

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2602217

(22) 23.01.2026

(46) Бюл. 230, 2026

(71) Мухторов Парвиз Алимахмадович (TJ)

(72) Мухторов П.А. (TJ), Усмонов М.Б. (TJ), У. Сафарали (TJ), Курбонова Х. (TJ), Холов Х.И. (TJ).

(73) Мухторов Парвиз Алимахмадович (TJ)

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ КАЛИЯ, КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ

(56) 1. Хамизов Р.Х., Власовских, Н. С., Егоров, В. Г., Морошкина, Л. П., Петухов, М. А., Смирнов, А. А., Хамизов, С. Х. Способ получения растворимых бесхлорных калийных удобрений. – 2018.

2. Коагулянт на основе сульфата алюминия и полиалюминийхлорида при очистке воды

3. Рахимов Р. З. Гипс в строительстве с древних веков до современности //Academia. Архитектура и строительство. – 2021. – №. 4. – С. 120-124.

4. Свитцов А.А. Реагентно-мембранное разделение многокомпонентных водных растворов.

5. Позин М.Е. Технология минеральных солей. ч.1, изд. 3-е перераб., Л.: Химия, 1970, с.655-657.

6. Способ получения алюмокалиевых квасцов. RU 2350564 C2

(57) Изобретение относится к технологии переработки промышленных отходов,

2

гидрометаллургии, обработке сульфатных растворов, производству коагулянтов, очистке воды и производству минеральных удобрений.

Цель изобретения состоит в получении алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ из многокомпонентной системы $K_2SO_4 - CaSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$.Способ основан на ключевом преимуществе этой системы - резком изменении растворимости алюмо-калиевых квасцов в зависимости от температуры, в то время как растворимость гипса остается практически неизменной. При обработке раствора при температуре 25–30 °С гипс легко осаждается и отделяется. Затем фильтрат охлаждается до 0 °С, что значительно снижает растворимость квасцов и обеспечивает их эффективное выделение. Оставшийся маточный раствор может быть возвращен на повторную переработку или использован для получения сульфата калия (K_2SO_4).

Таким образом, низкие энергозатраты и высокая эффективность процесса являются основными преимуществами данной технологии, а также предложенный способ экологически безопасен и экономически выгоден.

3

Изобретение относится к технологии переработки промышленных отходов, гидрометаллургии, обработке сульфатных растворов, производству коагулянтов, очистке воды и промышленности минеральных удобрений.

Алюмокалиевые квасцы (сульфат алюминия-калия) можно выделить из смеси сульфатов калия,

1696

4

кальция и алюминия методом осадительного разделения с последующей кристаллизацией.

Получение алюмокалиевых квасцов $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ основано на их малой растворимости при невысоких температурах. Они могут быть выделены в процессе охлаждения растворов, полученных, например, при добавлении сульфата калия к концентрированному горячему

раствору сульфата алюминия или при смешении гидроксида алюминия с серной кислотой и калиевой щелочью. Недостатком этой технологии является то, что все исходные компоненты для получения алюмокалиевых квасцов являются дорогостоящими и дефицитными химическими продуктами.

Данная водно-сульфатная система присутствует в составе промышленных отходов. Одной из важных задач для общества является переработка этих отходов, в частности, разделение водно-солевых систем, содержащих катионы калия, алюминия, кальция и анионы сульфата. Интерес к такой системе обусловлен высокой ценностью каждого из её компонентов. Например, сульфат калия является дорогостоящим калийным удобрением [1]; сульфат алюминия и алюмокалиевые квасцы используются как коагулянты при очистке воды, вспомогательные вещества в процессах окрашивания тканей и кожи, а также являются важными компонентами огнезащитных материалов. Гипс широко применяется в строительной промышленности, медицине и сельском хозяйстве [2-3].

Способы разделения подобных многокомпонентных систем включают экстракцию, ионный обмен, мембранные технологии и кристаллизацию [4]. Однако первые три метода, как правило, требуют значительных энергетических затрат, используют дорогостоящие реагенты и приводят к образованию вторичных отходов. Кристаллизация, как метод разделения, основана на различии растворимости компонентов и является экономически и экологически более предпочтительной, особенно при колебаниях температуры.

Основная сложность при разделении многокомпонентной водно-сульфатной системы, содержащей катионы калия, алюминия, кальция и сульфат-ионы, заключается в образовании двойных солей. Ключевым фактором, обеспечивающим эффективное разделение, является резкое изменение растворимости алюмо-калиевых квасцов в зависимости от температуры, в то время как растворимость сульфата кальция (гипса) в этом температурном интервале изменяется незначительно. Именно это фундаментальное свойство системы является технической основой представленного исследования и разработанной технологии.

Известен способ получения алюмокалиевых квасцов [5], включающий обработку нефелинового концентрата 74-76%-ной серной кислотой в течение 1-2 минут при расходе кислоты 83-88% от теоретически необходимого количества с образованием реакционной массы, ее вызревание в течение 14-15 минут при температуре до 140°C, выщелачивание полученной массы горячей водой при соотношении воды и нефелина 2:1 в течение 20-25 минут с образованием кремнеземсодержащей суспензии, отделение жидкой фазы, содержащей алюминий, калий, натрий, от твердой фазы, содержащей кремнезем и примесные минералы, введение в жидкую фазу хлорида калия для конверсии алюмонатриевых квасцов, охлаждение

полученного раствора до 30°C с кристаллизацией квасцов и их отделение от маточного раствора.

Основными недостатками известного способа являются его многостадийность и сложность осуществления операций обработки нефелина, созревания массы и ее выщелачивания в одном аппарате, обусловленная необходимостью перемещения мешалки по высоте аппарата.

В качестве наиболее близкого аналога выбран способ получения алюмокалиевых квасцов, включающий обработку нефелинсодержащего сырья серной кислотой, выщелачивание кислоторастворимых компонентов, разделение суспензии на жидкую фазу, содержащую алюминий, калий, натрий, и твердую фазу, содержащую примесные минералы, добавление в жидкую фазу хлорида калия, охлаждение полученного раствора с кристаллизацией алюмокалиевых квасцов и отделение их от маточного раствора, причем обработку и выщелачивание нефелинсодержащего сырья осуществляют 12-20% серной кислотой в течение 5-20 мин с переводом кремнезема в жидкую фазу, при этом хлорид калия добавляют в жидкую фазу при температуре 45-70°C. [6].

Основными недостатками данного способа являются его многостадийность и сложность, связанные с необходимостью проведения подготовительных операций обработки сырья и ее обжига, высокие энергетические затраты и низкая удельная производительность оборудования, обусловленная длительностью операций обжига и выщелачивания.

Цель изобретения заключается в усовершенствовании способа получения алюмокалиевых квасцов за счет сокращения числа операций и упрощения аппаратного оформления способа.

Поставленной цели достигают разработкой технологической схемы для разделения системы $K_2SO_4 - CaSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$ при температурах 0 и 30 °C.

На основе анализа физико-химических свойств данной системы была разработана принципиальная технологическая схема цепи аппаратов для разделения системы $K_2SO_4 - CaSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$, представленная на Фиг 1.

Предложенная технологическая схема включает следующие основные стадии и оборудование:

- Т-1: реактор-смеситель с термостатированием (25–30 °C);
- Т-2: кристаллизатор-отстойник для гипса (25 °C);
- Т-3: кристаллизатор для алюмо-калиевых квасцов (0 °C);
- Ф-1, Ф-2: фильтры (например, нутч-фильтры или центрифуги);
- Н-1: теплообменник-охладитель;
- Е-1: испаритель (опционально, для концентрирования/упаривания маточного раствора).

Сущность изобретения заключается в том, что способ осуществляется в три этапа. На первом этапе проводят подготовку раствора и осаждение гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) при 25 °C. На этом этапе исходные

соли или растворы (K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ и $CaSO_4$) загружаются в реактор-смеситель (Т-1), где при постоянном перемешивании происходит их растворение при температуре 25–30 °С. В отличие от систем с хлоридом кальция, в данном случае реакции обмена не происходят, поскольку все компоненты системы находятся в сульфатной форме. Основной задачей данного этапа является создание условий перенасыщенности раствора относительно гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) при минимальной растворимости алюмокалиевых квасцов.

При медленном понижении температуры от 30 °С до 25 °С образуется суспензия, содержащая твердую фазу гипса, которая затем перекачивается в кристаллизатор (Т-2), где выдерживается при температуре 25 °С для завершения процесса кристаллизации и укрупнения кристаллов гипса. Далее суспензия поступает на фильтр (Ф-1). Твердая фаза (продукт 1 - гипс) промывается минимальным количеством горячей воды для удаления адсорбированных примесей и выводится из процесса.

Фильтрат с Ф-1 представляет собой раствор, обогащенный ионами K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} , с минимальным остаточным содержанием ионов Ca^{2+} , определяемым растворимостью гипса при данной температуре. Этот фильтрат является исходным раствором для следующего этапа процесса. Важным преимуществом использования исключительно сульфатных соединений является отсутствие посторонних анионов (например, хлоридов), что упрощает дальнейшую переработку и повышает чистоту конечных продуктов.

На втором этапе проводят кристаллизацию алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) при 0 °С. Горячий фильтрат (~25 °С) с фильтра Ф-1 направляется в теплообменник-охладитель (Н-1), где охлаждается до температуры, близкой к 0 °С. Охлажденный раствор поступает в кристаллизатор (Т-3), где в изотермических условиях при 0 °С проводится его выдержка для индукции кристаллизации и роста кристаллов квасцов. Резкое снижение растворимости квасцов приводит к их эффективному выпадению в осадок. Образовавшаяся суспензия подается на фильтр (Ф-2), где кристаллы квасцов (продукт 2) отделяются от маточного раствора и промываются небольшим количеством ледяной воды (во избежание растворения), после чего выводятся на сушку.

На третьем этапе проводится обработка маточного раствора. Маточный раствор с фильтра Ф-2, охлажденный до 0 °С, имеет повышенную концентрацию сульфата калия (K_2SO_4), поскольку большая часть алюминия была выделена в виде квасцов. Далее возможны два варианта:

- Вариант А (Рецикл): Маточный раствор возвращается на начальную стадию процесса в реактор Т-1. Это позволяет повысить общий выход по калию и снизить расход свежей воды, что делает процесс более экономичным и экологически безопасным.

- Вариант В (Дополнительная продукция): Маточный раствор направляется в испаритель (Е-1) для концентрирования, а затем проходит

кристаллизацию с выделением чистого сульфата калия (K_2SO_4) как третьего целевого продукта.

Пример 1. В реактор со смесителем при температуре 25–30 °С были загружены растворы следующего состава: сульфат калия (K_2SO_4) – 174 г (1,0 моль), сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) – 666 г (1,0 моль), сульфат кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) – 172 г (1,0 моль) и вода – 2000 мл.

Раствор при непрерывном перемешивании выдерживали до достижения насыщения по $CaSO_4$. В этих условиях сульфат кальция осаждался в виде гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). После выдержки суспензии при 25 °С в течение 2 часов осадок отделяли фильтрацией.

Количество полученного твердого продукта — гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) – составило 163,4 г, что соответствует ~95 % от теоретического выхода. Полученный фильтрат, содержащий преимущественно ионы K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} , направляли в теплообменник, охлаждали до 0 °С и затем переносили в кристаллизатор. В результате выдержки при 0 °С в течение 3 часов образовывались кристаллы алюмо-калиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). После фильтрации и промывки ледяной водой продукт высушивали. Количество полученных квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ составило 772,8 г, что соответствует ~92 % от теоретического выхода.

Оставшийся маточный раствор с высокой концентрацией сульфата калия возвращали в исходный реактор; его масса составила 75,8 г и рассматривалась как побочный продукт.

Пример 2. В реактор со смесителем был загружен раствор следующего состава: сульфат калия (K_2SO_4) – 87 г (0,5 моль), сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) – 333 г (0,5 моль), сульфат кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) – 86 г (0,5 моль) и вода – 1000 мл.

Перемешивание проводили при температуре 30 °С. В этих условиях раствор был насыщен по $CaSO_4$, и происходило осаждение гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). После выдержки при 25 °С осадок отделяли. Количество осажденного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ составило 80,84 г, что соответствует ~94 % теоретического выхода. Фильтрат охлаждали до 0 °С и выдерживали в кристаллизаторе. В результате выделялись кристаллы алюмо-калиевых квасцов. Количество полученного продукта $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ составило 378 г, что соответствует ~90 % теоретического выхода.

Оставшаяся в растворе масса солей составила 47,16 г и была возвращена в исходный реактор.

Преимущества способа заключаются в том, что алюмо-калиевые квасцы получают без использования дорогостоящих реагентов, а процесс осуществляется исключительно за счёт изменения температуры и последовательной кристаллизации. Также обеспечиваются высокая селективность, низкие затраты при очистке вод, а также достигаются высокий выход продукта и минимальные отходы.

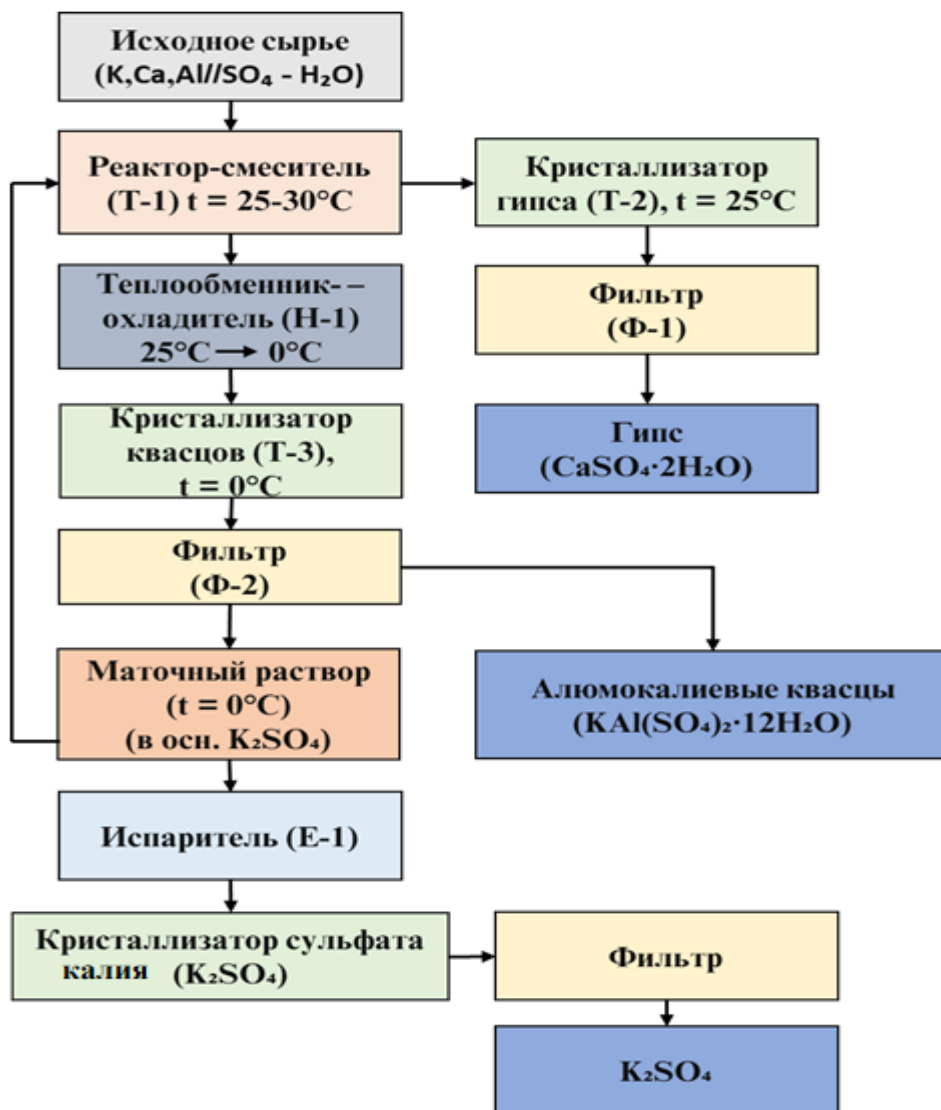
Формула изобретения

1. Способ разделения алюмо-калиевых квасцов из водных растворов сульфата калия, сульфата кальция и сульфата алюминия, включающий взаимодействие кислых маточных растворов производства солей алюминия с сульфатом калия в присутствии воды при нагревании с выдержкой при заданной температуре, последующее охлаждение полученной массы и выделение из неё кристаллического осадка с отделением его от маточного раствора, **отличающийся тем, что** разделение алюмо-калиевых квасцов осуществляют в три этапа, при этом на первом этапе проводят подготовку раствора и осаждение гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при температуре 25 °С, для чего исходные соли или растворы K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и CaSO_4 загружают в реактор-смеситель, перемешивают медленно, понижая температуру от 30 °С до 25 °С, с образованием суспензии, которую направляют на фильтрацию, образовавшийся осадок гипса промывают горячей водой для удаления

адсорбированных примесей; на втором этапе алюмо-калиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуют при температуре 0 °С, для чего горячий фильтрат (25 °С) направляют в теплообменник-охладитель, охлаждают до температуры 0 °С, а охлажденный раствор направляют в кристаллизатор для индукции кристаллизации и роста кристаллов квасцов, образовавшуюся суспензию фильтруют, отделяя кристаллы от маточного раствора, промывают его небольшим количеством ледяной воды и сушат; на третьем этапе маточный раствор обрабатывают раствором, обогащённым сульфатом калия K_2SO_4 , который возвращается на начальную стадию разделения алюмо-калиевых квасцов.

2. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что на третьем этапе обогащённый сульфатом калия маточный раствор направляют в испаритель для выделения чистого сульфата калия (K_2SO_4).

СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ КАЛИЯ, КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ



Фиг 1.

Компьютерный набор: Газиев М.

Заказ
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а

Тираж

Подписное