

## ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА МАГНИЯ ИЗ РАПЫ ОЗЕР КАРАУМБЕТ И БАРСАКЕЛЬМЕС В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

**Мирзакулов Холтура Чориевич**

профессор Ташкентского химико-технологического института  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32  
E-mail: [samadiy@inbox.ru](mailto:samadiy@inbox.ru)

**Тожиев Рустам Расулович**

соискатель Ташкентского химико-технологического института  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

**Бобокулова Ойгул Соатовна**

старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

**Меликулова Гавхар Эшбоевна**

старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

## OBTAINING OF THE CONCENTRATED SOLUTIONS OF MAGNESIUM CHLORIDE FROM LEACH OF LAKES KARAU MBET AND BARSAKELMES IN NATURAL CONDITIONS

**Kholtura Mirzakulov**

professor of Tashkent institute of chemical technology,  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi str., 32

**Rustam Tojiev**

researcher of Tashkent institute of chemical technology,  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi str., 32

**Oygul Bobokulova**

senior teacher of Tashkent institute of chemical technology,  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi str., 32

**Gavhar Melikulova**

senior teacher of Tashkent institute of chemical technology,  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi str., 32

### АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты исследований по получению концентрированных растворов хлорида магния из рапы озер Караумбет и Барсакельмес путем естественного испарения в летний период и осаждения сульфата натрия в зимнее время в условиях имитирующих естественные.

Установлено, что с увеличением продолжительности испарения до 80 суток уровень рапы озера Караумбет в емкости снизился на 21,3 см, объем рапы уменьшился на 0,2902 м<sup>3</sup>, концентрация MgCl<sub>2</sub> увеличилась с 6,88% до 17,41%. Плотность рапы повысилась с 1,222 г/см<sup>3</sup> до 1,288 г/см<sup>3</sup>.

За это же время уровень рапы озера Барсакельмес в емкости снизился с 40,33 см до 18,29 см, объем рапы уменьшился с 0,546 м<sup>3</sup> до 0,2561 м<sup>3</sup>, концентрация MgCl<sub>2</sub> увеличилась с 3,80% до 17,33%. Выпало в осадок 24,98% NaCl из имеющегося в рапе.

Показано, что при снижении температуры рапы озера Караумбет после летнего испарения с 30°C до -5 °C приводит к снижению содержания сульфата натрия с 7,11 % до 0,90 %, содержание хлорида натрия с 3,94% до 1,94%, содержание хлорида магния повышается с 19,69% до 23,15%. В осадке присутствует мирабилит с незначительными примесями хлоридов натрия и магния. В рапе озера Барсакельмес содержание сульфата натрия снижается до 0,53 %, хлорида натрия повышается с 24,82% до 26,20%, хлорида магния с 3,80% до 4,01%. Выход мирабилита составляет 87,34%.

## ABSTRACT

Given results of researches to reception of the concentrated solutions of magnesium chloride from leaches of lakes Karaumbet and Barsakelmes by natural evaporation during the summer period and sedimentation of sodium sulphate during winter time in condition natural imitation.

It is established, that with increase in duration of evaporation till 80 days level leach lakes Karaumbet in capacity has decreased on 21,3 sm, volume of leach has decreased on 0,2902 м<sup>3</sup>, concentration MgCl<sub>2</sub> has increased from 6,88% to 17,41%. The density of leach has raised from 1,222 g/sm<sup>3</sup> to 1,288 sm<sup>3</sup>.

For what time level of leach lakes Barsakelmes in capacity has decreased about 40,33 sm to 18,29 sm, volume of leach has decreased with 0,546 м<sup>3</sup> to 0,2561 м<sup>3</sup>, concentration MgCl<sub>2</sub> has increased from 3,80% to 17,33%. Has dropped out in a deposit of 24,98% NaCl from available in leach.

It is shown, that at temperature decrease leach of lakes Karaumbet after summer evaporation from 30°C to -5 °C sodium sulphate leads to decrease contents of sodium sulphate decreases from 7,11% to 0,90%, sodium chloride from 3,94% to 1,94%, magnesium chloride raises from 19,69 to 23,15%. In a deposit presence myrabilit with insignificant impurity of sodium and magnesium chlorides. In leach of lake Barsakelmes the contents of sodium sulphate decreases to 0,53%, sodium chloride raises from 24,82% to 26,20%, magnesium chloride from 3,80% to 4,01%. The exit of myrabilit makes 87,34%.

**Ключевые слова:** рапа, хлориды натрия и магния, сульфат натрия, летняя, зимняя садка, вязкость, плотность.

**Keywords:** leach, sodium and magnesium chlorides, sodium sulphate, summer and winter sedimentation, viscosity, density.

**Введение.** Важное место в хозяйственной деятельности отводится соединениям магния. Главными их потребителями являются производства дефолиантов, огнеупоров, строительная и металлургическая промышленности.

Несмотря на то, что в Республике имеются значительные запасы магния в виде природного доломита, рапы и сухих смешанных солей производство соединений магния в Узбекистане отсутствует и они завозятся из-за рубежа. Большое количество солей магния имеется в рапе озер Барсакельмес и Караумбет [1, 4, 6].

Поэтому, освоение сырьевых источников солей магния в Республике Каракалпакстан является одной из главнейших задач экономического развития Республики [7].

Большая потребность Республики в соединениях магния и наличие мощной их сырьевой базы ставят задачу вовлечения в переработку рапы озер Караумбет и Барсакельмес и создания новых производств, в частности, бишофита. В виду того, что производство бишофита из рапы является относительно энергоемким, из-за низкого содержания солей магния в исходной рапе, наиболее приемлемым способом, с экономической точки зрения, является схема с осаждением основной части NaCl в естественных условиях. Республика Каракалпакстан находится в условиях резко континентального климата – летом жарко, зимой очень холодно.

Для исследований использовали рапу озера Караумбет состава, масс. %: Na<sub>2</sub>O – 11,98; CaO – 0,11; MgO – 4,59; Cl<sup>-</sup> – 16,90; н.о. – 0,23; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 3,46; MgCl<sub>2</sub> – 6,88; NaCl – 22,65; MgSO<sub>4</sub> – 5,31; н.о. – 0,23 и рапу озера Барсакельмес состава, масс. %: Na<sub>2</sub>O – 14,38; MgO – 1,59; CaO – 0,045; Cl<sup>-</sup> – 17,90; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1,90; MgCl<sub>2</sub> – 3,80; NaCl – 24,82; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,81; pH – 6,6; ρ – 1,200 г/см<sup>3</sup>; η – 2,74 сПа.

В целях изучения интенсивности испарения рапы с поверхности зеркала рапы в металлическую емкость площадью 1,4 м<sup>2</sup> была залита рапа озера Караумбет в объеме 0,4424 м<sup>3</sup> и Барсакельмес в объеме 0,5646 м<sup>3</sup>, далее определяли объем испарившейся воды через каждые 4-6 суток по высоте слоя рапы и анализировали состав жидкой фазы.

Химический и минералогический состав рапы и продуктов естественного испарения и зимней садки устанавливали известными методами химического анализа [8, 5, 3].

Исследования по естественному испарению рапы проводили на открытой площадке, в естественных условиях близких к климатическим условиям озера Караумбет и Барсакельмес, в зависимости от продолжительности процесса испарения. Продолжительность наблюдений составила 80 суток с 16 августа по 4 октября. За этот период уровень рапы снизился на 21,3 см, объем уменьшился на 0,2902 м<sup>3</sup>, концентрация MgCl<sub>2</sub> повысилась с 6,88% до 17,41%. Визуально наблюдалось осаждение соли белого цвета с желтоватым оттенком. Плотность рапы повысилась с 1,222 г/см<sup>3</sup> до 1,288 г/см<sup>3</sup>.

За это же время объем рапы озера Барсакельмес уменьшился с 0,5646 м<sup>3</sup> до 0,2561 м<sup>3</sup>, высота слоя рапы в емкости снизилась с 40,33 см до 18,29 см, концентрация MgCl<sub>2</sub> повысилась с 3,80% до 17,33%, выделено в осадок 24,98% NaCl.

Изменение состава рапы озера Караумбет в процессе естественного испарения приведено в таблице 1.

Как видно из таблицы 1 с увеличением времени испарения воды из рапы озера Караумбет снижается высота слоя рапы с 31,60 см до 10,30 см. При этом содержание MgO повышается с 4,59% до 9,45%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-иона с 3,46% до 4,25%, CaO снижается с 0,11% до 0,08%. Плотность рапы повышается с 1,222 до 1,289 г/см<sup>3</sup>. Содержание MgCl<sub>2</sub> достигает 17,41%.

Таблица 1.

## Влияние продолжительности естественного испарения на состав рапы озера Караумбет

№ пп	Время, сутки	Высота слоя, см.	Состав рапы, масс. %					Плотность, г/см <sup>3</sup>
			MgO	CaO	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MgCl <sub>2</sub>	н.о.	
1	0	31,60	4,59	0,11	3,46	6,88	0,23	1,222
2	5	28,00	4,98	0,11	3,51	7,52	0,32	1,232
3	10	26,40	5,17	0,11	3,53	7,87	0,33	1,237
4	16	24,80	5,36	0,11	3,59	8,23	0,35	1,232
5	20	23,65	5,64	0,11	3,62	8,73	0,34	1,250
6	26	22,19	5,99	0,10	3,68	9,41	0,33	1,256
7	30	21,38	6,22	0,10	3,76	9,89	0,32	1,257
8	35	20,28	6,57	0,09	3,84	10,68	0,32	1,261
9	41	18,83	7,02	0,09	3,91	11,73	0,32	1,266
10	45	17,75	7,33	0,09	3,95	12,43	0,32	1,266
11	49	16,70	7,56	0,08	3,99	12,98	0,34	1,266
12	55	15,40	7,93	0,08	4,03	13,80	0,34	1,269
13	60	14,60	8,21	0,08	4,06	15,16	0,36	1,280
14	66	13,00	8,69	0,08	4,10	15,61	0,39	1,283
15	71	11,65	9,07	0,08	4,17	16,51	0,41	1,287
16	75	10,75	9,37	0,08	4,23	17,11	0,42	1,288
17	80	10,30	9,45	0,08	4,25	17,41	0,42	1,289

В таблице 2 представлены данные химического состава осадка, выделенного в процессе естественного испарения рапы озера Караумбет.

Как видно из полученных результатов, эффективность осаждения NaCl при летней садке достаточно высокая. Необходимо отметить высокое содержание основного вещества. Содержание примесей не превышает 1,5-2,0%, что говорит о высоком качестве получаемой соли. Концентрация MgCl<sub>2</sub> в образующемся растворе достигает 17,41%.

Для решения практических, технологических вопросов, связанных с зимней садкой Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, проведен анализ четверной взаимной водной системы Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup> // Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - H<sub>2</sub>O [9, 10, 2]. Данные по растворимости в системе свидетельствуют о возможности выделения Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при низких температурах. Так при температуре 10°C растворимость Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляет 4,41%.

Таблица 2.

## Влияние продолжительности естественного испарения рапы озера Караумбет на состав твердой фазы

№ пп	Время, сутки	Состав твердой фазы, масс. %				
		Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	5	53,84	0,220	1,848	58,67	0,53
2	10	54,14	0,224	1,036	58,33	0,54
3	16	54,43	0,227	0,826	57,93	0,55
4	20	54,87	0,232	0,785	57,49	0,56
5	26	55,43	0,237	0,798	56,85	0,57
6	30	55,78	0,241	0,812	56,44	0,58
7	35	56,32	0,247	0,798	55,83	0,59
8	41	57,04	0,256	0,784	55,01	0,61
9	45	57,51	0,261	0,770	54,45	0,62
10	49	57,89	0,266	0,742	54,02	0,63
11	55	58,44	0,270	0,714	53,39	0,64
12	60	58,88	0,275	0,686	52,88	0,66
13	66	59,64	0,283	0,658	52,01	0,67
14	71	60,24	0,288	0,644	51,33	0,69
15	75	60,64	0,291	0,644	50,88	0,70
16	80	60,83	0,295	0,644	50,65	0,70

С целью моделирования процесса осаждения Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при пониженных температурах и установления оптимальных параметров изучено

влияния температуры на процесс осаждение Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из раствора, полученного после летней садки NaCl из

рапы озера Караумбет. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3 раствор обедняется ионами натрия и сульфат - ионами и обогащается ионами магния и хлора. Содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  уменьшается с 7,11% до 0,54%,  $\text{NaCl}$  с 3,94% до 1,61%, а  $\text{MgCl}_2$  - увеличивается с 19,69% до 23,31%.

В осадке присутствует, в основном,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с примесями  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgSO}_4$ . Предварительные исследования показали, что качество получаемого мирабилита не соответствует требованиям, предъявляемым к товарному продукту, и необходима его доочистка.

Таблице 3.

**Изменение химического и солевого состава рапы озера Караумбет после летней садки в зависимости от температуры окружающей среды (зимняя садка)**

Температура, °С	Химический и солевой состав рапы, масс. %							Выход мирабилита, %
	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{MgCl}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	
30	3,92	4,97	17,13	4,91	19,69	9,97	7,11	-
25	3,92	5,13	17,45	4,39	20,29	9,97	6,50	-
20	3,93	5,28	17,76	3,88	20,89	10,00	5,74	19,27
15	3,95	5,43	18,08	3,36	21,49	10,05	4,97	30,10
10	3,98	5,58	18,40	2,85	22,09	10,12	4,21	40,79
5	4,05	5,71	19,03	2,06	22,62	10,56	3,04	57,24
0	4,12	5,80	18,64	1,83	22,95	10,48	2,71	61,19
-5	4,20	5,85	18,48	1,63	23,15	10,68	0,90	87,34
-10	4,23	5,88	18,36	1,46	23,31	10,76	0,54	92,41

Аналогичные эксперименты были проведены и с рапой озера Барсакельмес. В таблице 4 представлены результаты исследований продолжительности испарения рапы на изменение ее состава.

В таблице 5 приведены данные состава жидкой фазы, образующейся при охлаждении рапы озера Барсакельмес, которые свидетельствуют, что при охлаждении рапы до температуры минус 5-10°С можно снизить содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в рапе до 0,13-0,53%, содержание хлорида натрия составляет 26,20-26,43%, хлорида магния 4,01-4,05%. Выход мирабилита составляет 5,16-6,07% от массы исходного раствора при температурах -5 ÷ -10°С.

Полученные данные свидетельствуют, что путем естественного испарения рапы озер Караумбет и Барсакельмес и садки хлорида натрия можно повысить содержание хлорида магния в рапе с 3,80-6,88% до 17%, а при последующей зимней садке полученных рассолов выделить глауберит и тем самым снизить содержание сульфата натрия до 0,54% и, соответственно, повысить содержание хлорида магния до 23%. Проведение зимней садки с выделением глауберита из исходной рапы или отбор рапы в зимнее время позволяет получить рассолы с содержанием сульфата натрия 0,13-0,53% и отказаться от зимней садки после естественного испарения рапы.

Таблице 4.

**Влияние продолжительности естественного испарения на состав рапы озера Барсакельмес (летняя садка)**

№ пп	Время, сутки	Высота слоя, см	Химический состав, масс. %				Солевой состав, масс. %			Масса $\text{NaCl}$ , %
			$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{MgCl}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	
1	0	40,33	10,67	0,96	17,90	1,90	3,80	24,82	2,81	0,00
2	10	35,14	10,01	1,16	17,27	2,20	4,61	22,78	3,26	6,65
3	20	32,38	9,63	1,35	17,05	2,43	5,33	21,53	3,60	10,16
4	40	27,27	8,32	1,97	16,29	3,20	7,79	17,25	4,74	17,19
5	50	21,26	7,68	2,32	16,03	3,62	9,17	15,12	5,36	19,39
6	60	20,40	6,45	2,82	15,63	4,22	11,15	12,02	6,24	21,61
7	70	19,03	5,35	3,59	15,08	5,13	14,21	7,35	7,58	23,79
8	80	18,29	4,65	4,42	14,11	4,46	17,33	6,15	8,72	24,98

Таблица 5.

## Химический состав жидкой фазы, образующейся при охлаждении рапы озера Барсакельмес

Температура, °С	Химический состав, масс. %				Солевой состав, масс. %			Выход мирабилита, %
	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
30,0	10,67	0,96	17,90	1,90	3,80	24,82	2,81	0,00
25,0	10,67	0,96	17,90	1,90	3,80	24,82	2,81	0,00
20,0	10,67	0,96	17,90	1,90	3,80	24,82	2,81	0,00
15,0	10,67	0,96	17,90	1,90	3,80	24,82	2,81	0,00
10,0	10,67	0,96	17,90	1,90	3,80	24,82	2,81	0,00
5,0	10,65	0,96	17,97	1,78	3,82	24,94	2,63	0,42
2,5	10,64	0,97	18,05	1,66	3,83	25,04	2,45	0,81
0,0	10,61	0,97	18,17	1,45	3,86	25,23	2,14	1,51
-2,5	10,52	1,00	18,64	0,72	3,96	25,88	1,07	3,95
-5,0	10,47	1,01	18,87	0,36	4,01	26,20	0,53	5,16
-7,5	10,45	1,02	19,00	0,18	4,03	26,36	0,27	5,77
-10,0	10,44	1,02	19,06	0,09	4,05	26,43	0,13	6,07

Таким образом проведенные исследования показали, что путем летней садки NaCl и зимней садки Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурах от 10°C до минус 5°C можно получить из рапы озера Караумбет растворы с содержанием 22-23% MgCl<sub>2</sub>, 2-3% NaCl и 0,54-4,21% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, пригодных для промышленной переработки на MgCl<sub>2</sub>. Выделенные в процессе летней и зимней садки NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> также можно использовать в производстве с выделением более чистых солей. Из рапы озера Барсакельмес после естественного испарения можно получить растворы, содержащие до 14-

17% MgCl<sub>2</sub>, 7-9% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6-7% NaCl. После зимней садки до температуры минус 5°C полученные растворы содержат 0,53% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4,01% MgCl<sub>2</sub> и 26,20% NaCl. Поэтому для промышленного производства рапу с озер Караумбет и Барсакельмес желательно отбирать в искусственные бассейны в зимнее время, когда содержание сульфатов в рапе минимально, затем подвергать естественному испарению в летнее время и только после этого использовать в промышленных условиях для дальнейшей переработки.

## Список литературы:

1. Бобокулова О.С., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Соли озер Караумбет и Барсакельмес – сырье для получения солей магния. //Химия и химическая технология. № 1, 2014, С. 2-7.
2. Бочкарёва И.Н. Изотерма 45 °С водно-солевой системы Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> // Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – H<sub>2</sub>O. // Труды ВНИИГа. Вып. 52. – Л.-М.: Химия. 1967. С. 141-162.
3. ГОСТ 24024.12-81. Неорганические соединения. Метод определения сульфатов. 1981. – 4 с.
4. Мирзакулов Х.Ч., Бобокулова О.С., Джураева Г.Х. Испытания технологии получения гидроксида и оксида магния из рапы озер Караумбет и Барсакельмес. Сб. трудов республиканской НТК «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности». Кунград, 2010, С. 140-141.
5. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. / Винник М.М., Ербакова Л.Н., Зайцев П.И. и др. – М.: Химия. – 1975. – 215 с.
6. Патент РУз № IAP 04526 «Способ переработки природных рассолов, содержащих хлориды и сульфаты натрия и магния». Туробжанов С.М., Мирзакулов Х.Ч., Асамов Д.Д., Бобокулова О.С. и др. Кл. С 01 F 11/00, Бюл. №7, 2012.
7. Постановление Президента Республики Узбекистан № ПП-1442 от 15.12.2010 г. «О приоритетах развития промышленности республики Узбекистан в 2011-2015 годах». 4 с.
8. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Госхимиздат, 1967. – 30 с.
9. Сапаров Г.М. Исследование растворимости солей в системе Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> // Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – H<sub>2</sub>O при 0 °С. // VIII Всес. совещ. по физ.-хим. анал.: Тез докл. – Саратов. 1991. С. 49.
10. Справочник по растворимости. В 3-х т. /Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В., под. ред. Кафарова В.В. – Л.: Наука. 1970. Т. 3. Кн. 3. – 1222 с.