

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.846+661.152.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-109-118>

Поступила в редакцию 13.10.2020
Received 13.10.2020

А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин, Г. Х. Черчес

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТА

Аннотация. Приведены результаты исследований физико-химических закономерностей кислотного разложения магнийсодержащего сырья и определен оптимальный технологический режим отдельных стадий получения сульфата магния. Установлено, что процесс получения сульфата магния на основе доломита включает следующие стадии: разложение магнийсодержащего сырья серной кислотой; фильтрацию образующейся суспензии с отделением сульфата кальция и нерастворимого остатка с последующей промывкой; кристаллизацию и выделение сульфата магния; сушку целевого продукта. Основными технологическими параметрами, определяющими стадию сернокислотного разложения являются: норма серной кислоты, продолжительность разложения, способ и порядок введения реагентов, содержание сульфата магния в жидкой фазе суспензии. При этом концентрация серной кислоты не может рассматриваться в качестве основного технологического параметра, поскольку ее численное значение выбирается в зависимости от величины конечного содержания сульфата магния в жидкой фазе, которое в свою очередь определяется его растворимостью в воде. Доказано, что применение флокулянта на стадии разложения обеспечивает повышенную скорость фильтрации, улучшение показателей фильтрата, а также сохранение фильтровальной ткани в незагрязненном виде. Результаты химического и рентгенофазового анализов подтвердили, что сульфат магния, полученный из отечественного сырья доломита, по своему составу аналогичен сульфату магния, полученному из зарубежных видов магнийсодержащего сырья – магнезита, брусита, и полностью соответствует требованиям ТУ 2141-016-32496445-00 «Магний сернокислый».

Ключевые слова: сульфат магния, магнийсодержащие удобрения, тепличное хозяйство, капельный полив, доломит, серная кислота, технология, производство

Для цитирования. Гаврилюк, А. Н. Физико-химические особенности кислотного разложения доломита / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин, Г. Х. Черчес // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 109–118. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-109-118>

A. N. Hauryliuk, O. B. Dormeshkin, G. Kh. Cherches

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF ACID DECOMPOSITION OF DOLOMITE

Abstract. The results of studies of the physico-chemical regularities of the acid decomposition of magnesium-containing raw materials are presented and the optimal technological mode of the individual stages of obtaining magnesium sulfate is determined. It has been established that the process of obtaining magnesium sulfate based on dolomite includes the following stages: decomposition of magnesium-containing raw materials with sulfuric acid; filtration of the resulting suspension with separation of calcium sulfate and insoluble residue and subsequent washing; crystallization and separation of magnesium sulfate; drying the target product. The main technological parameters that determine the stage of sulfuric acid decomposition are: the rate of sulfuric acid, the duration of decomposition, the method and procedure for introducing reagents, the content of magnesium sulfate in the liquid phase of the suspension. In this case, the concentration of sulfuric acid cannot be considered as the main technological parameter, since its numerical value is selected depending on the value of the final content of magnesium sulfate in the liquid phase, which in turn is determined by its solubility in water. It has been proven that the use of a flocculant at the decomposition stage provides an increased filtration rate, improved filtration performance, as well as keeping the filter cloth uncontaminated. The results of chemical and X-ray phase analyzes confirmed that magnesium sulfate obtained from domestic dolomite raw materials in its composition corresponds to magnesium sulfate obtained from foreign types of magnesium-containing raw materials – magnesite, brucite – and fully complies with the requirements of TU 2141-016-32496445-00 “Magnesium sulfate”.

Keywords: magnesium sulfate, magnesium-containing fertilizers, greenhouse facilities, drip irrigation, dolomite, sulfuric acid, technology, production

For citation. Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Cherches G. Kh. Physico-chemical features of acid decomposition of dolomite. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 1, pp. 109–118 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-109-118>

Введение. Одним из широко востребованных видов магнийсодержащих продуктов является сульфат магния, применяемый в различных отраслях промышленности. Особенно сульфат магния используется в сельском хозяйстве, что обусловлено значительной и многофункциональной ролью магния в протекающих в растениях биохимических процессах и его влиянием на качество и урожайность продукции. Важным фактором, обеспечивающим положительный эффект от применения магнийсодержащего удобрения, его химический состав. В частности, водорастворимые соли, такие как сульфат магния, калимагнезия, магниевая селитра, способны достаточно быстро повысить содержание магния в почве, тогда как водонерастворимым соединениям требуется длительное время для перевода элемента в доступную растениям форму. Кроме того, в настоящее время наблюдается активное внедрение новых агрохимических технологий, основанных на применении систем точечного (капиллярного) полива. Основными удобрениями, которые используются в тепличном овощеводстве, являются водорастворимые бесхлорные удобрения, такие как сульфаты магния и калия, калиевая, магниевая и кальциевая селитра, монокалийфосфат и др. Однако эти удобрения в Республике Беларусь не производятся, а импортируются, что приводит к существенному удорожанию конечной продукции.

В литературе имеются сведения об использовании в качестве сырья различных магнийсодержащих минералов [1, 2], а также в исследованиях процесса их сернокислотного разложения [3–8]. Большинство описанных способов заключается в разложении магнийсодержащего сырья серной кислотой или другими реагентами с последующим отделением твердой фазы и кристаллизацией сульфата магния из полученного раствора. Наиболее распространенным сырьем для получения сульфата магния этими способами является природный или каустический магнезит, брусит [9, 10]. Беларусь не располагает собственными месторождениями брусита и магнезита, а экспорт этих руд повлечет возрастание себестоимости продукции. В то же время практически во всех странах СНГ, включая Республику Беларусь, имеются крупные месторождения доломита. Выполненный авторами сравнительный расчет затрат для различных видов магнийсодержащих минералов (брусит, магнезит и доломит) показал, что при использовании доломита вклад сырьевой составляющей в себестоимость продукции на 25–30 % ниже. Имеется ряд работ, в которых описаны способы получения сульфата магния из доломита различных месторождений. Некоторые из этих способов включают обработку доломита серной кислотой и получение раствора сульфата магния как промежуточного или побочного, но не целевого продукта [8]. В работе [7] приведены параметры осуществления всех стадий процесса, однако используемый доломит (Египет) значительно отличается по составу от доломита Беларуси, а предлагаемый способ включает стадию упаривания раствора для кристаллизации продукта, что энергетически невыгодно. В ряде публикаций технологические параметры стадии кислотного разложения доломита, а также условия кристаллизации и сушки продукта не приводятся, вследствие чего реализовать процесс на основании имеющихся литературных данных не представляется возможным. Кроме того, как показал литературный анализ, химический и минералогический состав доломитов известных месторождений имеет существенные особенности, что требует выполнения самостоятельного цикла исследований как стадии сернокислотного разложения, так и других стадий для каждого вида, а также месторождения доломита.

В связи с этим цель исследований – изучение физико-химических особенностей кислотного разложения в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при получении сульфата магния на основе доломита месторождения «Руба» (Республика Беларусь).

Методика эксперимента и методы исследования. В качестве исходных веществ использовали доломитовую муку, выпускаемую ОАО «Доломит», следующего химического состава, мас. %: MgO 18,4–21,5; CaO 26,4–29,9; Fe_2O_3 0,1–0,5; Al_2O_3 0,2–1,5; H_2O 0,1–0,7; нерастворимый в соляной кислоте остаток 2,7–13,0. По данным выполненного рентгенофазового анализа основной кристаллической фазой всех использованных образцов является $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – доломит. Преимущественная фаза нерастворимого остатка – кварц SiO_2 , из других нерастворимых примесей присутствуют силикаты сложного состава.

Для разложения доломита использовали серную кислоту квалификации «х.ч.» с массовой долей H_2SO_4 95 % и техническую серную кислоту с массовой долей H_2SO_4 93–96 %. Для обеспечения

на стадии кислотного разложения требуемой концентрации сульфата магния и соотношения Ж : Т в систему вводили раствор разбавления, для приготовления которого использовали $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.», рециркулируемые маточные растворы и промывные фильтраты, дистиллированную воду.

Изучено влияние на процесс сернокислотного разложения следующих технологических параметров: норма расхода серной кислоты, продолжительность разложения, порядок смешения реагентов, содержание сульфата магния в жидкой фазе суспензии, соотношение Ж : Т, вида и концентрации раствора разбавления. На стадии фильтрации определяли влияние условий отмывки, а также видов фильтрующих тканей на качество образующихся осадков. Стадию кристаллизации и выделения сульфата магния изучали в зависимости от концентрации раствора, величины рН, температуры.

Содержание магния и кальция определяли комплексонометрическим методом по стандартным методикам. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker», электронно-микроскопический анализ – при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM–5610LV. Для определения дисперсности использовали лазерный микроанализатор размеров частиц «ANALYSETTE 22 NanoTec plus» фирмы FRITTSCH GmbH.

По результатам химического анализа рассчитывали коэффициенты разложения доломита и использования серной кислоты, массовую долю жидкой фазы, удерживаемой осадками и продуктами, содержание кристаллизационной воды в продукте. Коэффициент разложения доломита рассчитывали по количеству соединений магния, присутствующих в жидкой фазе полученной суспензии ($K_{\text{дол } 1}$), а также по количеству неразложившихся соединений магния, оставшихся в твердой фазе ($K_{\text{дол } 2}$), по формулам:

$$K_{\text{дол } 1} = (\text{MgSO}_4_{\text{ф}} + \text{MgSO}_4_{\text{п}} + \text{MgSO}_4_{\text{ос. вод}} - \text{MgSO}_4_{\text{р}}) / \text{MgSO}_4_{\text{д}},$$

$$K_{\text{дол } 2} = (\text{MgCO}_3_{\text{д}} - \text{MgCO}_3_{\text{ос}}) / \text{MgCO}_3_{\text{д}},$$

$$K_{\text{дол}} = (K_{\text{дол } 1} + K_{\text{дол } 2})/2,$$

где $\text{MgSO}_4_{\text{ф}}$, $\text{MgSO}_4_{\text{п}}$, $\text{MgSO}_4_{\text{р}}$ – содержание MgSO_4 в основном фильтрате, промывном фильтрате и растворе разбавления соответственно; $\text{MgSO}_4_{\text{ос. вод}}$ – содержание в осадке водорастворимых соединений магния в расчете на MgSO_4 ; $\text{MgSO}_4_{\text{д}}$, $\text{MgCO}_3_{\text{д}}$ – содержание в доломите соединений магния в расчете на MgSO_4 и MgCO_3 соответственно; $\text{MgCO}_3_{\text{ос}}$ – содержание в осадке соединений магния, растворимых в соляной кислоте, но не растворимых в воде в расчете на MgCO_3 ; содержание соединений магния в приведенных формулах выражено в граммах в расчете на полученную суспензию и навеску доломита.

Коэффициент использования серной кислоты ($K_{\text{кисл}}$) рассчитывали как отношение среднего значения коэффициента разложения доломита ($K_{\text{дол}}$) к норме расхода серной кислоты.

Кислотное разложение доломита проводили в термостатируемом реакторе, снабженном перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром. Процесс разложения проводили при температуре 70 °С, соответствующей максимальному содержанию сульфата магния в жидкой фазе. (Максимальная растворимость MgSO_4 достигается при 69 °С и составляет 37,1 % [11].) Норму расхода серной кислоты варьировали в пределах от 80 до 105 % от стехиометрического количества. Продолжительность разложения составляла от 0,3 до 5 ч. Массу и концентрацию раствора разбавления, а также количественное соотношение исходных веществ для его приготовления рассчитывали исходя из заданного содержания MgSO_4 в жидкой фазе продукционной суспензии, изменяемого в пределах 25–37 %, и соотношения Ж : Т = 2–7.

Результаты исследований и их обсуждение. *Стадия разложения.* Процесс разложения сопровождается интенсивным пенообразованием, поэтому исходные вещества подавали в реактор порционно. Скорость реакции, как правило, возрастает в присутствии избытка кислоты. Однако, как показал эксперимент, при введении сухого доломита в раствор серной кислоты даже при интенсивном перемешивании отдельные частицы доломита не смачивались, оставаясь на поверх-

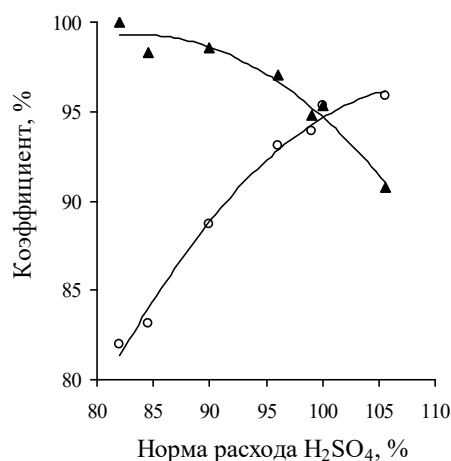
ности жидкости и уходили вместе с пеной. Как результат, скорость разложения доломита резко снижалась, поэтому в последующих опытах серную кислоту вводили в предварительно приготовленную суспензию доломита на основе раствора разбавления. Продолжительность введения серной кислоты в разных опытах составляла от 5 мин до 3 ч. В зависимости от массы навески доломита и объема реактора установлено, что при постепенном введении серной кислоты коэффициент разложения доломита ниже, чем при быстром введении всего количества при одинаковой суммарной продолжительности процесса.

Зависимость коэффициента разложения доломита от продолжительности процесса изучена в первую очередь при стехиометрической норме расхода серной кислоты. Количество сульфата магния и воды для приготовления раствора разбавления рассчитывали исходя из содержания $MgSO_4$ в жидкой фазе суспензии в реакторе, равного 30 %, при условии полного разложения доломита и соотношения Ж : Т, равного 7. Серную кислоту вводили в суспензию доломита в растворе разбавления в течение 5 мин. Установлено, что в течение первого часа реакция протекает интенсивно, затем замедляется, что, вероятно, обусловлено образованием осадка гипса, пассивирующего частицы доломита, несмотря на интенсивное перемешивание. Практически полное разложение доломита достигается при длительности процесса более 4 ч (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Зависимость коэффициент разложения доломита от продолжительности процесса
Table 1. Dependence of the decomposition coefficient of dolomite on the duration of the process

Продолжительность, ч	$K_{\text{дол}1}$	$K_{\text{дол}2}$	$K_{\text{дол}}$
1	88,1	88,0	88,1
2	91,6	89,7	90,6
3	96,9	96,3	96,6
4	99,4	99,4	99,4

Очевидно, что при стехиометрической норме расхода серной кислоты за счет неполного разложения доломита рН жидкой фазы суспензии остается кислой. Значение величины рН суспензии после стадии разложения оказывает существенное влияние на состав продукта, выделяемого на последующей стадии кристаллизации, в частности, на содержание кристаллизационной воды в сульфате магния. Определяющими факторами, обуславливающими выбор оптимальной величины рН суспензии, являются значения коэффициента разложения доломита и нормы расхода серной кислоты, а также их взаимосвязь с коэффициентом использования кислоты.



○ $K_{\text{дол}}$; ▲ $K_{\text{кисл}}$
Рис. 1. Зависимость $K_{\text{дол}}$ и $K_{\text{кисл}}$ от нормы расхода H_2SO_4 (продолжительность разложения доломита 3 ч)

Fig. 1. Dependence of K_{dol} and K_{acid} on the H_2SO_4 consumption rate (dolomite decomposition duration 3 h)

Очевидно, что при стехиометрической норме расхода серной кислоты за счет неполного разложения доломита рН жидкой фазы суспензии остается кислой. Значение величины рН суспензии после стадии разложения оказывает существенное влияние на состав продукта, выделяемого на последующей стадии кристаллизации, в частности, на содержание кристаллизационной воды в сульфате магния. Определяющими факторами, обуславливающими выбор оптимальной величины рН суспензии, являются значения коэффициента разложения доломита и нормы расхода серной кислоты, а также их взаимосвязь с коэффициентом использования кислоты.

Как видно из рис. 1, при уменьшении нормы расхода серной кислоты до 82 % от стехиометрической коэффициент разложения доломита уменьшается, а коэффициент использования кислоты закономерно возрастает. Высокие значения $K_{\text{кисл}}$ (выше 98 %) достигаются при норме расхода H_2SO_4 , составляющей 82–90 % от стехиометрической. Коэффициент разложения доломита при этом численно близок к норме расхода кислоты. Результаты экспериментов, полученные при других условиях, показали, что длительность процесса в исследованном интервале не оказывает существенного влияния на характер зависимости $K_{\text{дол}}$ от нормы расхода серной кислоты. В то же время влияние нормы расхода кислоты на коэффициент ее использования при увеличении длительности процесса проявляется в меньшей степени.

Анализ характера изменения величины рН суспензии в процессе разложения показал, что через 5 мин после введения первых порций кислоты в количестве около 20 % от стехиометрической величина рН ≈ 5 . Серная кислота,

введенная в количестве до 50 % от стехиометрического, взаимодействует практически полностью в течение 20–25 мин, о чем свидетельствует достигаемое к этому времени значение величины рН суспензии, равное 4–5. После введения серной кислоты около 75 % от стехиометрического для образования слабокислой суспензии с рН 3–4 требуется около часа. При добавлении большего количества кислоты увеличение рН суспензии выше 1 происходит в течение более длительного периода времени, что указывает на замедление процесса. При введении серной кислоты в количестве 82 % от стехиометрического ее полное использование достигается в течение 2,5 ч, что подтверждается установлением величины рН суспензии, равной 4. При норме расхода H_2SO_4 95–100 % при длительности процесса 3,5 ч суспензия оставалась кислой (рН \approx 1). Степень разложения при этом высока, но даже незначительное количество непрореагировавшей серной кислоты резко снижает рН суспензии.

Результаты экспериментов показали, что достаточно высокие значения коэффициента разложения соответствуют величине рН суспензии выше 3. Графическая зависимость влияния количества добавленной на стадии разложения доломита кислоты на продолжительность достижения величины рН суспензии в интервале 4–5, приведена на рис. 2. Полученные результаты позволили сделать вывод о характере протекания процесса кислотного разложения. Сернокислотное разложение доломита протекает достаточно интенсивно в начале процесса, затем скорость реакции уменьшается и для достижения полного разложения доломита и максимальной степени использования кислоты требуется довольно длительный период времени.

Температура разложения обусловлена растворимостью в системе $MgSO_4$ –вода, которая при 69 °С является максимальной и достигает 37,1 мас.%, поэтому температура разложения поддерживалась в интервале 70 ± 1 °С.

Стадия фильтрации. Полученную на стадии разложения суспензию расфилтровали методом горячего фильтрования для исключения преждевременной кристаллизации сульфата магния на фильтре. В качестве фильтрующего материала использовали бумажные фильтры «синяя» и «белая» лента, а также промышленную фильтровальную ткань марки «ВФ-21». Получаемые осадки удерживали значительное количество маточного раствора, в связи с чем осадки отмывали горячей водой, контролируя расход воды и рН фильтрата. Помимо однократной промывки, использовали способ противоточной трехступенчатой промывки осадка последовательно вторым и третьим промывными фильтратами предыдущих опытов, широко используемый в промышленности для промывки осадка фосфогипса в производстве экстракционной фосфорной кислоты [12]. Расход воды на промывку осадка рассчитывали исходя из массы и концентрации маточного раствора, промывного фильтрата и раствора разбавления. В другой серии опытов осадок отмывали до рН 4–5 промывного фильтрата. Для проведения рентгенофазового и химического анализов промытые осадки высушивали до постоянной массы на воздухе при комнатной температуре либо при 60 °С. Для определения дисперсного состава использовали отмывые влажные осадки.

По данным рентгенофазового анализа основной кристаллической фазой осадка является гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При использовании доломита с высоким содержанием нерастворимого остатка дополнительно идентифицируется примесь кварца, кроме того, эти осадки визуально более темные и влажные. Влажные осадки после фильтрации и отмывки содержали от 30 до 60 % маточного раствора (после основной фильтрации) и 20–40 % промывного фильтрата (после отмывки). Наблюдается корреляция между содержанием нерастворимого остатка в исходном образце доломита и долей жидкой фазы, удерживаемой в осадке на фильтре.

Осадок, образующийся при разложении доломита, является полидисперсным и включает частицы с размерами от 0,3 до 300 мкм. Размер частиц нерастворимых остатков находится в пределах

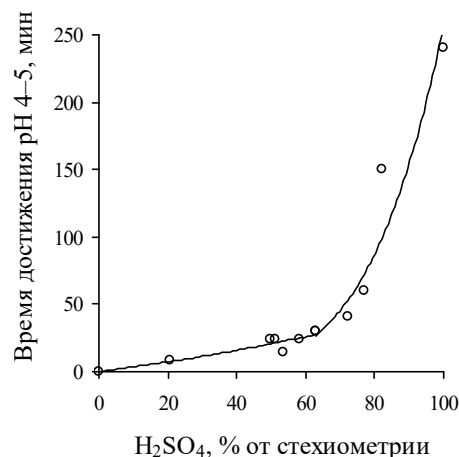


Рис. 2. Продолжительность достижения рН 4–5 в зависимости от нормы вводимой H_2SO_4

Fig. 2. Duration of reaching рН 4–5, depending on the rate of injected H_2SO_4

0,3–20 мкм. В осадке, образующемся при использовании образца доломита с более высоким содержанием нерастворимого остатка, частицы меньших размеров присутствуют в большем количестве (табл. 2). При сравнении распределения частиц по размерам в осадках, полученных при использовании образцов доломита, содержащих 3 и 13 % нерастворимого остатка содержание частиц размером менее 5 мкм, влияющих, очевидно, в большей степени на характеристики фильтрации, составляет 7,5 и 31,1 % соответственно; доля частиц с размерами менее 10 мкм составляет 16 и 63,5 %, менее 50 мкм – 51,4 и 98,0 %. Полученные данные позволяют сделать вывод, что низкая скорость фильтрации и высокая остаточная влажность осадков обусловлены присутствием нерастворимых мелкодисперсных примесей, содержащихся в исходном доломите.

Таблица 2. Дисперсный состав нерастворимых остатков доломита и осадков, полученных при сернокислотном разложении доломита

Table 2. Disperse composition of insoluble dolomite residues and sediments obtained by sulfuric acid decomposition of dolomite

Размер частиц, мкм	Дисперсный состав осадков, %			
	в нерастворимых остатках доломита		в осадках, полученных при разложении доломита	
	содержание нерастворимого остатка в доломите, %			
	3	13	3	13
≤ 1	16,2	14,7	4,1	4,2
1–5	48,3	53,3	3,4	26,9
5–10	31,8	18,3	8,5	32,4
10–20	3,7	13,7	–	–
10–50	–	–	35,4	34,5
50–100	–	–	0	0,4
100–200	–	–	40,7	0,7
200–300	–	–	7,9	0,9

Промывной фильтрат, получаемый после промывки осадка гипса, содержит 10–20 % $MgSO_4$ и при осуществлении циклического процесса может быть возвращен в составе раствора разбавления на стадию разложения доломита. С целью оптимизации процесса фильтрации и исключения проскока осадка в фильтрат выполнена серия экспериментов по изучению возможности применения вспомогательных реагентов. Результаты этих экспериментов позволили определить условия интенсификации процесса фильтрации путем введения доломита в виде суспензии, предварительно обработанной комбинацией реагентов, включающих анионный флокулянт марки Praestol 2515 в количестве 0,5–0,6 кг/т и пеногаситель NovoFoam 6015 4–5 кг/т, что обеспечивает увеличение скорости фильтрации в 5–10 раз и получение чистых насыщенных маточных растворов.

Стадия кристаллизации. Известно, что сульфат магния образует кристаллогидраты $MgSO_4 \cdot nH_2O$, где $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11$ и 12 [1, 22, 23]. В частности, из водных растворов при температурах в интервале 1,8–48,2 °С кристаллизуется $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (эпсомит); при 48,2–68 °С – $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (сакиит); выше 68 °С – $MgSO_4 \cdot H_2O$ (кизерит). Имеются данные о возможности осаждения метастабильной фазы $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ниже 48,2 °С и выше 68 °С совместно с эпсомитом и кизеритом соответственно [13]. Сообщается также о получении пересыщенных растворов сульфата магния при их охлаждении после упаривания [7], а также об увеличении ширины метастабильной зоны и индукционного периода при уменьшении температуры и степени пересыщения раствора [14]. Иные кристаллогидраты или их смеси кристаллизуются при определенных сочетаниях температуры и концентрации раствора [1, 15]. Серная кислота оказывает влияние как на растворимость сульфата магния, так и на состав кристаллизующейся твердой фазы [14]. При температуре 20–25 °С в присутствии H_2SO_4 с массовой долей до ~10 % растворимость сульфата магния снижается на 1–3 % и из раствора кристаллизуется $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. С ростом концентрации серной кислоты последовательно кристаллизуется смесь $MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O$, затем $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, смесь $MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot 5H_2O$, $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ и смесь $MgSO_4 \cdot 5H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O$. При кристаллизации

$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии серной кислоты наблюдается небольшое увеличение массовой доли MgSO_4 в насыщенном растворе. Имеются сведения, что при уменьшении pH раствора сульфата магния от 5 до 2, создаваемом добавлением серной кислоты, уменьшается скорость роста и размер монокристаллов $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [16].

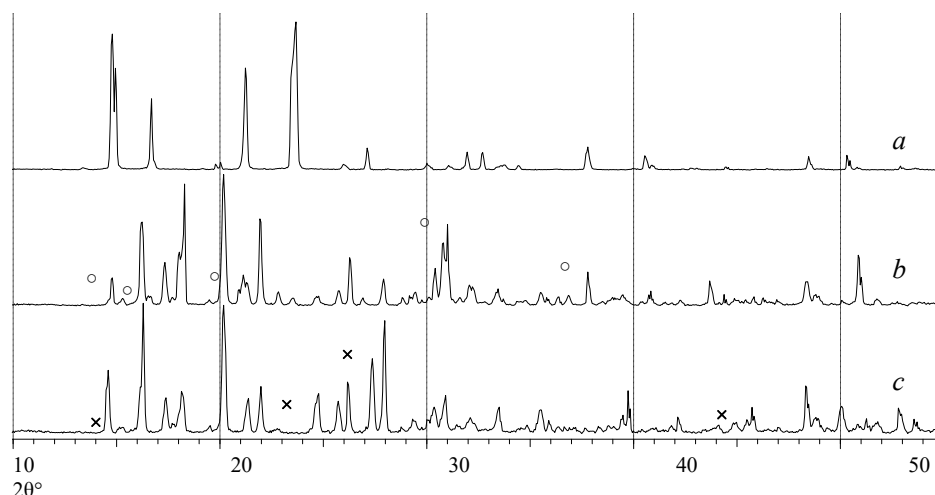
Процесс политермической кристаллизации сульфата магния изучался в зависимости от его содержания в растворе в интервале от 23,8 до 36,5 %, значений pH в интервале 1–4; при начальной температуре фильтратов 60–65 °С. Продукт высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Для установления оптимальных условий кристаллизации сульфата магния использовали модельные растворы, приготовленные из $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ реактивной квалификации (pH 5,5) и его смеси с серной кислотой (pH \approx 1). Соотношение MgSO_4 и H_2SO_4 в этом растворе соответствовало составу основного фильтрата, полученного в условиях, при которых $K_{\text{кисл}} = 95$ %.

При содержании сульфата магния в растворах выше 27 % кристаллы выделяли путем естественного охлаждения до комнатной температуры. При более низкой концентрации продукты выделяли путем предварительного упаривания и последующего охлаждения раствора. При содержании сульфата магния в растворе выше 32 % кристаллизация происходит с высокой скоростью с образованием большого количества мелких кристаллов, объем которых составляет около 80 % от объема суспензии. Кристаллизация из растворов, содержащих от 27 до 32 % MgSO_4 , начинается в интервале от 30 до 120 мин, а в случае 30 %-ного раствора – через 20–30 мин после начала фильтрации и протекает с образованием игольчатых кристаллов длиной до нескольких миллиметров.

Рентгенограммы кристаллов, выделенных из растворов с pH \approx 4, по межплоскостным расстояниям соответствуют семиводному сульфату магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, а). Однако на этих рентгенограммах наблюдается перераспределение интенсивностей некоторых рефлексов по сравнению с данными, приведенными в [17]. Из более кислых растворов, содержащих непрореагировавшую серную кислоту, наряду с $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются сульфаты магния с меньшим содержанием кристаллизационной воды – $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, б, в). Из модельных растворов MgSO_4 и $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ кристаллизовались $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Следует отметить, что по данным [7], количество кристаллизационной воды в сульфате магния связано с плотностью и концентрацией образующегося при упаривании раствора: при охлаждении раствора с плотностью от 1,35 до 1,45 г/мл (33–39 % MgSO_4) кристаллизуется $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, при увеличении плотности до 1,5 г/мл (43 % MgSO_4) – смесь $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рентгенограммы кристаллов, выделенных из растворов с плотностью 1,35; 1,4 и 1,45 г/мл, по межплоскостным расстояниям соответствуют $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, но отличаются по интенсивности некоторых рефлексов как друг от друга, так и от приведенных в базе данных [17], что, вероятно, объясняется увеличением кристалличности (упорядочением структуры) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при повышении концентрации и плотности исходного раствора.

По содержанию основного вещества (свыше 48,3 % MgSO_4) все полученные продукты удовлетворяют требованиям технических условий ТУ 2141–016–32496445–00. Магний сернокислый 7-водный и требованиям, предъявляемым к удобрениям, применяемым в тепличном овощеводстве.

Массовая доля MgSO_4 в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет 48,8 %, в $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 52,7 %, в $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 57,1 %. По результатам химического анализа содержание MgSO_4 в полученных продуктах составляет 48,3–56,0 %, что отвечает среднему значению n в $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, равному 7,1–5,2 (без учета присутствия примесей) и хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Однако полученные результаты не полностью соответствуют литературным данным по влиянию серной кислоты на состав твердой фазы в насыщенном растворе сульфата магния, согласно которым из растворов, содержащих серную кислоту в области концентраций, характерной для образующихся фильтратов, при комнатной температуре должен кристаллизоваться семиводный сульфат магния. Причиной данного несоответствия, по-видимому, является неравновесное состояние системы на стадии фильтрации продуктов в производственных условиях и образование метастабильных фаз. Образование пересыщенных растворов при упаривании растворов сульфата магния также может быть следствием неравновесного состояния системы, что согласуется с данными авторов [7, 14]. Не исключено также частичное удаление кристаллизации



$a - \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $b, c - \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (○); $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (×)

Рис. 3. Рентгенограммы сульфата магния. Значение pH основного фильтрата: $a - 4$; $b - 2$; $c - <1$

Fig. 3. XRD patterns of magnesium sulfate. pH value of the main filtrate: $a - 4$; $b - 2$; $c - <1$

онной воды на стадии сушки, чему может способствовать наличие серной кислоты в маточном растворе, удерживаемом продукционным кеком. Это подтверждается увеличением относительной интенсивности рефлексов, характерных для $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и снижением ее для $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на рентгенограммах промытых продуктов. Таким образом, количество кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата магния является следствием одновременного влияния pH и концентрации исходного раствора.

Заключение. Результаты исследования позволили сделать вывод о характере протекания процесса кислотного разложения. Достаточно высокие значения степени разложения доломита соответствуют достижению значений pH суспензии в интервале 3–4. Разложение доломита протекает достаточно интенсивно в начале процесса, затем скорость реакции уменьшается и для достижения полного разложения доломита при максимальной степени использования кислоты требуется довольно длительный период времени. Так, с увеличением нормы вводимой кислоты от 20 до 95 % от стехиометрической продолжительность достижения указанных значений pH возрастает от 5 до 210 мин. Условия проведения стадии кислотного разложения в значительной степени влияют на качество продукта, в частности на содержание кристаллизационной воды в сульфате магния. Поскольку высокие значения коэффициента разложения доломита при стехиометрической норме расхода серной кислоты или небольшом ее избытке достигаются в течение длительного времени, при неполном разложении доломита серная кислота остается не использованной и создает кислую среду образующейся суспензии. Полученный при таких условиях продукт включает кристаллогидраты сульфата магния с различным содержанием молекул воды. Семиводный сульфат магния кристаллизуется из растворов с pH 4–5,5. В состав продуктов, выделенных из более кислых растворов, помимо $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, входит $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в некоторых случаях $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. По результатам химического анализа содержание MgSO_4 в полученных продуктах составляет 48,3–56,0 %, что отвечает среднему значению n в $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, равному 7,1–5,2, и удовлетворяет требованиям технических условий «Магний сернокислый 7-водный» (свыше 48,3 % MgSO_4), а также требованиям, предъявляемым к удобрениям, применяемым в тепличном овощеводстве.

Образующийся при разложении доломита и выделяемый на стадии фильтрации осадок является полидисперсным с размерами частицы от 0,3 до 300 мкм. Установлено, что эффективность протекания стадий фильтрации и кристаллизации, остаточная влажность и химико-технологические свойства осадков определяются содержанием нерастворимых примесей в исходном доломите и сульфата магния в жидкой фазе. Так, при использовании доломита, содержащего 3 и 13 % нерастворимого остатка, содержание частиц размером менее 5 мкм, влияющих в значительной

степени на скорость фильтрации и остаточную влажность, составляет 7,5 и 31,1 % соответственно; доля частиц с размерами менее 10 мкм составляет 16 и 63,5 %, менее 50 мкм – 51,4 и 98,0 %. При содержании сульфата магния в жидкой фазе, соответствующем его максимальной растворимости 37 %, образуется малотекучая и трудно фильтрующаяся суспензия; при содержании $MgSO_4$ ниже 27 % для кристаллизации продукта требуется доупаривание фильтрата. Оптимальное содержание сульфата магния в суспензии, обеспечивающее наиболее эффективное протекание стадий фильтрации и упарки, составляет 30 %. Создание требуемой концентрации раствора сульфата магния обеспечивается путем рециркуляции на стадию разложения маточного раствора после выделения продукта и промывного фильтрата после промывки осадка гипса. Результаты исследований позволяют обосновать выбор оптимальных параметров при разработке технологического процесса.

Список использованных источников

1. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): в 2 ч. / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – 792 с.
2. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – Изд. 4-е, пер. и доп. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
3. Магнезиальный цемент и способ его получения: пат. 2344102 РФ, МПК С 04 В 9/04, С 01 F 5/40 / А. В. Калинин, О. В. Калинина. Оpubл. 20.01.2009.
4. Способ получения оксида магния: пат. 2128626 РФ, МПК С 01 F 5/02 / В. М. Мазалов, В. П. Дворник, Ю. Ю. Александров [и др.]. Оpubл. 10.04.1999.
5. Способ получения магнезиевого удобрения: пат. 2206554 РФ, МПК С 05 D 5/00, 9/00 / В. Н. Макаров, Н. К. Манакова, В. И. Калинин [и др.]. Оpubл. 20.06.2003.
6. Способ комплексной переработки магнезий-силикатосодержащего сырья: пат. 2285666 РФ, МПК С 01 F 5/06, С 01 В 33/142 / М. М. Григорович, Л. И. Мельник, Р. М. Кузьмина. Оpubл. 20.10.2006.
7. Rashad, M. M. Chemical processing of dolomite associated with the phosphorites for production of magnesium sulfate heptahydrate / M. M. Rashad, H. M. Baioumy // The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. – 2005. – N 2 – P. 174–183.
8. Кузьменков, Д. М. Получение из доломита синтетического гипса и конверсия его на гипсовые вяжущие: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Д. М. Кузьменков. – Минск, 2014. – 24 с.
9. Способ получения сульфата магния: пат. 2104936 РФ, МПК С 01 F 5/40 / К. Н. Овчинникова, З. Н. Попкова, Р. И. Уманский [и др.]. Оpubл. 20.02.1998.
10. Способ получения сульфата магния: пат. 2078041 РФ, МПК С 01 F 5/40 / А. П. Кулинич, И. П. Добровольский, С. В. Попова [и др.]. Оpubл. 27.04.1997.
11. Коган, В. Б. Справочник по растворимости: в 3-х т. / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Л.: Издательство АН СССР, 1961. – Т. 1, кн. 1. – 960 с.
12. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): в 2-х ч. / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – Ч. 2. – 768 с.
13. Foster, W. R. Hexahydrate ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) as an Efflorescence of Some Ohio Dolomites / W. R. Foster, K. V. Hoover // The Ohio Journal of Science. – 1963. – N 4 – P. 152–158.
14. Коган, В. Б. Справочник по растворимости: в 3-х т. / В. Б. Коган, С. К. Огородников, В. В. Кафаров. – Л.: Наука, 1969. – Т. 3, кн. 1. – 944 с.
15. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский, И. Е. Малашонок, Н. И. Воробьев [и др.]. – Минск: ФФИ, 1996. – 372 с.
16. Ramalingom, S. Crystallization and Characterization of Orthorhombic β - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ / S. Ramalingom, J. Podder, N. Kalkura // Crystal Research and Technology. – 2001. – N 12 – P. 1357–1364. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200112\)36:12<1357::aid-cratt1357>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200112)36:12<1357::aid-cratt1357>3.0.co;2-7)
17. JCPDS International Centre for Diffraction Data [Electronic Resource]. – Mode of acces: <https://www.icdd.com/>

References

1. Pozin M. E. *Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids). Part. 1.* Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 792 p. (in Russian).
2. Karyakin Q. V., Angelov I. I. *Pure chemicals.* Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 408 p. (in Russian).
3. Kalinin A. V., Kalinina O. V. *Magnesia cement and its production method.* Patent Russian Federation, no. 2344102. Publ. date 20 January 2009 (in Russian).
4. Mazalov V. M., Dvornik V. P., Aleksandrov U. U., Oleinikov Yu. V., Paramonov G. P. *Method for producing magnesium oxide.* Patent Russian Federation, no. 2128626. Publ. date 10 April 1999 (in Russian).
5. Makarov V. N., Manakova N. K., Kalinnikov V. I., Nikonov V. V., Lukina N. V. *Method for obtaining magnesium fertilizer.* Patent Russian Federation, no. 2206554. Publ. date 20 Juny 2003 (in Russian).

6. Grigorovich M. M., Melnik L. I., Kuzmina R. M. *Method for complex processing of magnesium-silicate-containing raw materials*. Patent Russian Federation, no. 2285666. Publ date 20 October 2006 (in Russian).
7. Rashad M. M., Baioumy H. M. Chemical processing of dolomite associated with the phosphorites for production of magnesium sulfate heptahydrate. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2005, no. 2, pp. 174–183.
8. Kuzmenkov D. M. *Preparation of synthetic gypsum from the dolomite and conversion it to alabaster binding material*. Minsk, 2014. 24 p. (in Russian).
9. Ovchinnikova K. M., Popkova Z. N., Umanskiy R. I., Novikov P. N. *Method for producing magnesium sulfate*. Patent Russian Federation, no. 2104936. Publ date 20 February 1998 (in Russian).
10. Kulinich A. P., Dobrovolskiy I. P., Popova S. V. Method for producing magnesium sulfate. Patent Russian Federation, no. 2078041. Publ date 27 April 1997 (in Russian).
11. Kogan V. B., Friedman V. M., Kafalov V. V. *Solubility Handbook. Vol. 1, book 1*. Leningrad, Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1961. 960 p. (in Russian).
12. Pozin M. E. *Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids). Part. 2*. Leningrad, Khimiya Publ., Leningrad branch, 1974. 768 p. (in Russian).
13. Foster W. R., Hoover K. V. Hexahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as an Efflorescence of Some Ohio Dolomites. *The Ohio Journal of Science*, 1963, no. 4, pp. 152–158.
14. Kogan V. B., Ogorodnikov S. K., Kafarov V. V. *Solubility Handbook. Vol. 3, book 1*. Leningrad, Nauka Publ., 1969. 944 p. (in Russian).
15. Malashonok I. E., Vorobiev N. I., Barannikova T. I., Mel'nikova R. Ya., Zharskii I. M. Properties and methods of substance identification in inorganic technology. Minsk, Fund for fundamental research, 1996. 372 p. (in Russian).
16. Ramalingom S., Podder J., Kalkura N. Crystallization and Characterization of Orthorhombic $\beta\text{-MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Crystal Research and Technology*, 2001, no. 12, pp. 1357–1364. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200112\)36:12<1357::aid-crat1357>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200112)36:12<1357::aid-crat1357>3.0.co;2-7)
17. JCPDS International Centre for Diffraction Data Available at: <https://www.icdd.com/>

Информация об авторах

Гаврилюк Андрей Николаевич – канд. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Дормешкин Олег Борисович – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Черчес Галина Хаимовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gech@inbox.ru

Information about the authors

Andrei N. Hauryliuk – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Oleg B. Dormeshkin – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Galina Kh. Cherches – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gech@inbox.ru