

March 2019

Study of the process of ammonization of nitrogen-acid solutions of the leaving of the kaolin clays of the Angren deposit

Kenjayev Mirjalol

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, kenjayev.kmirjalol@mail.ru

Mirzakulov Kholtura

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, khchmirzakulov@mail.ru

Mamadjanov Zokir

Namangan Engineering Construction Institute, Uzbekistan, zokirjon.mamadjanov.79@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Mirjalol, Kenjayev; Kholtura, Mirzakulov; and Zokir, Mamadjanov (2019) "Study of the process of ammonization of nitrogen-acid solutions of the leaving of the kaolin clays of the Angren deposit," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2019 , Article 2.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss1/2>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

STUDY OF THE PROCESS OF AMMONIZATION OF NITROGEN-ACID SOLUTIONS OF THE LEAVING OF THE KAOLIN CLAYS OF THE ANGREN DEPOSIT

Mirjalol KENJAYEV¹ (kenjayev.kmirjalol@mail.ru), Kholtura MIRZAKULOV¹ (khchmirzakulov@mail.ru),

Zokir MAMADJANOV² (zokirjon.mamadjanov.79@mail.ru)

¹*Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan*

²*Namangan Engineering Construction Institute, Uzbekistan*

The results of investigations on the ammonization with nitric acid extract of kaolin clays from the Angrene deposit, calcined at 650-700 °C are presented.

It is shown that phase aluminum it is absent from the liquido at pH above 4,5 nitrate and the liquid phase consists mainly of ammonium nitrate. Washing the precipitate of aluminum and iron hydroxides allows to obtain mixture of aluminum and iron hydroxides with content of 98,00% Al(OH)₃ and 1,70% Fe(OH)₃ in terms of dry matter. The viscosity is changed from 1,012 cPa to 0,553 cPa at this conditions.

Keywords: kaolin, nitric acid, leaching solution, ammonization, aluminum nitrate, aluminum hydroxide, washing, chemical composition.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АММОНИЗАЦИИ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН АНГРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Миржалол Эркинжанович КЕНЖАЕВ¹ (kenjayev.kmirjalol@mail.ru), Холтура Чориевич МИРЗАКУЛОВ¹

(khchmirzakulov@mail.ru), Зокир Нематжанович МАМАДЖАНОВ² (zokirjon.mamadjanov.79@mail.ru)

¹*Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан*

²*Наманганский инженерно-строительный институт, Узбекистан*

Приведены результаты исследований по аммонизации азотнокислотной вытяжки каолиновых глин Ангреновского месторождения, прокаленных при 650-700 °C.

Показано, что при pH выше 4,5 отсутствует в составе жидкой фазы нитрат алюминия и жидкая фаза состоит в основном из нитрата аммония. Промывка осадка гидроксидов алюминия и железа позволяет получить смесь гидроксидов алюминия и железа с содержанием не менее 98,00% Al(OH)₃ и не более 1,70% Fe(OH)₃ в пересчете на сухое вещество. Плотность жидкой фазы после отделения гидроксидов алюминия и железа изменяется от 1,058 г/см³ до 1,004 г/см³ в зависимости от pH среды и температуры. Вязкость при этих условиях изменяется от 1,012 сПа до 0,553 сПа.

Ключевые слова: каолин, азотная кислота, раствор выщелачивания, аммонизация, нитрат алюминия, гидроксид алюминия, промывка, химический состав.

ANGREN KAOLININI NITRAT KISLOTASI BILAN PARCHALAB ERITMANI AMMONIZATSIYA QILISH JARAYONI

Mirjalol Erkinjanovich KENJAYEV¹ (kenjayev.kmirjalol@mail.ru), Xoltura Choriyevich MIRZAKULOV¹

(khchmirzakulov@mail.ru), Zokir Nematjanovich MAMADJANOV² (zokirjon.mamadjanov.79@mail.ru)

¹*Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston*

²*Namangan muxandislik-qurilish instituti, O'zbekiston*

650-700 °C da kuydirilgan Angren koni kaolinini nitrat kislotali eritmasini ammoniyashtirilishi bo'yicha tadqiqotlar natijalari taqdim etildi.

pH 4,5 bo'lganda suyuq fazada alyuminiy nitrat yo'qligi va suyuq fazada asosan ammoniy nitratdan iborat ekanligi ko'rsatib o'tilgan. Alyuminiy va temir gidroksidlarning cho'kindilarini yuvish alyuminiy va temir gidroksidlar miqdorini quruq moddalar hisobida kamida 98,00% Al(OH)₃ va ko'pi bilan 1,70% Fe(OH)₃ tarkibida olish imkonini beradi. Alyuminiy va temirning gidroksidlarini qirg'atishdan so'ng suyuqlik fazasining zichligi muhitning pH qiymatiga va haroratga bog'liq ravishda 1,058 g/sm³ dan 1,004 g/sm³ gacha o'zgaradi. Ushbu sharoitlardagi vyazkosti 1,012 cPa dan 0,553 cPa gacha o'zgarib turadi.

Kalit so'zlar: kaolin, nitrat kislotasi, tanlab eritmaga o'tkazish, ammiaklash, alyuminiy nitrat, alyuminiy gidroksidi, yuvish, kimyoviy tarkibi.

Введение

Химическая промышленность вносит существенный вклад в развитие экономического состояния Узбекистана. Поэтому Президентом страны уделяется большое внимание развитию химической промышленности о чем свидетельствуют Указ Президента Республики Узбекистан № УП 4947 от 7 февраля 2017 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», постановления № ПП 3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы» и № ПП 3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан».

Республика нуждается во многих продуктах химической промышленности, среди которых особое положение занимают гидроксид алюминия и соли на его основе [1, 2].

Сульфат и нитрат алюминия являются эффективными коагулянтами для очистки промышленных сточных вод и питьевой воды. Гидроксид алюминия является ценным сырьем для получения оксида и солей алюминия.

В Узбекистане отсутствуют сырьевые источники с высоким содержанием алюминия для получения оксида и солей алюминия. В настоящее время алюминийсодержащие реагенты и другие материалы завозятся из-за пределов Узбекистана за валюту.

С другой стороны Узбекистан располагает богатейшими запасами алюминиевого сырья с низким содержанием алюминия в виде каолиновых глин, алунитовых пород, золы тепловых электростанций. Самым большим и наиболее освоенным является месторождение каолиновых глин, расположенное вблизи города Ангрэн, запасы которого превышают 1 млрд. тонн [3, 4].

Таблица 1

Влияние степени аммонизации на солевой состав жидкой фазы

pH	Солевой состав жидкой фазы, масс %								
	Al(NO ₃) ₃	Fe(NO ₃) ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KNO ₃	NH ₃	NH ₄ NO ₃	HNO ₃
	После разбавления в 100 г воды								
	11,11	0,16	0,30	0,104	0,12	0,06	–	–	5,064
	После аммонизации								
1,95	10,82	0,156	0,292	0,101	0,058	0,100	0,642	–	4,934
2,49	10,62	0,153	0,287	0,099	0,057	0,098	1,006	–	4,841
3,46	10,28	0,148	0,278	0,096	0,056	0,095	1,864	–	4,687
3,78	9,980	0,144	0,270	0,093	0,054	0,093	2,536	–	4,550
	После аммонизации и отделения твердой фазы								
3,9	0,805	–	0,274	0,095	0,055	0,094	–	14,36	1,730
4,5	–	–	0,272	0,094	0,054	0,093	–	15,36	1,576
5,0	–	–	0,271	0,094	0,054	0,093	–	15,58	1,367
5,5	–	–	0,271	0,094	0,054	0,093	–	15,66	1,299
6,0	–	–	0,271	0,094	0,054	0,093	–	15,73	1,227

Таблица 2

Влияние степени аммонизации на солевой состав жидкой фазы

pH	Солевой состав гидроксида алюминия, масс. %						
	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KNO ₃	NH ₄ NO ₃
3,9	95,29	1,80	0,051	0,018	0,010	0,018	2,677
4,5	51,87	0,83	0,806	0,279	0,161	0,277	45,480
5,0	36,26	0,58	1,059	0,367	0,212	0,364	60,792
5,5	32,34	0,52	1,120	0,388	0,224	0,385	64,648
6,0	31,93	0,51	1,121	0,389	0,224	0,385	65,062

Несмотря на имеющиеся крупные месторождения алюминийсодержащего сырья в стране отсутствуют производства сульфата, нитрата, гидроксида алюминия. Это в первую очередь объясняется отсутствием приемлемых технологий переработки каолиновых глин с получением гидроксида и солей алюминия азотнокислотным разложением [5-7].

Поэтому исследования, направленные на разработку технологии переработки каолиновых глин Ангрэнского месторождения на гидроксид и соли алюминия являются очень актуальными.

Объекты и методы исследования

Для исследований использовали прокаленные при 650-700 °С каолиновые глины Ангрэнского месторождения. Разложение проводили азотной кислотой при установленных оптимальных технологических параметрах: концентрация азотной кислоты 30%, норма 130%, температура 150 °С, продолжительность автоклавного выщелачивания 5 часов [8]. После отделения неразложившегося шлама получена жидкая фаза состава (масс. %): Al₂O₃ - 4,85, Fe₂O₃ - 0,099.

Исследования по нейтрализации азотнокислотной вытяжки проводили газообразным аммиаком на лабораторной установке, состоящей из стеклянного реактора, снабженного лопастной мешалкой, обратным холодильником, имеющим 2 отвода для подачи аммиака и отбора пробы, помещенным в термостат. В реактор заливали расчетное количество азотнокислотной вытяжки, выдерживали при температуре опыта 25 °С в течение 15 минут и подавали газообраз-

ный аммиак. Степень аммонизации контролировали измерением pH.

Результаты и обсуждение

При аммонизации растворов выщелачивания алюминия из прокаленных каолиновых глин азотнокислый раствор загустевает, поэтому перед нейтрализацией добавляли дистиллированную воду в соотношении раствор выщелачивания: вода = 1:1. Солевые составы раствора выщелачивания после разубоживания водой и аммонизированных до pH 1,95-6,00 приведены в таблице 1.

При аммонизации до pH 3,9 жидкая фаза содержит нитрат алюминия. При pH выше 4,5 в жидкой фазе отсутствует нитрат алюминия и весь алюминий находится в твердой фазе в виде гидроксида.

С повышением pH содержания всех компонентов раствора снижаются, а содержание нитрата аммония повышается. Жидкая фаза при pH выше 4,5 представлена, в основном, нитратом аммония.

При аммонизации очищенных от осадков растворов выщелачивания каолиновых глин азотной кислотой образуются нитратные соли примесных элементов и гидроксида алюминия и железа. При pH до 3,9 в растворе существует в незначительном количестве нитрат алюминия, а нитрат железа отсутствует. Нитратные соли хорошо растворимы в воде. Поэтому для очистки осадков гидроксидов алюминия и железа осуществляли их промывку водой.

В таблице 2 приведен солевой состав пульпы после аммонизации в зависимости от pH.

Таблица 3
Химический состав гидроксида алюминия

pH	Состав гидроксида алюминия после промывки, масс. %	
	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃
3,9	97,88	1,86
4,5	98,07	1,72
5,0	98,06	1,71
5,5	98,03	1,70
6,0	98,00	1,70

С введением аммиака содержание примесных компонентов увеличивается с повышением степени аммонизации и, соответственно, снижается содержания гидроксидов алюминия и железа. Повышения pH с 3,9 до 6,0 приводит к снижению гидроксида алюминия с 95,29% до 31,93%, гидроксида железа с 1,80% до 0,51%.

В таблице 3 приведены составы промытых осадков.

Содержание гидроксида алюминия составляет 97,88-98,00%, содержания гидроксида железа 1,70-1,86% в пересчете на сухое вещество. Это указывает на то, что осадок состоит из гидроксидов алюминия и железа.

В таблице 4 приведен состав промывных вод. Из него видно, что с повышением pH содержание всех компонентов увеличивается. Основными компонентами являются нитрат аммония

и азотная кислота, содержание которых изменяется от 1,16% до 5,02%, от 0,14% до 0,39%, соответственно.

В таблице 5 приведены данные скорости фильтрации гидроксида алюминия в зависимости от температуры.

Пульпа получена из азотнокислотных растворов аммонизированных до pH 4,5 при норме 30 % азотной кислоты 130%. Повышение температуры с 30 °С до 80 °С увеличивает скорость фильтрации гидроксида алюминия по пульпе с 196,37 кг/м²·ч до 250,40 кг/м²·ч. Соответственно, скорость фильтрации по твердой фазе увеличивается с 46,54 кг/м²·ч до 59,34 кг/м²·ч, а по фильтрату с 149,83 кг/м²·ч до 191,06 кг/м²·ч.

Скорости фильтрации очень низкие. Желательно гидроксид алюминия после осаждения отделять центрифугированием.

Результаты исследования реологических свойств жидкой фазы азотнокислотного выщелачивания алюминия из каолиновых глин Ангренского месторождения после аммонизации представлены в таблице 6.

Пульпа получена из азотнокислотных растворов аммонизированных до pH 4,5 при норме 30 % азотной кислоты 130%. Повышение температуры с 30 °С до 80 °С увеличивает скорость фильтрации гидроксида алюминия по пульпе с

Солевой состав промывных вод

pH	Состав промывных вод, масс. %							
	Al(NO ₃) ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KNO ₃	NH ₄ NO ₃	HNO ₃	H ₂ O
3,9	0,065	0,022	0,008	0,004	0,008	1,16	0,14	98,60
4,5	–	0,082	0,029	0,016	0,028	4,65	0,48	94,26
5,0	–	0,086	0,030	0,017	0,029	4,93	0,43	94,21
5,5	–	0,086	0,030	0,017	0,030	4,99	0,41	94,20
6,0	–	0,086	0,030	0,017	0,030	5,02	0,39	94,20

Таблица 4

Зависимость скорости фильтрации гидроксида алюминия от температуры

№	Температура, °С	Скорость фильтрации, кг/м ² ·ч		
		По пульпе	По твердой фазе	По фильтрату
1	30	196,37	46,54	149,83
2	40	212,23	50,30	161,93
3	50	225,33	53,40	171,93
4	60	235,55	55,83	179,72
5	70	243,72	57,76	185,96
6	80	250,40	59,34	191,06
7	90	254,76	59,59	195,17

Таблица 5

Влияние степени аммонизации на плотность и вязкость жидкой фазы

№	pH	Плотность, г/см ³				Вязкость, сПа			
		20°С	40°С	60°С	80°С	20°С	40°С	60°С	80°С
1	3,9	1,058	1,045	1,035	1,028	1,012	0,742	0,607	0,588
2	4,5	1,049	1,036	1,026	1,019	0,969	0,710	0,581	0,563
3	5,0	1,043	1,030	1,020	1,013	0,958	0,702	0,575	0,557
4	5,5	1,038	1,026	1,016	1,009	0,955	0,700	0,573	0,555
5	6,5	1,033	1,020	1,010	1,004	0,953	0,698	0,571	0,553

Таблица 6

TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES AND MATERIALS

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

NOORGANIK MODDALAR VA MATERIALLAR TEXNOLOGIYASI

196,37 кг/м²·ч до 250,40 кг/м²·ч. Соответственно, скорость фильтрации по твердой фазе увеличивается с 46,54 кг/м²·ч до 59,34 кг/м²·ч, а по фильтрату с 149,83 кг/м²·ч до 191,06 кг/м²·ч.

Скорости фильтрации очень низкие. Желательно гидроксид алюминия после осаждения отделять центрифугированием.

Результаты исследования реологических свойств жидкой фазы азотнокислотного выщелачивания алюминия из каолиновых глин Ангренского месторождения после аммонизации представлены в таблице 6.

Плотности аммонизированных растворов с повышением pH и температуры снижаются. Повышение pH с 3,9 до 6,5 приводит к снижению плотности при 20 °С с 1,058 г/см³ до 1,033 г/см³, а повышение температуры до 80 °С снижает плотность до 1,028 г/см³. Вязкость при этих условиях изменяется с 1,012 сПа до 0,953

сПа и 0,588 сПа, соответственно. Из этого вытекает, что на вязкость более существенное влияние оказывает температура.

Жидкая фаза при азотнокислотном выщелачивании прокаленных каолинов Ангренского месторождения после аммонизации обладает приемлемыми реологическими свойствами и может перекачиваться насосами без затруднений.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения гидроксида алюминия из прокаленных каолиновых глин Ангренского месторождения. Для этого растворы азотнокислотного выщелачивания алюминия необходимо аммонизировать до pH не менее 4,5, отделить осадок и промыть водой. При этом получается продукт с содержанием не менее 98,00% Al(OH)₃ и не более 1,70% Fe(OH)₃.

REFERENCES

1. *Khimicheskiy analiz silikatnykh materialov*. [Chemical analysis of silicate materials]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2007. 28 p.
2. Mamadjanov Z.N. *Issledovaniye protsessov sernokislotoy pererabotki mestnykh alyumosilikatov i polucheniye koagulyantov na ikh osnove. Diss. kand. texn. nauk* [Investigation of the processes of sulfuric acid processing of local aluminosilicates and the production of coagulants based on them. Ph. D.]. Tashkent, 2017. 112 p.
3. Kenjayev M.E., Shomuratova M.R., Mirzakulov Kh.Ch. [Investigation of the leaching process of aluminum oxide from kaolin clays of the Angren deposit]. *Materialy Respublikanskoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii «Gorno-metallurgicheskiy kompleks: dostizheniya, problemy i perspektivy innovatsionnogo razvitiya»* [Materials of the Republican scientific and technical conference mining and metallurgical complex: achievements, problems and prospects for innovative development]. Navoi, 2016, p. 384.
4. Zakirov M.Z., Goncharenko A.I. *Kaolin Angrenskogo mestorozhdeniya i puti ikh ispol'zovaniya*. V kn.: *Genesis i resursy kaolinov i ognepornyykh glin*. [Kaolin Angren deposit and the way to use them. In: Genesis and Resources of Kaolin and Refractory Clays.]. Moscow, Nauka Publ., 1990, pp. 128-130.
5. Vakkosov S.S., Mavlonov A.S., Mirzakulov Kh.Ch. [Processing aluminium contents raw materials to alumina] *Sbornik trudov NTK «Problemy vnedreniya innovatsionnykh idey, tekhnologiy i proyektov v proizvodstvo»*. [The collection of works NTK "Problems of introduction of innovative ideas, technologies and projects in manufacture"]. Dzhizak, 2010, pp. 58-59.
6. Vakkosov S.S., Mavlonov A.S., Mirzakulov Kh.Ch., Ikramov A. [Interaction of components alumina contents raw materials with nitric acid]. *Sbornik trudov NTK «Problemy vnedreniya innovatsionnykh idey, tekhnologiy i proyektov v proizvodstvo»*. [The collection of works NTK "Problems of introduction of innovative ideas, technologies and projects in manufacture"]. Dzhizak, 2010, pp. 59-61.
7. Layner Yu.A. *Kompleksnaya pererabotka alyuminiysoderjashogo syr'ya kislotnymi metodami* [Complex processing aluminium contents raw materials with acid methods]. Moskva, Nauka Publ., 1982. 208 p.
8. Kenjayev M.E., Bobokulova O.S., Mavlyanova M.N., Mirzakulov Kh.Ch. *Issledovanie protsessa azotnokislotoy vishelachivaniya alyuminiya iz kaolinov glin* [Investigation of the process of nitric acid leaching of aluminum from kaolin clays]. *Universum*, 2018, no. 9 (54). URL: <http://7universum.com/en/tech/archive/item/6375>.