мероприятий и получения обильного урожая следующего года.

Важнейшими резервами и факторами экономического роста и структурных преобразований в экономике являются создание на базе местного сырья импортозамещающей продукции, насыщение внутреннего рынка необходимыми потребительскими товарами, максимальная загрузка созданных производственных мощностей, экономия и рациональное использование валютных средств.

Известно, что в производстве широко применяемых в сельском хозяйстве республики дефолиантов ХМД, УзДеф, Супер ХМД ж, ПолиДеф в качестве основного сырья используется бишофит (хлорид магния), который завозится из-за рубежа за валюту.

При решении данной задачи одной из актуальных проблем является использование в качестве сырья вместо импортного «бишофита» продуктов разложения местного доломитного минерала соляной кислотой.

Развитие производства дефолиантов должно быть связано не только с количественными, но и с качественными изменениями, с переходом на новый, более высокий технический уровень, с внедрением новых методов производства, новой, более совершенной технологии, с расширением видов и источников сырья.

Узбекистан обладает мощной минерально-сырьевой базой и большими перспективами ее увеличения, располагает реальными возможностями для подъема экономики страны за счет дальнейшего наращивания разведанных запасов и добычи полезных ископаемых. В настоящее время выявлено 1717 месторождений, в том числе 235 месторождений углеводородов, 136 – металлов; 3 – угля; 55 – горнорудного, 26 – горнохимического и 30 – камнесамоцветного сырья; 615 – строительных материалов различного назначения и 617 – пресных и минеральных подземных вод [9].

Сказанное в полной мере относится как к использованию в качестве сырья природного доломита, содержащего одновременно карбонаты кальция и магния, так и к предлагаемой новой технологии синтеза хлоратов натрия, кальция, магния.

Доломит относится к классу карбонатов, в котором образует собственную группу с многочисленными разновидностями, самыми известными из которых являются широко распространенный минерал анкерит и собственно доломит.

Месторождения доломита имеются и в Узбекистане, в частности, в Ташкентской, Бухарской, Самаркандской, Ферганской, Наманганской, Навоийской и Кашкадарьинской областях.

Минерал доломит – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – имеет теоретический состав (масс. %): CaO – 30,41; MgO – 21,86; CO_2 – 47,73, или в пересчете на карбонаты CaCO_3 54,27; MgCO_3 45,73. Отношение $\text{CaO}:\text{MgO}$ равно 1,391.

Магний может частично замещаться Fe^{2+} , реже Mn^{2+} [8, с. 5].

В литературе имеются сведения по разложению доломитных минералов азотной [7], фосфорной [1] и серной кислотами [3]. В Нигерии исследовано разложение доломитного минерала соляной кислотой [10]. Эти работы направлены на получение минеральных удобрений и других видов продукции из неорганических соединений. Предложен способ получения кристаллов гипса (сульфат кальция) и бишофита (хлорид магния), включающий обработку полуобожженного доломита соляной кислотой с последующей обработкой серной кислотой [2; 6]. Конечной целью этих исследований не являлось получение хлорат кальций-магниевого дефолианта.

Для физико-химического обоснования процесса получения хлорат кальций-магниевого дефолианта нами изучена кинетика разложения доломита соляной кислотой.

Для исследования нами был использован доломит Навоийского месторождения «Навбахор», состав которого приведен ниже (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав образца доломита (масс. %)

Наименование месторождения доломита	Содержание в % на воздушно-сухое вещество												
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ⁺ FeO	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ об щ.	CO ₂	
м.р. «Навбахор»	30,02	19,67	0,39	0,20	2,47	0,08	0,07	0,26	0,72	0,02	0,24	45,68	

Процесс разложения доломита изучали в зависимости от концентрации соляной кислоты и температуры. Норму соляной кислоты на разложение кальций и магниевых минералов рассчитывали в 100% от стехиометрии. Опыты проводили при температуре 10-60°C в термостатированном реакторе, в который наливали расчетное количество соляной кислоты, а затем в течение 1-2 минут добавляли доломит. Через определенные промежутки времени определяли содержание ΣCaO и MgO комплекснометрическим методом [4] в растворе и рассчитывали степень извлечения CaO и MgO в раствор, т. е. степень разложения доломита. Результаты экспериментальных данных

(табл. 2) показывают, что с уменьшением концентрации соляной кислоты и повышением температуры процесса степень разложения доломита повышается.

Процесс разложения доломита соляной кислотой протекает легко, с обильным выделением в газовую фазу диоксида углерода. Основная масса доломита разлагается в течение 5 минут. При разложении доломита 35,0% HCl степень разложения (K_p) за 2 минуты составляет 78,29%.

С увеличением времени взаимодействия с 5 до 30 минут степень извлечения CaO и MgO повышается в 1,09 и 1,03 раз соответственно. При разложении доломита 31,0% HCl за 5 минут (K_p) составляет 89,53%, за 30 минут – 96,21%, т. е. наблюдается повышение степени разложения доломита.

При разложении доломита 25,0% соляной кислотой за 5 минут (K_p) составляет 90,10%, за 30 минут – 96,83%, т. е. наблюдается повышение степени разложения доломита. Уменьшение концентрации соляной кислоты до 25,0% приводит к повышению коэффициента разложения доломита. Например, при 5-минутном взаимодействии компонентов степень разложения по сравнению с 31,0 и 35,0% HCl возрастает в 1,01 и 1,06 раз. При дальнейшем взаимодействии скорость процесса разложения замедляется и за 30

минут (K_p) равна 96,21%. Важным фактором, определяющим степень разложения доломита, является температура. Так, при 10°C разложение доломита 35,0% соляной кислотой в течение 1 минуты способствует переходу в раствор 71,91% CaO и MgO, при 20°C этот показатель увеличивается на 3,79%, а при 60°C – на 15,76% (рис. 1 – а, б, в). Такая же закономерность наблюдается при разложении доломита 31,0 и 25,0% соляной кислотой. Процесс взаимодействия доломита с соляной кислотой практически полностью завершается в течение 30 минут.

Таблица 2.

Степень извлечения в раствор суммы CaO и MgO в зависимости от концентрации соляной кислоты и температуры

Время, минут	Степень извлечения суммы CaO и MgO, % при концентрации соляной кислоты																	
	25,0% HCl						31,0% HCl						35,0% HCl					
	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
	ΣCaO и MgO						ΣCaO и MgO						ΣCaO и MgO					
1,0	74,61	80,71	86,62	88,07	89,21	90,29	74,08	79,84	83,49	84,86	85,99	87,13	71,91	75,70	80,88	81,89	86,69	87,67
1,5	80,19	85,90	89,89	90,91	91,92	92,60	76,97	82,57	86,20	87,91	88,68	89,94	75,67	80,31	84,90	87,61	89,81	91,86
2,0	82,44	88,24	92,23	92,96	93,56	94,06	79,76	84,71	88,61	90,53	91,19	92,09	78,29	83,69	87,97	90,34	91,64	93,69
3,0	86,19	90,59	94,19	95,25	95,73	96,14	83,81	88,50	92,32	93,92	94,47	95,19	82,19	88,40	91,65	92,05	93,79	94,87
4,0	88,31	92,57	95,72	96,68	97,07	97,41	87,19	91,47	94,73	96,07	96,39	96,87	83,30	90,54	93,09	93,49	94,97	95,96
5,0	90,10	94,22	96,81	97,51	97,78	98,08	89,53	93,41	96,11	97,19	97,58	98,03	84,61	91,73	93,98	94,52	95,77	96,74
10,0	93,26	96,41	97,94	98,37	98,52	99,07	92,77	95,82	97,57	98,09	98,40	99,09	87,21	94,38	96,25	96,67	96,79	97,85
15,0	94,41	97,49	98,46	98,63	98,88	99,62	93,68	96,58	98,07	98,44	98,79	99,30	89,19	95,31	97,21	97,26	97,62	98,09
20,0	95,53	98,05	98,96	99,01	99,10	99,77	94,52	97,31	98,51	98,98	99,15	99,54	90,22	96,25	97,81	97,94	98,07	98,81
25,0	96,11	98,57	99,47	99,52	99,61	99,83	95,40	98,19	99,08	99,33	99,58	99,69	91,07	97,17	98,59	98,59	98,68	99,49
30,0	96,83	99,30	99,67	99,73	99,82	99,87	96,21	98,91	99,50	99,69	99,75	99,79	91,93	98,01	99,30	99,59	99,71	99,76

На рисунке 1 (а, б, в) приведена зависимость степени извлечения CaO и MgO в раствор от времени, температуры и концентрации соляной кислоты. Из рисунка следует, что кинетическая кривая процесса разложения доломита двухстадийная.

То есть вначале скорость процесса определяется скоростью химической реакции кислоты с доломитом (кинетическая область), а затем лимитирующим фактором становится скорость диффузии кислоты к доломиту и продуктов реакции в раствор.

Зависимость степени извлечения CaO и MgO от времени и температуры можно представить в виде трех областей: кинетической – I, промежуточной – II и диффузионной – III. В областях I и III характер зависимости степени извлечения CaO и MgO от времени и температуры близок к прямолинейному, поэтому процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка [5].

По опытным данным рассчитаны константы скорости реакции и энергии активации процесса разложения образца доломита м. р. «Навбахор» (табл. 3).

Таблица 3.

Зависимость константы скорости и энергии активации от температуры

Т, К	1/T·10 ³	25,0% HCl		31,0% HCl		35,0% HCl	
		K·10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , ккал/моль	K·10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , ккал/моль	K·10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , ккал/моль
283	3,5	0,68432	2,22612	0,65173	2,54828	0,60017	3,04705
293	3,4	0,71369		0,68702		0,63961	
303	3,3	0,74601	2,06928	0,72304	2,20557	0,68432	2,41401
313	3,2	0,78141		0,75315		0,71737	
323	3,1	0,82082	1,61499	0,79798	1,70851	0,76043	2,11028
333	3,0	0,86020		0,84401		0,80869	

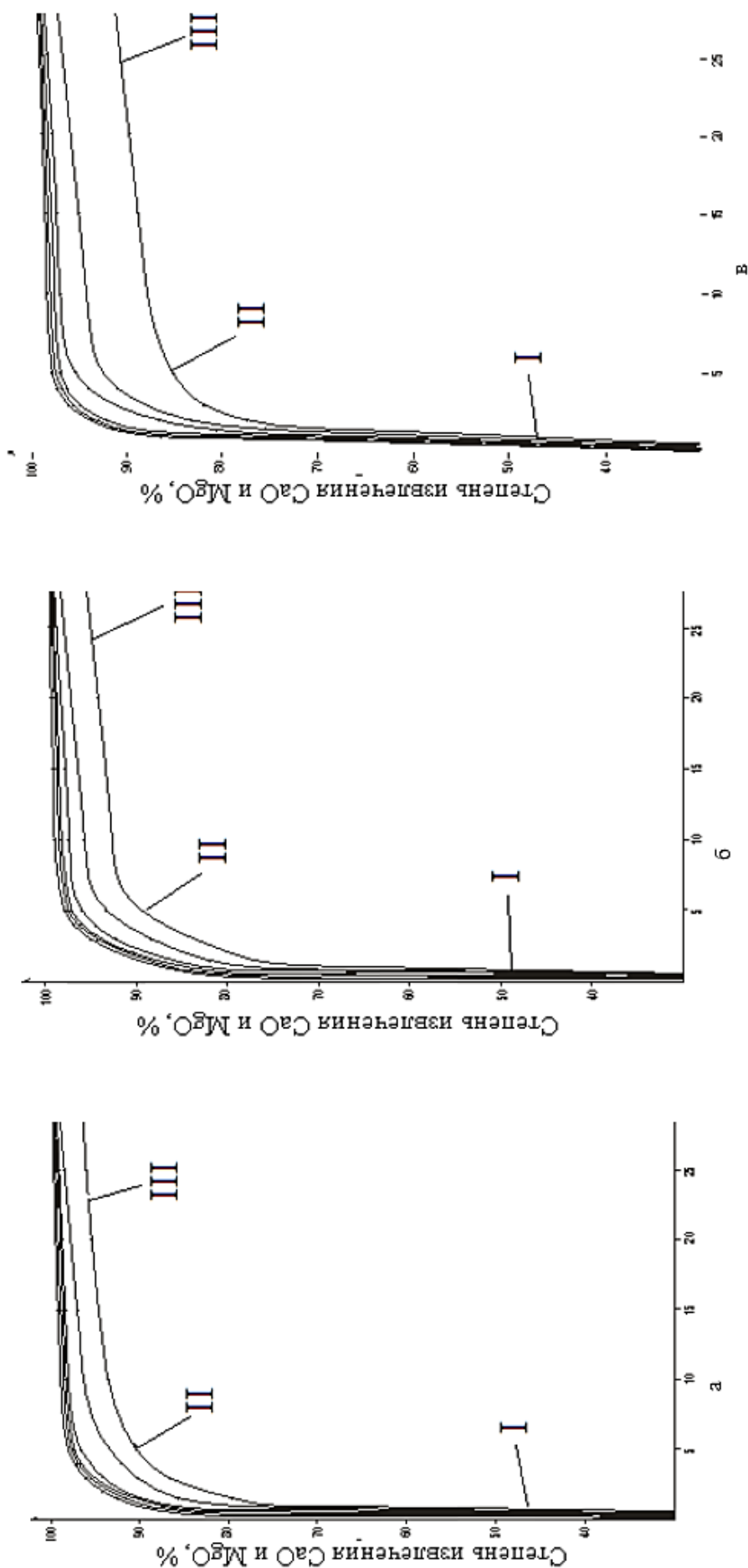


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения в раствор суммы CaO и MgO от концентрации соляной кислоты и температуры

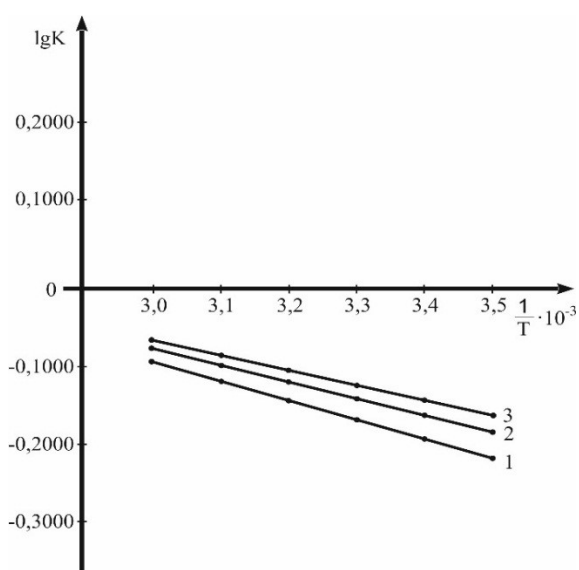
Константа скорости реакции разложения доломита м. р. «Навбахор» в зависимости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и эмпирически выражается следующими уравнениями:

$$\text{для } 25,0\% \text{ HCl} \quad K = 31,62 \cdot e^{\frac{991,4}{T}};$$

$$\text{для } 31,0\% \text{ HCl} \quad K = 33,95 \cdot e^{\frac{1083,9}{T}};$$

$$\text{для } 35,0\% \text{ HCl} \quad K = 35,91 \cdot e^{\frac{1269,9}{T}}.$$

Рассчитанные по уравнениям значения $\lg K$ для 30 и 40°C хорошо укладываются на графике (рис. 2).



1 – 35,0% HCl; 2 – 31,0% HCl; 3 – 25,0% HCl

Рисунок 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры при разных концентрациях соляной кислоты

Из рисунка видно, что зависимость константы скорости реакции от температуры выражается прямой линией.

На основании полученных результатов установлены оптимальные параметры процесса: концентрация HCl – 31,0%, время взаимодействия – 30 минут, температура – 30-40°C. При этом из доломита месторождения «Навбахор» в раствор извлекается 99,50-99,69% суммы CaO и MgO.

Выводы

Таким образом, исследованием кинетики процесса разложения доломита м. р. «Навбахор» в зависимости от указанных факторов установлены оптимальные параметры процесса: концентрация соляной кислоты – 31,0%, продолжительность взаимодействия – 30 минут, температура – 30-40°C. Наибольшее количество извлекаемых в раствор оксидов кальция и магния из доломита составляет порядка 99,50-99,69% CaO и MgO.

Из опытных данных следует, что кинетическая кривая процесса разложения доломита двухстадийная, вначале скорость процесса определяется скоростью химической реакции, затем лимитирующим фактором становится скорость диффузии кислоты к доломиту и продуктов реакции в раствор.

В начале и конце процесса характер зависимости $\lg K_p$ от $1/T$ близок к прямолинейному и процесс описывается кинетическими уравнениями первого порядка.

По опытным данным рассчитаны константы скорости и энергии активации в зависимости от температуры для каждой экспериментальной концентрации кислоты и получены соответствующие уравнения зависимостей констант скоростей от температуры, которые выражены эмпирическими уравнениями.

Список литературы:

1. Бозаджиев П., Узунова К., Михайлов Б. Исследования процесса разложения доломита фосфорной кислотой // Годичн. высш. хим.-технол. ин-т. – София, 1981. – С. 24-30.
2. Дадаходжаев А.Т. Разработка и внедрение технологических процессов переработки доломита // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2015. – № 3. – С 53-57.
3. Иргашев И.К. Исследование взаимодействия магниесодержащих фосфатов с разбавленными растворами фосфорной, серной и азотной кислот: Автореф. дис ... канд. тех. наук. – Ленинград, 1971. – 15 с.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
5. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М.: Недра, 1993. – 175 с.: ил. – ISBN 5-247-03046-X.
6. Патент IAP 0485 Республики Узбекистан. Получение бишофита из местного сырья / У.Х. Хасанов, Ё.В. Хасанов, Т.Х. Раупов. – Заявлено 20.11.2014; Опубл. 28.11.2014 // Расмийахборотнома. – 2014. – № 11. – С. 18.
7. Разложение доломита азотной кислотой / М.Л. Чепелевецкий и др. // Сообщение о науч.-техн. работах НИУИФ. Вып 2. – М.: 1957. – С. 36-58.
8. Семеновский Ю.А., Бобрикова Е.В. Минеральное сырье – доломит: Справочник. – М.: ЗАО «Геоинформ-марк», 1998. – 24 с.
9. Турамуротов И.Б. Минерально-сырьевая база Республики Узбекистан // Мат-лы Междунар.- науч.-техн. конф. «Интеграция науки и практики как механизм эффективного развития геологической отрасли Республики Узбекистан» (18 августа 2014 г., Ташкент). – Ташкент: ГП «НИИМР», 2014. – С. 7-9.
10. Vaba A.A., Omipidan A.O., F.A. Adekola. Optimization study of Nigerian dolomite ore dissolution by hydrochloric acid. J. Chem. Technol. metall. 2014. Vol 49. No. 3. P. 280-287.