

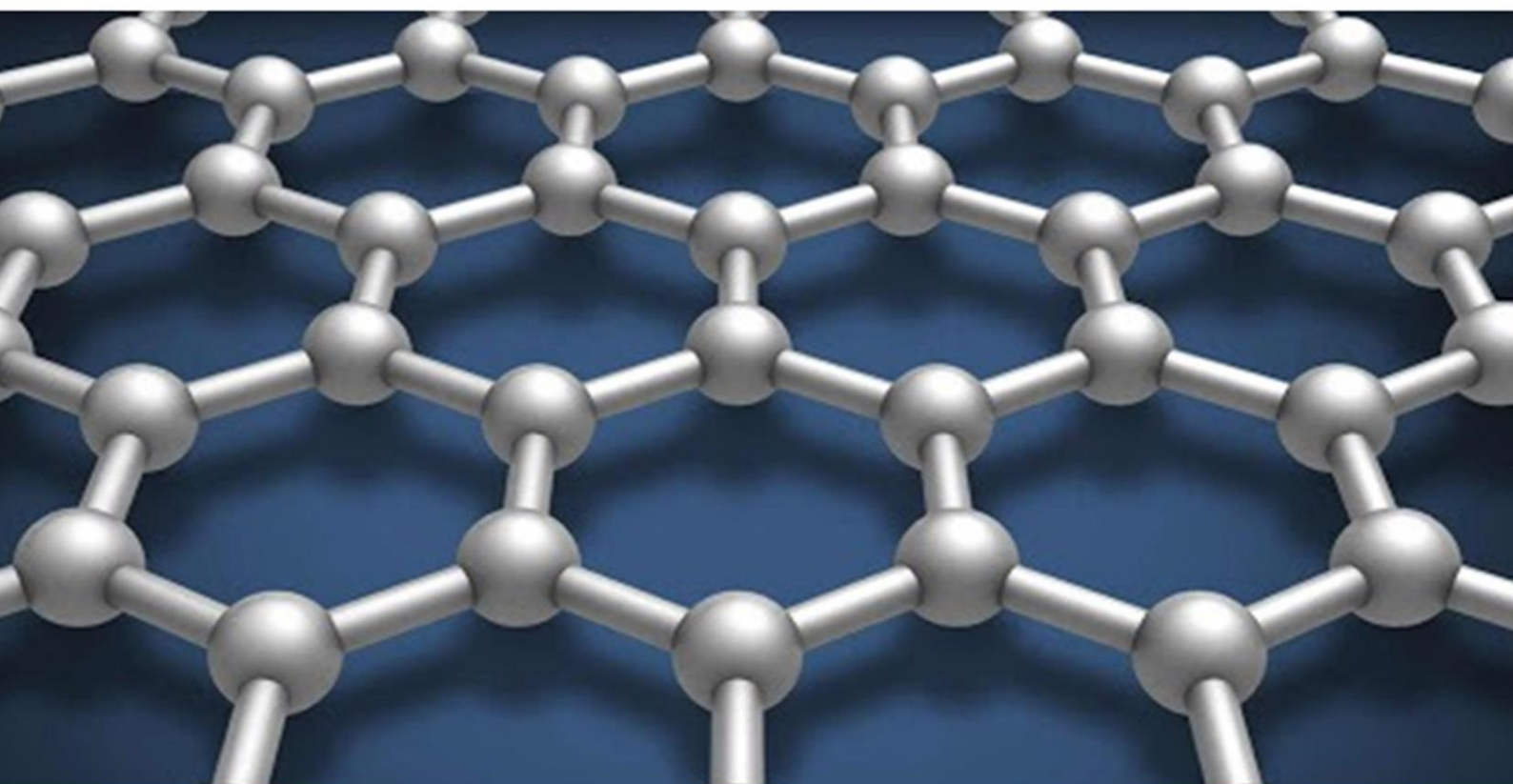
ISSN 2091-5527

№ 3/2026

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 661.632.14+ 661.632.17

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Бобокулова Ойгул Соатовна¹, Зулярова Нигора Шарафиддиновна¹,
Самадий Муроджон Абдусалимзода², Тожиев Рустамбек Расулович³,
Усманов Илхам Икрамович², Кенжаев Миржалол Эркинович¹

¹Ташкентский химико-технологический институт

²Каришинский государственный технический университет

³Ферганский государственный технический университет

Аннотация. Приведены результаты исследований переработки природного доломита 40% азотной кислотой, установлены оптимальные технологические параметры процесса разложения, при которых степень разложения достигает 98,58-99,88%. Рассчитаны кинетические параметры процесса и показано, что процесс описывается уравнением Аррениуса, а средняя энергия активации составляет 15 кДж/моль и согласуется с характерными энергиями для диффузионно-ограниченных реакций.

Ключевые слова: доломит, азотная кислота, степень разложения, константа скорости реакции, энергия активации.

Введение. Гранулированный нитрат кальция и жидкие удобрения, содержащие нитрат кальция являются эффективными удобрениями для засоленных почв за счет снижения влияния засоления на рост и развитие растений [1]. Водорастворимый кальций снижает поступление в растения ионов хлора, натрия, магния, фосфора, что приводит к восстановлению равновесия в тканях снижает токсическое действие засоления [2].

В Узбекистане более 60% поливных земель имеют среднее или сильное засоление, в следствии чего их производительность в 1,5-2,5 раза ниже, чем на несоленых почвах [3].

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям по получению нитрата кальция с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами и жидких удобрений на его основе. Нитрат кальция является побочным продуктом производства сложных фосфорсодержащих удобрений азотнокислотным разложением качественного фосфатного сырья [4, 5]. Получаемый в результате побочный продукт - четырехводный нитрат кальция обладает очень плохими свойствами, поглощает влагу из воздуха и расплывается. Для улучшения его свойств применяют различные методы: покрытие кристаллов нитрата кальция пленкой гидрофобного вещества, в качестве которых используют парафинистый мазут и смеси, состоящие из парафина, вазелина и сырой каменноугольной смолы, а также парафина с парафинистым мазутом, опудривание или смешение с мелом, фосфоритным шламом, обработку поверхности гранул водным раствором углеаммонийных солей с

последующей сушкой, покрытие гранул смесью воска и минерального масла [6, 7].

В связи с отсутствием в республике качественного фосфатного сырья с высоким содержанием фосфора, производств азотнокислотным их разложением и, соответственно, образования побочного продукта переработки - тетрагидрата нитрата кальция отсутствуют проводятся исследования по получению жидких азотно-кальциевых удобрений с использованием кальцийсодержащих минералов, отходов промышленных производств, а также бедных высококарбонатных фосфоритов и продуктов их обогащения [8-10].

Для расширения используемых видов кальцийсодержащего сырья, снижения себестоимости получаемых жидких азотно-кальциевых удобрений и получения дополнительно соединений магния исследования были направлены на получение удобрений с использованием в качестве кальцийсодержащего сырья природного минерала - доломита. Выбор этого кальцийсодержащего сырья связан с близостью производства азотной кислоты и аммиака на АО «Навоiazот» и тем, что доломит этого месторождения изучен недостаточно.

Объекты и методы исследования. Для проведения исследований использовали доломит месторождения Навбахор в Навоийской области состава (масс. %): 34,2% CaO, 18,5% MgO, 0,43% Al₂O₃, 1,33 % SiO₂, 0,48% SO₃, 0,06% K₂O, 0,11% Fe₂O₃, и 43,61% CO₂

Изучение процесса разложения проводили в фарфоровом стакане с механической мешалкой. Предварительно доломит подвергали декарбонизации в фарфоровой чашке при

интенсивном перемешивании с 57% азотной кислотой из расчета 30-50% на разложение доломита, переносили в стакан для разложения, приливали воду и оставшуюся часть азотной кислоты до получения 40% кислоты при общей норме 57% азотной кислоты 100-150%.

Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами химического анализа [11].

Результаты и их обсуждение. Исследования влияния нормы азотной кислоты на степень извлечения кальция и магния в раствор изучали 40% азотной кислотой при окружающей температуре 20-25 °С и продолжительности процесса 30 минут. Степень разложения доломита определяли по количеству СаО и MgO перешедших в раствор 40% азотной кислоты по отношению к общему их содержанию в доломите. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблице 1

Влияние нормы азотной кислоты на химический состав и степень разложения доломита

№	Норма HNO ₃ , %	СаО, %	MgO, %	Степень разложения, %
1	100	33,30	18,46	98,58
2	105	32,48	17,83	99,11
3	125	28,37	15,58	99,18
4	150	23,72	12,99	99,78

Из таблицы видно, что с повышением нормы азотной кислоты содержание основных компонентов доломита - оксида кальция и оксида магния снижаются. Это объясняется увеличением общей массы продуктов разложения. Так, при разложении доломита содержание СаО снижается 33,30%, при нормы азотной кислоты 100 % от стехиометрии до 23,72%, при норме 150%, а содержания MgO при этом снижается с 18,46% до 12,99%.

Степень разложения доломита с повышением нормы азотной кислоты увеличивается. Так, если при норме азотной кислоты 100% она составляет 98,58%, то при норме кислоты 105 % повышается до 99,11% и до 99,78% при норме 150%. Отсюда следует, что для достижения степени разложения доломита более 99% 40 % азотной кислотой норма должна быть не менее 105 %.

На основании полученных результатов по разложению доломита 40% азотной кислотой показана возможность получения азотнокислотной пульпы для дальнейшей переработки на жидкие азотно-кальциевые удобрения.

Кинетические исследования разложения доломита месторождения Навбахор 40% азотной кислотой проводили при норме кислоты 100% от стехиометрии на разложение карбонатов кальция и магния, температурах 20, 30, 40 и 50°C, при постоянной скорости перемешивания. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Из полученных данных видно, что процесс разложения доломита азотной кислотой протекает с большой скоростью и за первые три минуты взаимодействия в кислоту переходит более 90% СаО и MgO в интервале температур 20-50°C.

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности процесса на степень разложения доломита 40% азотной кислотой при норме 100 %

№t, °C	Степень разложения (СаО+MgO), %					
	3 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин
1 20	90,34	93,21	95,35	96,69	97,85	98,58
2 30	92,95	95,47	97,11	97,89	98,65	99,23
3 40	93,64	96,01	97,46	98,31	98,97	99,59
4 50	94,73	96,75	97,95	98,65	99,25	99,88

Процесс разложения практически завершается в течении 15 минут и степень разложения при этом превышает 96%. Данные влияния температуры и продолжительности процесса на степень разложения доломита азотной кислотой, интерпретированные на рисунке 1, позволяют рассчитать кинетические параметры процесса.

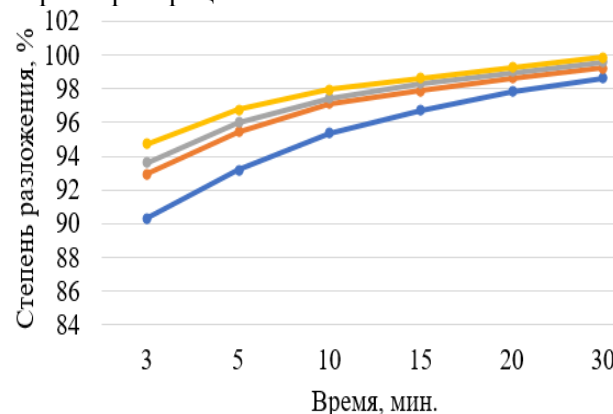


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности процесса на степень разложения доломита при температурах 20, 30, 40, 50°C

В таблице 3 приведены данные расчетов зависимости изменения коэффициента разложения ($K_{\text{разл.}}$) от константы скорости при норме кислоты 100% от стехиометрии, температурах 293-323 К и продолжительности процесса 30 минут. Для этого были рассчитаны константа скорости реакции k для времени 3, 5, 10, 15, 20 и 30 минут для температур 20, 30, 40 и 50 °C.

Таблица 3

**Зависимость изменения константы скорости и разложения доломита
от температуры и продолжительности процесса**

Время (τ), мин.	1/T, K ⁻¹	k, мин ⁻¹	ln k	Lgk
293 K				
3	0,00341			-0,109
5	0,00341	0,524	-0,646	-0,281
10	0,00341	0,307	-1,179	-0,512
15	0,00341	0,210	-1,560	-0,677
20	0,00341	0,157	-1,850	-0,803
30	0,00341	0,110	-2,207	-0,958
303 K				
3	0,00330	0,689	-0,372	-0,162
5	0,00330	0,533	-0,630	-0,274
10	0,00330	0,354	-1,039	-0,451
15	0,00330	0,213	-1,546	-0,671
20	0,00330	0,159	-1,838	-0,798
30	0,00330	0,112	-2,195	-0,953
313 K				
3	0,00319	0,693	-0,366	-0,159
5	0,00319	0,538	-0,619	-0,269
10	0,00319	0,366	-1,005	-0,436
15	0,00319	0,217	-1,529	-0,664
20	0,00319	0,160	-1,829	-0,794
30	0,00319	0,113	-2,188	-0,950
323 K				
3	0,00310	0,700	-0,357	-0,155
5	0,00310	0,543	-0,608	-0,264
10	0,00310	0,386	-0,952	-0,413
15	0,00310	0,219	-1,518	-0,660
20	0,00310	0,162	-1,820	-0,790
30	0,00310	0,114	-2,180	-0,946

Степень разложения $\alpha(\%)$, измеренная экспериментально, была переведена в долю (0–1), после этого использовали формулу кинетики реакции первого порядка для расчета k :

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha). \quad (1)$$

Далее были вычислены натуральный логарифм $\ln k$ и десятичный логарифм $\lg k = \frac{\ln k}{2,303}$. (2)

Все полученные зависимости $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеют линейный характер, что свидетельствует о применимости уравнения Аррениуса в рассматриваемом температурном диапазоне. Линейность графиков подтверждает, что механизм реакции не меняется при повышении температуры. Сравнение разного времени показывает, что значения константы скорости изменяются с увеличением продолжительности процесса, но температурная зависимость остаётся стабильной. Наибольшую точность и воспроизводимость данных обеспечивают данные середины процесса (10–

15 мин), однако закономерность сохраняется для всех исследованных промежутков времени.

Таким образом, все рассчитанные константы скорости и построенные зависимости позволяют оценить энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции разложения доломита (CaO+MgO) в выбранном диапазоне температур.

Энергия активации E_a была рассчитана для всех промежутков времени и температур методом Аррениуса на основе линейной зависимости $\ln k = f(1/T)$. Значения E_a достаточно близки друг к другу для разных промежутков времени, что указывает на однородный механизм реакции.

Для расчёта кажущейся энергии активации использовали уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

или в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

Кажущуюся энергию активации для каждой пары температур (293–303 K, 303–313 K, 313–

323 К) рассчитывали с использованием формулы двух точек уравнения Аррениуса:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (5)$$

где: k_1 и k_2 — константы скорости при T_1 и T_2 ,

- $R = 8,314$ Дж/(моль·К)
- T_1, T_2 — абсолютные температуры в К.

Для получения среднего значения E_a рассчитали E_a для каждой пары температур для всех промежутков времени (3, 5, 10, 15, 20, 30 мин) и затем рассчитали среднее значение для каждой пары температур (табл. 4).

Таблица 4

Энергия активации для каждой пары температур

Время, мин	293–303 К, кДж/моль	303–313 К, кДж/моль	313–323 К, кДж/моль
3	23,8	4,3	4,9
5	11,9	2,7	3,0
10	15,7	3,1	3,4
15	13,9	2,8	3,0
20	13,3	2,7	2,9
30	12,9	2,6	2,7
Среднее	15,3	3,0	3,3

Процесс ограничивается самой химической реакцией на поверхности частиц.

Для таких случаев типична энергия активации выше 40–50 кДж/моль, иногда до 100 кДж/моль. Энергия активации для диффузионных процессов обычно низкая, 10–30 кДж/моль. В нашем случае значение низкое, но не нулевое E_a ($\approx 25,5$ кДж/моль), что говорит о смешанном механизме, где диффузия играет ведущую роль, но химическая реакция тоже присутствует.

Таким образом, энергия активации реакции разложения доломита ($\text{CaO} + \text{MgO}$), рассчитанная для различных диапазонов температур (293–303 К, 303–313 К, 313–323 К) и времени (3–30 мин), показывает наибольшие значения при низкой температуре и снижается с её ростом. Это указывает на то, что реакция контролируется преимущественно диффузией с частичным участием химического процесса, то есть подчиняется смешанному диффузионно-химическому механизму. Среднее значение E_a (~ 15 кДж/моль) согласуется с характерными энергиями для диффузионно-ограниченных реакций.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показали возможность переработки природных доломитов на жидкие азотно-кальциевые удобрения, установлены оптимальные технологические параметры и кинетические характеристики процесса разложения доломита азотной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азимов Р.А. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. – Ташкент: ФАН, 1973. – 204 с.
2. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Дадаходжаев А.Т., Юлдашев Ш.Х., Ибрагимов Г.И. Нитрат кальция. Его свойства, изучение и применение в сельском хозяйстве. – Ташкент: «Мехнат», 2001. – 280 с.
3. Набиев М.Н., Осичкина Р.Г. Тухтаев С. Сульфат калия с микроэлементами. Ташкент, изд-во «Фан», 1988. 164 с.
4. Гольдинов А.Л., Копылев Б.А., Абрамов О.Б., Дмитриевский Б.А. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. Л.: Химия, 1982, 207 с.
5. Яхонтова Л.Д., Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф., Смирidonova И.А. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. – М.: Химия. 1988.- 288 с.
6. Авт. св. № 1573017. Способ получения несслеживающегося нитрата кальция. В.П.Быков, О.А.Люлюшина, Л.В.Конвисар, Ю.А.Воронцова, Т.В.Козенкова. Б.И. 1990, № 23.
7. Патент 167377 Норвегия. Покрытие для снижения пыления и гигроскопичности нитратсодержащих удобрений и применение удобрений. О.К johl, Т.Obrestad, J.M.Pettesen, P.Skjellaug (Yjhd tubz), РЖХим 1992, 10 Л 219.
8. Патент № IAP 05606 (UZ). Способ получения жидкого азотно-кальциевого удобрения. Х.Ч. Мирзакулов, И.И.Усманов, С.А.Халмуминов, Г.Э.Меликулова. Оpubл. 2018, бюл. № 6.
9. Патент № IAP 7944 (UZ). Способ получения жидкого азотно-кальциевого удобрения. И.И.Усманов, М.А.Самадий, Н.Х.Бозорова, О.С.Бобокулова, Н.Ш.Зулярова. Оpubл. 2025, бюл. № 3
10. О.С.Бобокулова, И.И.Усманов, Д.Рамазонова, М.А.Самдий. Получение жидких удобрений и удобрительного преципитата из низкосортных фосфоритов. Журнал «Обогащение руд». 2026, № 2, с. 55-60.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

Джандуллаева М.С., Бекчанов Б.Б., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х. Влияние режима термической обработки на физико-химические свойства серпентинита Султануиздагского месторождения	137
Бобокулова О.С., Зулярова Н.Ш., Самадий М.А., Тожиев Р.Р., Усманов И.И., Кенжаев М.Э. Кинетические характеристики процесса разложения доломита азотной кислотой	140
5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов	
Утемуратов Б.М., Тўраев Т.Б., Алламбергенов А.Дж. Табиий газни қувур орқали ташишда иссиқлик алмашинув жараёنларини интенсивлаштириш ва қурилмани танлаш	144
Radjabov O.I., Muinova N.B., Azimova L.B., Filatova A.V., Turaev A.S. Kollagen va inulin kompozitsiyasini molekulyar modellashirilishda strukturaviy xususiyatlar	147
Alimov A.F., Qurbanova L.M., Eshmamatova N.B., Akbarov X.I., Kuronboyev D.P., Norqobilova Sh.D., Ismoilova D.F. Po'lat korroziyasida mahalliy xom ashyolar asosida olingan yashil ingibitorlarning fizik-kimyoviy xususiyatlari	150
Orzikulov B.T., Xaydarova S.R. Poliakrilonitril asosida tarkibida sulfo guruh tutgan ion almashinuvchi materiallar sintezi	154
Алимджанова Дж.И., Бабаханова З.А. Оптимизация процесса измельчения керамической массы в шаровых мельницах	157
Axmedova M.F., Ubaydullayeva D.H. Trikotaj matolarining ko'p davrli cho'zilish deformatsiyasini aniqlashda sinov ko'rsatkichlarini optimallashtirish	160
Ergashev M.A., Qulmatov R.B. Markazdan qochma konsentratorda oltin va kumushni ajratib olishda yuvuvchi suv bosimi, pulpa qattiqligi va oziq sarfining ta'siri	162
Тажиева Г.Р., Сафаров А.Р. Спектроскопическое исследование комплексов Co(II) и Cu(II) с семикарбазидом	165
Djumayeva M.S., Amonov M.R. Modifikatsiyalangan va bo'yalgan matolarning mikroskopik tahlili	169
Abdullayeva G.A. Kobalt(II) ning 2-merkaptobenzotiazol bilan kompleks birikmasining sintezi va tadqiqoti	171
6. Проблемные обзоры	
Холмуродова Д.К., Негматова К.С., Иброхимова Д.М. Анализ состояние технологии и применения хлопкового линта и основание требование к хлопковой целлюлозы на их основе для ацетилования (Краткий обзор)	175
Каримов Ш.А., Шакиров Ш.М., Мирзарахимова З.Б. Отходы резиновых производств – перспективный материал для создания новых изделий	179
Кабулова Л.Б., Оразимбетова Г.Ж. Фазовые превращения в портландцементе при введении механоактивированного глинистого сланца	182
Razzoqov H.Q., Amonov M.R., Askarova G.A. Shofirkon bentoniti va sapropel asosidagi kompozitsion sorbentlarni shakllantirish hamda ularning koagulyant va polimer flokulyantlar ishtirokida sanoat oqova suvlarini tozalash samaradorligini tadqiq etish	185
Suyarova D.A., Erbo'tayev D.Sh., Djurayev T.A., Usmonov F.D. Indol-3-sirka kislotasi va aminokislotalar asosida sintez qilingan yangi amid hosilalarining arpa (Hordeum Vulgare L.) o'sishi va rivojlanishiga biologik ta'siri	188
Холмуродова Д.К., Негматова К.С. Изучение и анализ влияния органоминеральных ингредиентов и технологических фатеров на процесс ацетилования. <i>Краткий обзор</i>	192
Файзиев М.М., Каршиев М. Газ ва суюқликларни чуқур тозалашга мўлжалланган анизотроп структурали фильтрлар олишнинг илғор технологиялари тахлили	195
Panjiyev A.X. Kalsiy siyanamidini olish jarayonining kinetik tahlili	199
Gulova M., Bo'rixonov B., Sapayev F. Monoxlorsirka kislotasining butil efirining uchlamchi aminlar bilan kvaternizatsiya reaksiyalarini o'rganish	201
Kasimova A.B., Yoqubjonova O'F. Antibakterial materiallar asosida erkaklar uchun zamonaviy sport kostyumini ishlab chiqish (tennis sporti misolida)	205