

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ВОДНО-СУЛЬФАТНОЙ СИСТЕМЫ K_2SO_4 – $CaSO_4$ – $Al_2(SO_4)_3$ – H_2O НА ОСНОВЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

П.А. Мухторов, М.Б. Усмонов, С. Умаралий, Х. Қурбонова, Х.И. Холов

Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни

В данной работе разработана принципиальная технологическая схема разделения многокомпонентной водно-солевой системы, содержащей ионы калия, алюминия, кальция и сульфат-ионы. Схема основана на селективной кристаллизации целевых компонентов – гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) – за счет использования разницы в их растворимости при температурах 25 и 0 °C соответственно. Маточный раствор после выделения квасцов, содержащий в основном сульфат калия, предлагается рециклировать в процесс для повышения общего выхода продуктов. Схема обеспечивает получение отдельных целевых продуктов с минимальными потерями.

Ключевые слова: технологическая схема, сульфат калия, сульфат алюминия, гипс, алюмокалиевые квасцы, кристаллизация, растворимость, температурная зависимость, многокомпонентная система, разделение.

ТАРХИ ТЕХНОЛОГИЯИ ЭНЕРГОСАМАРАНОК БАРОИ ЧУДОКУНИИ СИСТЕМАИ ОБЙ- СУЛФАТИИ БИСЁРКОМОНЕНТА K_2SO_4 – $CaSO_4$ – $Al_2(SO_4)_3$ – H_2O ДАР АСОСИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТАЪСИРИ ҲАРОРАТ

П.А. Мухторов, М.Б. Усмонов, С. Умаралий, Х. Қурбонова, Х.И. Холов

Дар кори мазкур нақшаи технологияи чудокунни системай обй-намакии бисёркомпонента, ки ионҳои калий, алюминий, калсий ва сульфатро дар бар мегирад, таҳия шудааст. Нақша ба кристаллизатсияи интихобии маҳсулоти мақсаднок – гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ва зоки алюмокалий ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) – асос ёфтааст, ки аз ҳисоби фарқи ҳалшавии онҳо дар ҳароратҳои 25 ва 0 °C амалӣ мегардад. Пас аз чудо кардани зок, маҳбули модарӣ, ки асосан сульфати калийро дар бар мегирад, барои тақроран ворид кардан ба раванди аввала пешниҳӯд мешавад, то ҳосили умумии маҳсулот зиёд гардад. Ин нақша имкон медиҳад, ки маҳсулоти мақсаднок бо талафоти ками ҳадди ақал ба даст оварда шавад.

Калидвоҷаҳо: нақшаи технологӣ, сульфати калий, сульфати алюминий, гипс, зоки алюмокалий, кристаллизатсия, ҳалишавӣ, вобастагии ҳароратӣ, системаҳои бисёркомпонента, чудокунни моддаҳо.

DEVELOPMENT OF AN ENERGY-EFFICIENT TECHNOLOGY FOR SEPARATION OF THE MULTICOMPONENT AQUEOUS SULFATE SYSTEM K_2SO_4 – $CaSO_4$ – $Al_2(SO_4)_3$ – H_2O BASED ON TEMPERATURE-INDUCED CRYSTALLIZATION

P.A. Mukhtorov, M.B. Usmonov, S. Umarali, H. Kurbonova, Kh.I. Kholov

In this work, a basic technological scheme for the separation of a multicomponent water-salt system containing potassium, aluminum, calcium, and sulfate ions has been developed. The scheme is based on the selective crystallization of the target components – gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) and aluminum-potassium alum ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) - by using the difference in their solubility at temperatures of 25 and 0 °C, respectively. The mother liquor after alum extraction, containing mainly potassium sulfate, is proposed to be recycled into the process to increase the overall yield of products. The scheme ensures the production of individual target products with minimal losses.

Keywords: technological scheme, potassium sulfate, aluminum sulfate, gypsum, aluminum-potassium alum, crystallization, solubility, temperature dependence, multicomponent system, separation.

Введение

Современная химическая технология сталкивается с необходимостью переработки отходов сложных многокомпонентных систем, образующихся в различных отраслях промышленности: при переработке минерального сырья, в гидрометаллургических процессах, в химической промышленности и переработке самих отходов. Одна из таких актуальных задач для решения данной проблемы — это использование простого метода разделения водно-солевых систем, содержащих ионы калия, алюминия, кальция и сульфат-ионы из смесей.

Интерес к данной системе обусловлен ценностью каждого из компонентов. Сульфат калия (K_2SO_4) относится к ценным бесхлорным калийным удобрениям [1]. Сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) и алюмокалиевые квасцы ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) широко применяются в качестве коагулянтов для очистки воды, проправы при крашении тканей, компонента в производстве бумаги и огнеупоров [2-3]. Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) находит применение в строительной промышленности, медицине и в сельском хозяйстве [4-5].

Традиционные методы разделения таких многокомпонентных систем включают экстракцию, ионный обмен, мембранные методы и кристаллизацию [6]. Однако первые три метода зачастую связаны с высокими энергозатратами, использованием дорогостоящих реагентов и образованием вторичных отходов. Кристаллизация, как процесс разделения, основанный на разности растворимости компонентов, представляет собой наиболее экономичный и экологически предпочтительный метод, особенно, когда движущей силой процесса служит изменение температуры среды, а не упаривание раствора [7-8].

Ключевой проблемой при разделении системы $K^+, Ca^{2+}, Al^{3+} // SO_4^{2-} - H_2O$ является близость физико-химических свойств ионов и возможность образования двойных солей и твердых растворов. Наиболее важным фактором, позволяющим осуществить эффективное разделение слоя, является резкая зависимость растворимости алюмокалиевых квасцов от температуры, в то время как растворимость сульфата кальция (гипса) в том же температурном интервале изменяется незначительно [9]. Это фундаментальное свойство системы и легло в основу данной разработки.

Целью настоящей работы является разработка принципиальной технологической схемы разделения системы $K_2SO_4 - CaSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$, использующей температурный режим 0 и 25 °C в качестве ключевых параметров управления процессом. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать физико-химические свойства системы, в особенности зависимость растворимости ее компонентов от температуры.
2. На основе анализа предложить последовательность технологических операций (цепочку аппаратов), обеспечивающую селективное выделение целевых продуктов.
3. Разработать принципиальную технологическую схему процесса.
4. Обосновать выбор температурных режимов и возможные варианты утилизации маточных растворов для создания малоотходной или безотходной технологии.

Физико-химические основы процесса

Разработка любой технологической схемы требует глубокого понимания термодинамики и кинетики процесса. В основе предлагаемой технологии лежит анализ диаграмм растворимости и термодинамических свойств системы $K^+, Ca^{2+}, Al^{3+} // SO_4^{2-} - H_2O$.

- **Сульфат кальция ($CaSO_4$).** В водных растворах при умеренных температурах существует преимущественно в виде дигидрата – гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [15]. Его отличительной особенностью является низкая и практически не зависящая от температуры растворимость. При 25 °C он составляет около 0,3 г/100 г воды, а при 0 °C – около 0,2 г/100 г воды [7]. Эта незначительная разница не позволяет эффективно использовать температурную кристаллизацию для гипса, но делает возможным его стабильное выделение в определенном температурном интервале без риска значительного растворения или повторного выпадения в осадок.

- **Алюмокалиевые квасцы ($KA_1(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).** Данное соединение представляет собой двойную соль, образующую устойчивый кристаллогидрат. Растворимость квасцов демонстрирует выраженную температурную зависимость, что является ключевым фактором для процесса разделения. При температуре 25 °C его растворимость составляет примерно 5,0 г на 100 г воды, тогда как при 0 °C уменьшается до приблизительно 3,0 г на 100 г воды [8]. Относительное снижение растворимости достигает около 40%, что создает значительную движущую силу для процесса кристаллизации при охлаждении раствора, предварительно насыщенного при более высокой температуре.

- **Сульфат калия (K_2SO_4).** Обладает хорошей растворимостью, которая возрастает с повышением температуры (например, ~7 г/100 г H_2O при 0 °C и ~12 г/100 г H_2O при 25 °C) [9-10, 14]. Это свойство позволяет удерживать его в растворе на стадии кристаллизации квасцов при низкой температуре, концентрируя в маточном растворе после удаления алюминия.

- **Сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$).** Его растворы имеют сильно кислую реакцию ($pH < 3$), что обусловлено гидролизом катиона алюминия. Это накладывает ограничения на выбор конструкционных материалов для аппаратуры, которые должны быть коррозионностойкими [11-12].

Указанные свойства позволяют предложить следующую последовательность стадий разделения, основанную на температурном цикле "нагрев-охлаждение": осаждение плохо растворимого гипса при умеренной температуре с последующим охлаждением раствора для кристаллизации квасцов.

Принципиальная технологическая схема и ее описание

На основании анализа физико-химических свойств системы была разработана принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 1. Схема включает в себя следующие основные стадии и аппараты:

- T-1: Реактор-смеситель с термостатированием (~25–30 °C).

- Т-2: Кристаллизатор-осадитель гипса (~25 °C).
- Т-3: Кристаллизатор алюмокалиевых квасцов (~0 °C).
- Ф-1, Ф-2: Фильтры (например, нутч-фильтры или центрифуги).
- Н-1: Теплообменник-охладитель.
- Е-1: Испаритель (Специально для упаривания маточного раствора).

Стадия I: Подготовка раствора и осаждение гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при 25 °C

Исходные соли или их растворы (K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и CaSO_4) загружаются в реактор-смеситель (Т-1), где при постоянном перемешивании происходит их растворение при температуре 25–30°C. В отличие от систем с хлоридом кальция в данном случае не протекают реакции обмена, так как все компоненты уже представлены в сульфатной форме. Основной задачей данной стадии является создание перенасыщенного раствора относительно гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при минимальной растворимости алюмокалиевых квасцов.

Образующаяся суспензия, содержащая твердую фазу гипса, перекачивается в кристаллизатор (Т-2), где выдерживается при температуре 25°C для завершения процесса кристаллизации и укрупнения кристаллов гипса. Далее суспензия поступает на фильтр (Ф-1). Твердая фаза (продукт 1 – гипс) промывается горячей водой для удаления адсорбированных примесей и выводится из процесса, то есть из аппарата.

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

Стадия II: Кристаллизация алюмокалиевых квасцов ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) при 0 °C

Горячий фильтрат (~25 °C) с Ф-1 направляется в теплообменник-охладитель (Н-1), где охлаждается до температуры, близкой к 0 °C. Охлажденный раствор поступает в кристаллизатор (Т-3), где в изотермических условиях при 0 °C 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). Кристаллы квасцов (продукт 2) отделяются от маточного раствора и промываются небольшим количеством ледяной воды (во избежание растворения), после чего выводятся на сушку.

Стадия III: Обработка маточного раствора

Маточный раствор с фильтра Ф-2, охлажденный до 0 °C, имеет повышенную концентрацию сульфата калия (K_2SO_4), так как большая часть алюминия была выделена в виде квасцов. Далее возможны два варианта:

- **Вариант А (Рецикл):** Маточный раствор возвращается в начало процесса, в реактор Т-1. Это позволяет повысить общий выход по калию и сократить расход свежей воды, делая процесс более экономичным и экологичным.
- **Вариант Б (Дополнительная продукция):** Маточный раствор направляется в испаритель (Е-1) для концентрирования с последующей кристаллизацией и выделением чистого сульфата калия (K_2SO_4) в качестве третьего целевого продукта.

Обсуждение и особенности реализации

• **Температурный режим:** Поддержание температур 25 °C (Стадия I) и 0 °C (Стадия II) является критически важным для селективности процесса и высокого выхода целевых продуктов. Нагрев на первой стадии предотвращает преждевременную кристаллизацию квасцов, а глубокое охлаждение на второй – обеспечивает максимальный выход по ним.

• **Кинетика и оборудование:** Для получения хорошо фильтруемых осадков с крупными кристаллами необходимо обеспечить плавное охлаждение в Н-1 и достаточное время выдержки в кристаллизаторах Т-2 и Т-3 для их "выращивания". Кристаллизаторы могут быть оснащены мешалками и рубашками для термостатирования.

• **Коррозионная стойкость:** Рабочие среды, особенно растворы сульфата алюминия, имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 3-4$). Все аппараты, контактирующие с раствором (реакторы, теплообменники, фильтры),

должны быть изготовлены из коррозионностойких материалов (нержавеющая сталь AISI 316L [13], керамика, полипропилен, резиновая футеровка).

- **Водный и энергетический баланс:** Вариант с рециркулом маточного раствора (Вариант А) позволяет минимизировать сброс сточных вод и сократить расход свежей воды, повышающие экологическую и экономическую эффективность процесса. Однако он требует дополнительных капитальных затрат на оборудование для перекачки и контроля. Охлаждение до 0 °C является энергоемкой операцией, однако использование эффективных хладогентов и теплообменников может снизить эти затраты.

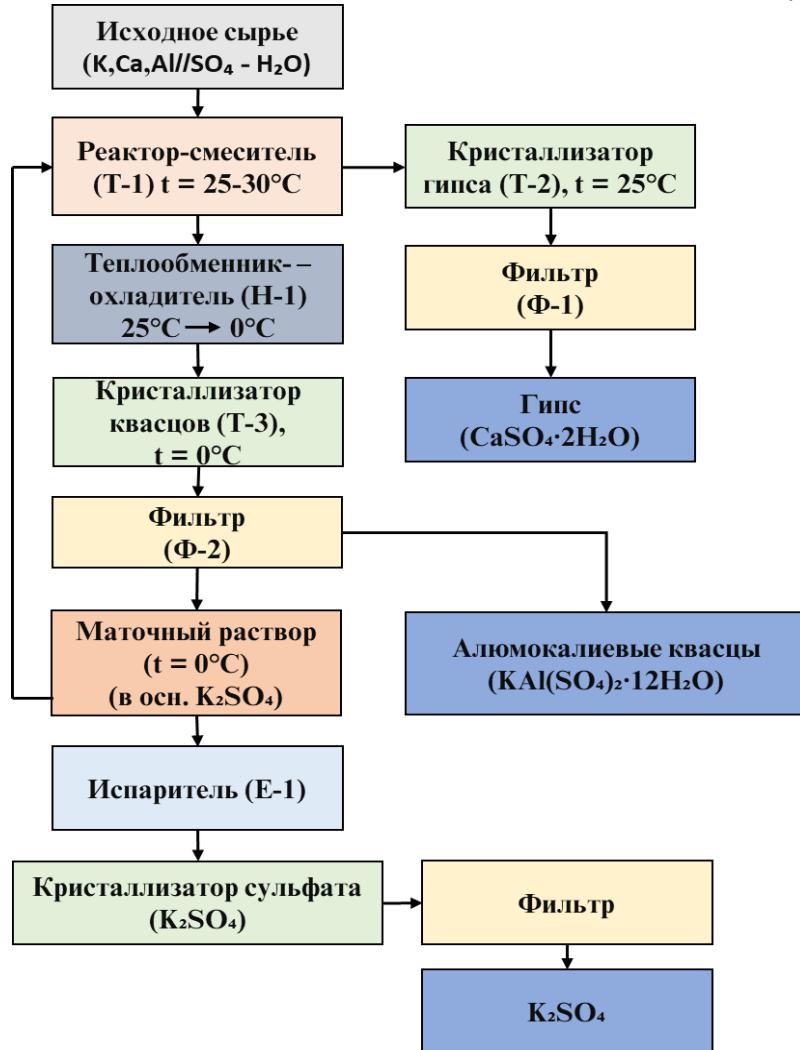


Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема цепи аппаратов для разделения системы $K_2SO_4 - CaSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$

- **Качество продукции:** Для получения чистых продуктов необходима тщательная промывка осадков на фильтрах. Гипс промывается горячей водой для удаления примесей раствора. Квасцы промываются обильной ледяной водой, чтобы минимизировать потери продукта из-за растворения.

Заключение

Разработана принципиальная технологическая схема разделения системы $K_2SO_4 - CaSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$, которая эффективно использует зависимость растворимости алюмокалиевых квасцов от температуры. В основе процесса лежит последовательное выделение гипса при 25 °C и квасцов при 0 °C, с возможностью рециркула маточного раствора или выделения сульфата калия в качестве дополнительного продукта.

Предложенная схема характеризуется рядом преимуществ. Прежде всего, она обеспечивает высокую селективность за счет фундаментальных различий в физико-химических свойствах компонентов, что

позволяет эффективно разделять систему. Существенным достоинством является энергоэффективность: движущей силой процесса выступает охлаждение, исключающее необходимость энергоемкого упаривания.

Особое внимание уделяется малоотходности технологии: возможность организации рецикла воды и солей способствует снижению нагрузки на окружающую среду. Замкнутый цикл переработки материальных потоков позволяет минимизировать потребление свежей воды и химических реагентов, сократить объем сбросов сточных вод и уменьшить экологический след производства.

Еще одним важным свойством схемы является универсальность. Она может быть адаптирована для переработки исходных растворов различного состава, включая растворы, образующиеся в качестве отходов других производств.

Предложенная схема способна служить основой для дальнейших исследований. В их число входят детальные материальные и тепловые расчеты, изучение кинетики кристаллизации, а также проектирование опытно-промышленной установки, позволяющие перейти от лабораторных решений к промышленному применению.

Рецензент: Ш.Р. Самихов — д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории обогащения руд Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана.

Литература

1. Хамизов, Р.Х. Способ получения растворимых бесхлорных калийных удобрений : пат. 2674029 Рос. Федерация : МПК C05D 1/04 / Р. Х. Хамизов, Н. С. Власовских, В. Г. Егоров и др. ; патентообладатель ООО «НИИ Гипрохим». — № 2018142544 ; заявл. 04.12.2018 ; опубл. 04.12.2018, Бюл. № 34. — 9 с.
2. Коагулянт на основе сульфата алюминия и полиалюминийхлорида при очистке воды // ZBSENLOS. — URL: <https://www.zbsenlos.com/info/aluminium-sulphate-and-poly-aluminium-chloride-49000688.html> (дата обращения: 25.06.2025).
3. Матвиенко, В.Г. Крупнотоннажные отходы производства - дешевое сырье для получения соединений алюминия / В. Г. Матвиенко // Инновационные перспективы Донбасса : материалы конф. — Горловка, 2019. — С. 83–87.
4. Пуценко К.Н. Перспективы развития и применения сухих строительных смесей на основе гипса / К. Н. Пуценко, В. Б. Балабанов // iPolytech Journal. — 2015. — № 7 (102). — С. 148–154.
5. Азизов Б.С. Конверсия сульфатов, полученных из растворов шламовых полей производства алюминия / Б. С. Азизов, М. М. Абдуллоев, Х. С. Сафиев, Д. Р. Рузиев, Д. С. Лангариев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. — 2000. — Т. 43, № 1. — С. 31–35.
6. Свитцов А.А. Реагентно-мембранные разделение многокомпонентных водных растворов : монография / А. А. Свитцов. — М. : [б.и.], 2019. — 150 с. — ISBN (указать, если есть).
7. Soliev L. Solubility in the Quaternary $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ System at 50°C / L. Soliev, P. Mukhtorov, Sh. Tursunbadalov, M. Usmonov, M. T. Jumaev // Inorganic Chemistry an Indian Journal. — 2018. — Vol. 13, No. 1. — Pp. 124–128.
8. Гудилин Е.А. Процессы кристаллизации в химическом материаловедении : учеб. пособие / Е. А. Гудилин, А. А. Елисеев. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 2006. — 8 с.
9. Мухторов П.А. Мувозинатҳои фазагии системаи K, Ca, Al // SO_4 , F- H_2O дар ҳарорати 0°C / П. А. Мухторов // Паёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. Бахши илмҳои табии. — 2023. — № 3. — С. 226–234. — EDN HEDXTR.
10. Сафиев Х.С. Конверсия сульфатных растворов шламовых полей производства алюминия / Х. С. Сафиев, Б. С. Азизов, М. М. Абдуллоев, Д. Р. Рузиев, Д. С. Лангариева // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. — 2000. — Т. XLIII, № 1. — С. 31–34.
11. Мухторов П.А. Исследование фазовых равновесий в системе K, Al // SO_4 , F - H_2O при 25°C с использованием метода трансляции / П. А. Мухторов, С. Умаралии, М. Б. Усмонов // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. — 2025. — № 1(198). — С. 78–85. — EDN OZSGHY.
12. Мухторов П.А. Фазовые равновесия системы K,Al // SO_4 ,F- H_2O при 0°C / П. А. Мухторов, М. Б. Усмонов // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, посвященный 190-летию Д. И. Менделеева и 300-летию основания Российской академии наук : сб. тезисов : в 7 т. — Сириус, 2024. — Т. 6. — С. 213.
13. Грабко Д. Сходство и различие специфики деформирования стали AISI 316L в условиях трения и ударной нагрузки / Д. Грабко [и др.] // Integrare prin cercetare și inovare: сб. ст. — 2024. — С. 835–842.

14. Кудина Е.Ф. Растворы. учеб.-метод. пособие / Е. Ф. Кудина, Л. В. Чернышева; Министерство транспорта и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. — Гомель : БелГУТ, 2024. — 122 с. — ISBN 978-985-891-162-1.
15. Родионова А. Ю. Химическая очистка сточных вод от сульфатов / А. Ю. Родионова, Л. А. Иванова, И. М. Угарова, В. В. Барабаш // Холодильная техника и биотехнологии. — 2023. — С. 219–221.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН-СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ - INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Мухторов Парвиз Алимаҳмадовиҷ	Мухторов Парвиз Алимаҳмадовиҷ	Mukhtorov Parviz Alimahmadovich
ассистент	ассистент	assistant
Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айнӣ		
	Таджикский государственный педагогический университет им. Садриддина Айни	Tajik State Pedagogical University named after S. Aini
E-mail: parvizm1993@mail.ru		
TJ	RU	EN
Усмонов Муҳаммадсалим Бозоровиҷ	Усмонов Муҳаммадсалим Бозоровиҷ	Usmonov Muhammadsalim Bozorovich
н.и.х.	к.х.н.	Candidate of Chemical Sciences
Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айнӣ	Таджикский государственный педагогический университет им. Садриддина Айни	Tajik State Pedagogical University named after S. Aini
E-mail: usmonov86@mail.ru		
TJ	RU	EN
Умаралии Сафаралий	Умаралии Сафарали	Umarali Safarali
Муаллими қалон	старший преподаватель	Senior lecturer
Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айнӣ	Таджикский государственный педагогический университет им. Садриддина Айни	Tajik State Pedagogical University named after S. Aini
E-mail: safarali.umarali91@mail.ru		
TJ	RU	EN
Қурбонова Ҳанифа	Қурбонова Ҳанифа	Kurbanova Hanifa
н.и.х.	к.х.н.	Candidate of Chemical Sciences
Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айнӣ	Таджикский государственный педагогический университет им. Садриддина Айни	Tajik State Pedagogical University named after S. Aini
TJ	RU	EN
Холов Ҳолмаҳмад Исройловиҷ	Холов Ҳолмаҳмад Исройловиҷ	Kholov Kholmahmad Isroilovich
н.и.т.	к.т.н.	Candidate of Technical Sciences
Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айнӣ	Таджикский государственный педагогический университет им. Садриддина Айни	Tajik State Pedagogical University named after S. Aini
E-mail: Kholmahmad90@mail.ru		