

## EFFECT OF THE RATIO OF MANGANESE AND PHOSPHORUS SLUDGE ON THE PROCESS OF THEIR DECOMPOSITION OF A MIXTURE OF SULFURIC AND PHOSPHORIC ACID

R. M. Chernyakova, R. A. Kaiynbayeva, N. N. Kozhabekova, U. Z. Jussipbekov,  
D. S. Berzhanov, M. Zh. Kussainova, A. A. Agataeva

JSC «Chemical Sciences Institution named after A.B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan.

E-mail: marzhan.zhan.84@mail.ru

**Key words:** lime mud, manganese slurry, sulfuric acid, phosphoric acid, leaching.

**Abstract.** It is found that by varying the temperature of the process, the ratio of lime sludge and manganese, and considering the time of decomposition of a mixture of phosphoric and sulfuric acid can be achieved the most complete extraction of manganese and potassium simultaneously low or high transition of iron and aluminum in an acidic solution. Increasing the temperature of from 57 to 90 °C leads to a maximum in the curves for aluminum extraction ratios P slurry: Mn sludge = 10:2.5-3.0. When removing aluminum from the slurry process is not the time factor affects the character of the curves. By varying the ratio of manganese and lime sludge, process temperature, and given the time of acid digestion can be achieved more complete extraction of manganese and potassium while the low transition of iron and aluminum. Optimum conditions decomposition of a mixture of sludge with a mixture of phosphoric and sulfuric acids are: P ratio of the sludge: Mn = 10 sludge: 0.5-1.0; Temperature - (25 - 38) °C; time - no more than 60 minutes, or the ratio of sludge P: Mn sludge = 10: 2-3; temperature from 57 to 90°C; Time - (105-180) minutes, rature from 57 to 90 °C; Time - (105-180) minutes.

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ МАРГАНЦЕВОГО И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМОВ НА ПРОЦЕСС ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕСЬЮ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Р. М. Чернякова, Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожобекова, У. Ж. Джусипбеков,  
Д. С. Бержанов, М. Е. Кусаинова, А. А. Агатаева

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** известковый шлак, марганцевый шлак, серная кислота, фосфорная кислота, выщелачивание.

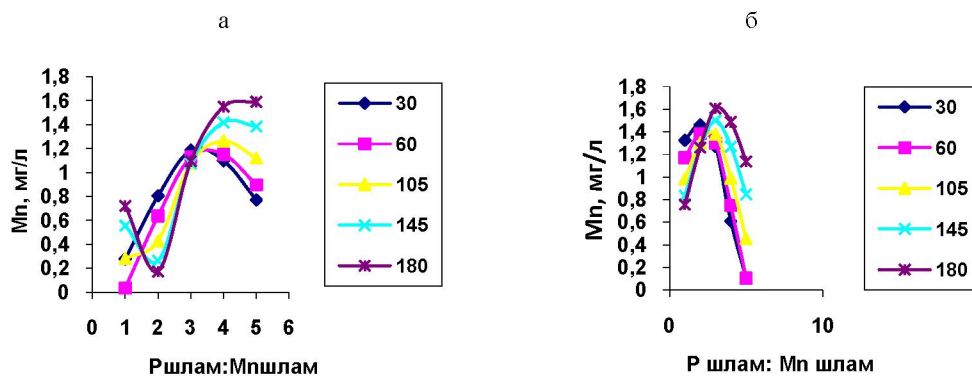
**Аннотация.** Установлено, что варьируя температуру процесса, соотношение известкового и марганецсодержащего шламов и учитывая время их разложения смесью фосфорной с серной кислотой можно достигать наиболее полного извлечения марганца и калия с одновременно низким либо высоким переходом железа и алюминия в кислый раствор. Повышение температуры процесса от 57 до 90°C приводит к появлению максимума на кривых извлечения алюминия для соотношений Р шлак : Мп шлак=10:2,5-3,0. При извлечении алюминия из шламов фактор времени процесса не оказывает влияние на характер кривых. Варьируя соотношение известкового и марганецсодержащего шламов, температуру процесса и учитывая время их кислотного разложения можно достигать наиболее полного извлечения марганца и калия с одновременно низким переходом железа и алюминия.

Оптимальными условиями разложения смеси шламов смесью фосфорной и серной кислот являются: соотношение Р шлак : Мп шлак = 10:0,5-1,0; температура – (25 - 38)°С.; время - не более 60 минут, либо соотношение Р шлак:Мп шлак = 10:2-3; температура от 57 до 90°С; время – (105-180) минут.

Технический прогресс в химической промышленности направлен на разработку технологических процессов, обеспечивающих получение промышленной продукции с меньшими материальными, энергетическими затратами, на сокращение объемов накопления промышленных отходов и их утилизацию. Проблемы загрязнения промышленными отходами территорий, прилегающих к металлургическим и фосфорным предприятиям РК, усложняются отсутствием эффективных способов утилизации накопленных отходов и вовлечением в переработку низкосортного минерального сырья, что приводит к увеличению техногенных отходов, таких как марганцевый и известковый шламы. Наличие в таких отходах полезных компонентов, фосфора и марганца, позволяет их рассматривать в качестве доступного и дешевого сырьевого источника получения фосфорных удобрений с микроэлементом – марганцем. В настоящее время фосфорные марганецсодержащие удобрения востребованы в сельском хозяйстве для выращивания практически всех колосковых, овощных и плодо-ягодных и цитрусовых плодов.

В работе исследовано влияние соотношения известкового фосфорсодержащего и марганецсодержащего шламов на извлечение основных компонентов из их смеси в кислую фазу системы «известковый шлак (Р шлак) – марганецсодержащий шлак (Мп шлак) –  $H_3PO_4$  –  $H_2SO_4$ ». Соотношение шламов варьировали в пределах «Р шлак : Мп шлак» равных (10:0,5-1,5) масс. части. Время процесса меняли от 30 до 180 мин., температуру – от 25 до 90°С. Норма серной кислоты рассчитывалась на стехиометрический расход, необходимой на связывание марганца, железа, кальция и магния в марганецсодержащем шламе, а фосфорной кислоты – на содержание (40-44)%  $P_2O_5$  в готовом продукте разложения смеси шламов.

Анализ полученных результатов показал, что кривые перехода марганца из смеси шламов имеют четко выраженный минимум в области соотношения Р шлак : Мп шлак = 10:2 при нагреве до 38°С (рисунок 1 а). Причем эта зависимость сохраняется во всем исследуемом интервале времени для 25°С, а для 38°С только при длительности процесса 105-180 минут. Кривые извлечения Мп, полученные до 60 мин. процесса, носят экстремальный характер с максимумом для соотношения 10:3, который сохраняется во всем исследуемом интервале времени вплоть до 90°С. Исходя из полученных данных, следует, что при низкой температуре разложение шламов с высоким выходом Мп можно проводить как при низкой норме марганецсодержащего шлама (Р шлак : Мп шлак=

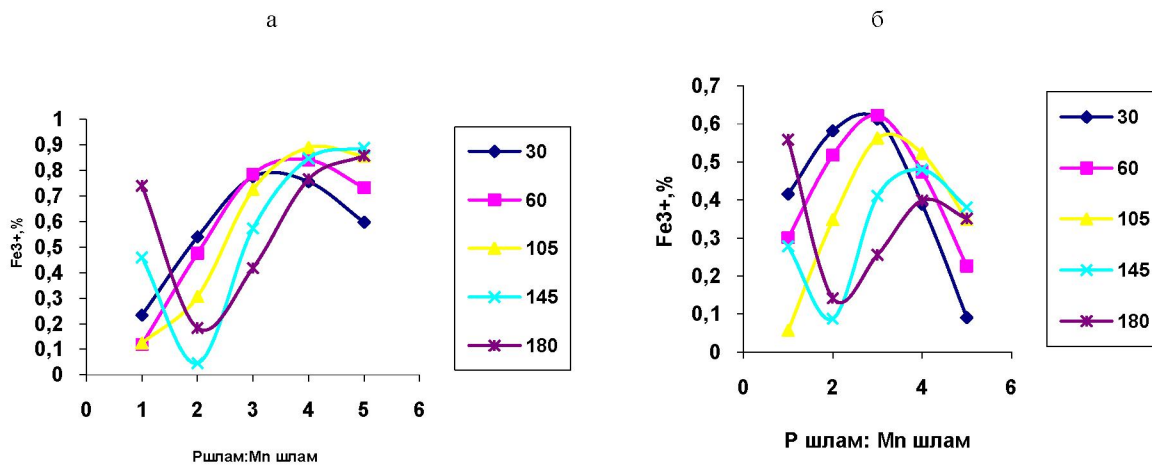


Температура, °C: 38 (а); 77 (б)

Рисунок 1 – Влияние соотношения шламов на извлечение Mn из их смеси

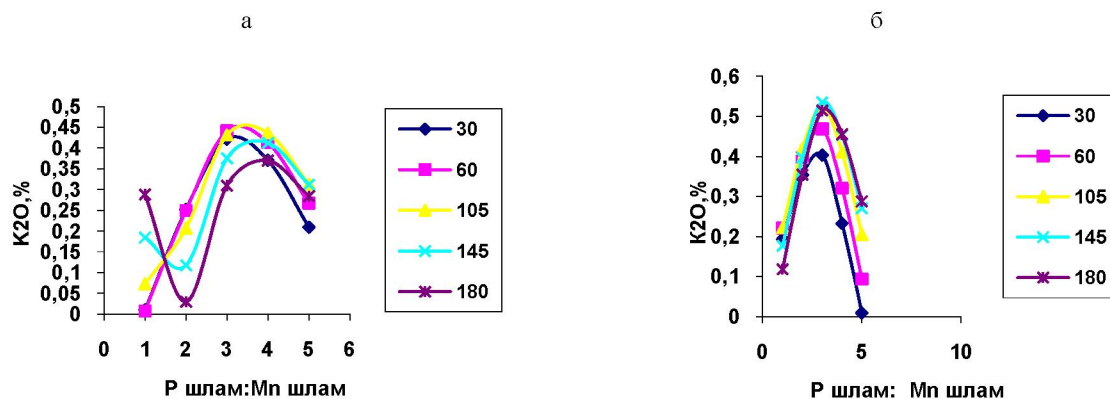
= 10:0,5), так и при высокой его нагрузке (P шлам : Mn шлам=10:4,5). В случае разложения смеси шламов в условиях нагрева от 50 до 90°C норма марганецсодержащего шлама не должна превышать соотношения P шлам : Mn шлам=10:3 (рисунок 1б). Снижение выхода марганца в кислый раствор возможно обусловлено образованием малорастворимых кристаллических фосфатов, экранирующих доступ кислотного реагента к зернам сырья.

Как видно из рисунка 2 кривые извлечения железа (III) в зависимости от соотношения шламов из их смеси характеризуются наличием максимума и минимума. Минимум извлечения железа приходится на соотношение P шлам : Mn шлам равное 10:2 при продолжительности процесса разложения от 145 до 180 минут во всем исследуемом интервале температур. Максимальное его извлечение наблюдается для соотношения P шлам : Mn шлам = 10:3 при продолжительности процесса от 30 до 105 минут не зависимо от температуры. Анализ полученных данных показал, что для достижения наиболее полного извлечения Mn из смеси шламов при одновременно низком переходе железа можно достигнуть при разложении смеси P шлам : Mn шлам = 10:0,5-1,0 при температуре не более 38°C и продолжительности процесса не более 60 минут (рисунок 2а), либо при кислотном разложении шламов в соотношении P шлам : Mn шлам = 10:2-3 в условиях нагрева от 57 до 90°C и длительность процесса 105-180 минут (рисунок 2б). Кривые перехода калия (рисунок 3) из смеси шламов в жидкую фазу системы «P шлам - Mn шлам - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>» носят аналогичный характер кривым извлечения марганца (рисунок 1). За исключением того, что для 57-77°C все кривые извлечения K<sub>2</sub>O характеризуются наличием максимума только для одного соотношения P шлам : Mn шлам = 10:3. Анализ данных показал, что в оптимальных условиях, соответствующих извлечению марганца из смеси шламов происходит максимально полный переход в раствор K<sub>2</sub>O.



Температура, °C: 25 (а); 77 (б)

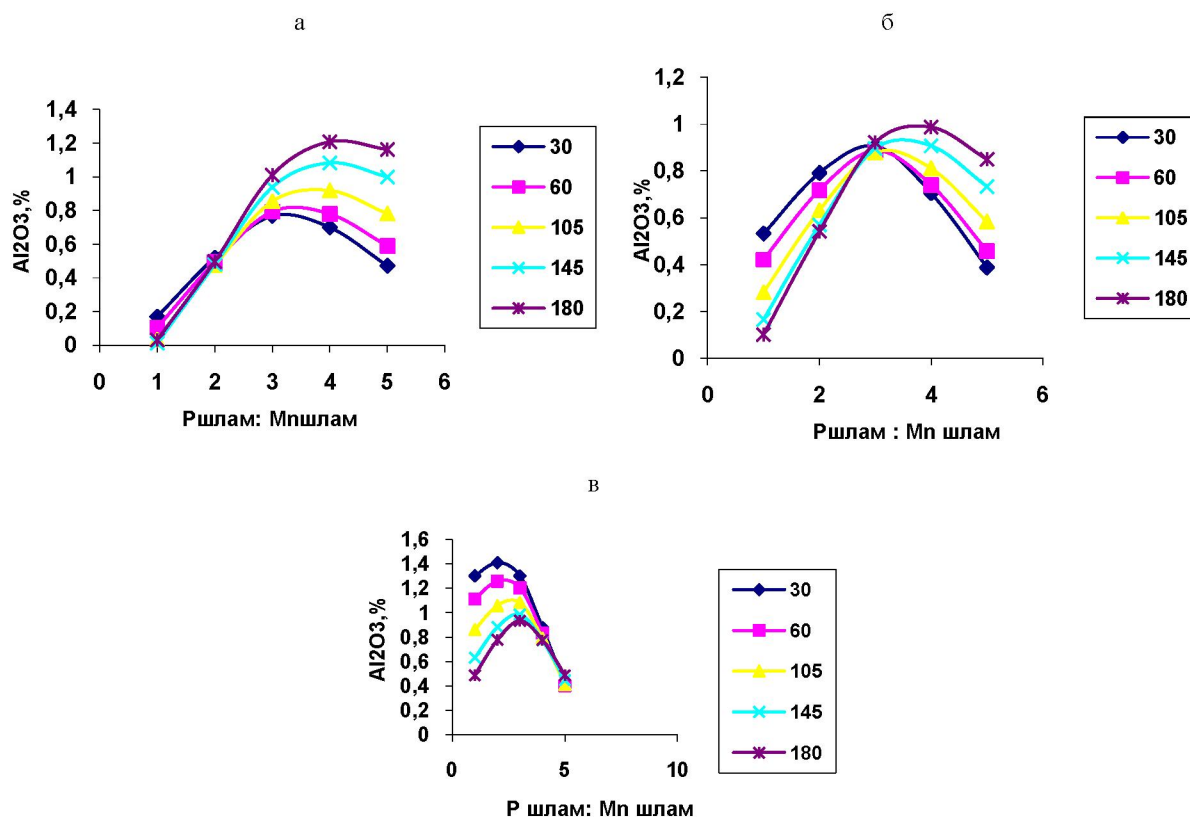
Рисунок 2 – Влияние соотношения шламов на извлечение железа (III) из их смеси



Температура, °С: 38 (а); 77 (б)

Рисунок 3 – Влияние соотношения шламов на извлечение  $K_2O$  из их смеси

Что же касается извлечения алюминия, то с увеличением нормы марганецсодержащего шлама до соотношения Р шлам : Мп шлам = 10:3,0-3,5 в интервале 25-38°C его содержание в кислом растворе возрастает и с дальнейшим повышением нормы Мп шлама остается постоянным (рисунок 4 а). Повышение температуры процесса от 57 до 90°C приводит к появлению максимума на кривых извлечения алюминия для соотношений Р шлам : Мп шлам = 10:2,5-3,0 (рисунок 4б, в). При извлечении алюминия из шламов фактор времени процесса не оказывает влияние на характер кривых. В этом случае оказывает влияние соотношение «Р шлама : Мп шлам» и температура процесса. Таким образом, варьируя соотношение известкового и марганецсодержащего шламов, температуру процесса и учитывая время их кислотного разложения можно достигать наиболее полного извлечения марганца и калия с одновременно низким переходом железа и алюминия.



Температура, °С: 25 (а); 38 (б); 57,5 (б); 77 (в),

Рисунок 4 – Влияние соотношения шламов на извлечение  $Al_2O_3$  из их смеси

Оптимальными условиями разложения смеси шламов смесью фосфорной и серной кислот являются: соотношение Р шлам:Мп шлам = 10:0,5-1,0; температура – (25-38) °С; время - не более 60 минут, либо соотношение Р шлам : Мп шлам=10:2-3; температура от 57 до 90°С; время – (105-180) минут.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Наука, 1978. – 319 с.
- [2] Умирбаева Р.С., Шееко В.М. Применение метода рототабельного планирования экспериментов второго порядка в изучении разрушения шламовой структуры твердофазными сорбентами // Механика и моделирование процессов технологии. – Жамбыл, 1996. – № 2. – С. 219-223.
- [3] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. Study of sulfuric acid processes of decomposition of manganese containing slurry. Influence of concentration acid and its norms on removal degree of manganese ions from manganese slurry acidic solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 1. – С. 233-238.
- [4] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. Study of sulfuric acid decomposition processes of manganese –sludge. Message 2. Effect of temperature and duration of the process for extraction of  $Mn^{2+}$  manganese sludge into sulfuric acid solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 85-90.
- [5] Мусаева А.Ж., Чернякова Р.М., Саржанов С.Б., Джусипбеков У.Ж., Батырбеков Е. Переработка известкового шлама на фосфорсодержащее удобрение // Изв. МОН РК. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С. 26-30.
- [6] Пат. 2142444 РФ. Способ получения гранулированных сложных удобрений с микроэлементами / Бродский А.А., Тигонен В., Овчинников К.Н.; опубл. 05.03.1999, Бюл. №3.
- [7] Пат. 22221760 РФ. Способ получения комплексных удобрений с микроэлементами / Чернышева Л.А., Козырева О.И.; опубл. 20.01.2004, Бюл. №1.
- [8] А.с. 1263684. СССР. Способ получения гранулированного суперфосфата / Гумбатов М.О., Федюшкин Б.Ф., Агаев Н.А., Зейналова С.А.; опубл. 15.10.1986, Бюл. №38.
- [9] А.с. 1444325. СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата / Насибов И.О., Султанов Т.И., Гусейнов М.Н., Рукин Я.В., Весенин Н.В., Дубинин В.Г., Бушуев Н.Н., Бельская Н.П., Мурадова М.Г., Гумбатов М.О.; опубл. 15.12. 1988, Бюл. № 46.
- [10] А.с. 783293. СССР. Способ получения суперфосфата / Завертяева Т.И., Трубицына Г.Я., Бабкин В.В., Усов Г.А., Ямром В.Н.; опубл. 30.11.1980, Бюл. № 44.
- [11] А.с. 1699985 СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата / Гришаев И.Г., Рустамов Ф.А., Гумбатов М.О.; опубл. 23.12.1991, Бюл. № 47.
- [12] Ахназарова С.Л., Драздова В.И., Коновалова Н.В., Кафаров В.В. Математическое моделирование азотнокислотного разложения котельного молока // Хим. пром-сть. – 1984. – № 7. – С.428-430.
- [13] Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.
- [14] Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- [15] Якушина Н.И., Бахтенко Е. Ю. Физиология растений. – М.: Владос, 2005. – 464 с.
- [16] Винник М.М., Ербанова Л.Н. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
- [17] Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1983. – 304 с.
- [18] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
- [19] Шарло Г. Методы аналитической количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – 975 с.
- [20] Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 496 с.

#### REFERENCES

- [1] Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. Optimization experiment in chemistry and chemical technology. M.: Nauka, 1978. 319 p. (in Russ.).
- [2] Umirbaeva R.S., Cheeko V.M. *Mechanics and modeling of technology*. Zhambyl, 1996. 2, P. 219-223. (in Russ.).
- [3] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. *Chem. Zh. Kazakhstan*. 2014. 1, P. 233-238.
- [4] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. // *Chem. Zh. Kazakhstan*. 2014. 2, P. 85-90.
- [5] Musaeva A., Chernyakova R.M., Sarzhanov S.B., Dzhusipbekov U.ZH., Bатыrbekov E. *News R.K, Ser.him*, 2003. 3, 26-30 (in Russ.).
- [6] Pat. 2142444. Russia. A process for preparing granular compound fertilizer with trace elements / Brodsky A.A., Tigonon V., Ovchinnikov K.N.; publ. 05.03.1999, Bull. №3. (in Russ.).
- [7] Pat. 22221760 Russia. A method for producing complex fertilizers with trace elements / Chernyshev L.A., Kozyrev O.I.; publ. 20.01.2004, Bull. №1. (in Russ.).
- [8] A. s. 1263684. Russia. A method for producing granulated superphosphate / Humbatov M.O., Fedyushkin B.F., Agaev N.A., Zeynalova S.A.; publ. 15.10.1986, Bull. №38. (in Russ.).
- [9] A. s. 1444325. Russia. The process for producing manganese granulated superphosphate / Nasibov I.O., Sultanov T.I., Huseynov M.N., Rukin Y.V., Vesenina N.V., Dubinin., Bushuyev N.N., Bielsko N. P., Muradova M.G., Humbatov M.O.; publ. 15.12. 1988 Bull. Number 46. (in Russ.).
- [10] A. s. 783293. Russia. A method for producing superphosphate / Zavertyaev T.I., Trubitsyna G.Y., Babkin V.V., Usov G.A., Yamrom V.N.; publ. 30.11.1980, Bull. Number 44. (in Russ.).
- [11] A. s. 1699985. Russia. The process for producing manganese granulated superphosphate / Grishaev I.G., Rustamov F.A., Humbatov M.O.; publ. 23.12.1991, Bull. Number 47. (in Russ.).

- [12] Ahnazarova S.L., Drazdova V.I., Konovalov N.V., Kafarov V.V. *Chemical industry*, 1984. 7, 428-430 (in Russ.).
- [13] Lepilina R.G., Smirnova N.M. The thermograms of inorganic phosphate compounds. L.: Nauka, 1984. 334 p. (in Russ.).
- [14] Kabat-Pendias A., Pendias. H. Trace elements in soils and plants. M.: Mir, 1989. 439 p. (in Russ.).
- [15] Yakushina N.I., Bahtenko E.Y. Vegetable physiology. M.: Vlados, 2005. 464 p. (in Russ.).
- [16] Winnick M., Erbanova L.N. Methods for analysis of phosphate raw materials, phosphate and compound fertilizers, feed phosphates. M.: Chemistry, 1975. 218 p. (in Russ.).
- [17] Posin M.E. The technology of mineral salts. L.: Chemistry, 1983. 304 p. (in Russ.).
- [18] Tarasevich J.I., Ovcharenko F.D. Adsorption on clay minerals. K.: Naukova Dumka, 1975. 351 p. (in Russ.).
- [19] Charlot G. analytical methods quantitative analysis of inorganic compounds. L.: Chemistry, 1965. 975 p. (in Russ.).
- [20] Gafarov V.V. Cybernetics methods in chemistry and chemical technology. M.: Chemistry, 1971. 496 p. (in Russ.).

## **МАРГАНЕЦ ЖӘНЕ ФОСФОРДАН ТҰРАТЫН ҚОСПАЛАРДЫ КҮКІРТ ЖӘНЕ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ҚОСПАСЫМЕН ЫДЫРАТУ ҮРДІСІНЕ ҚАТЫНАСТАРЫНЫҢ ӘСЕРІ**

**Р.М. Чернякова., Р.А. Қайынбаева, Н.Н. Қожабекова,  
Ө.Ж. Жүсіпбеков, Д.С. Бержанов, М. Е. Құсайынова, А.А. Ағатаева**

АҚ «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** Әк шламы, марганец шламы, күкірт қышқылы, фосфор қышқылы, сілтілендіру.

**Аннотация.** Процесс температурасын, әктас және марганецті шламның қатынасын реттей отырып және олардың фосфор және күкірт қышқылдарының қоспаларымен ыдырау уақытын ескере отырып, темір мен алюминийдің қышқыл ерігіндігіне біруақытта аз немесе көп өтуімен марганец пен калийдің толығымен өтуіне қол жеткізуге болатыны анықталды. Р шлам : Мп шлам=10:2,5-3,0 қатынасы 57-ден<sup>о</sup>С алюминий өндіру коэффициенттері Р суспензия үшін қисық максимум 90 <sup>о</sup>С температурада артады. Суспензия процесінің алюминий бөлу кезде уақыт әсер етпейді. Марганец және әк тұнба қатынасы, процесс температурасы, және қышқыл ас қорыту уақытын ескере отырып, темір және алюминий төмен ауысу кезінде марганец және калий толық өндіруді өзгерту арқылы қол жеткізуге болады. Шламдар қоспасының фосфор және күкірт қышқылдарының қоспаларымен ыдырауының қолайлы жағдайлары мынадай болып табылады: Р шлам : Мп шлам қатынасы = 10:0,5-1,0; температура – (25 - 38)<sup>о</sup>С.; уақыт – 60 минуттан көп емес, немесе Р шлам : Мп шлам қатынасы = 10:2-3; температура 57ден 90<sup>о</sup>С дейін; уақыт – (105-180) минут.