



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36147 (13) A

(51) 6 C01F7/74

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ДІГІДРОКСОСУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ

(21) 99116093

(22) 05.11.1999

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Запольський Анатолій Кирилович, Салюк Ана-
толій Іванович, Запольський Валерій Анатолієвич(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

(57) 1. Спосіб отримання дигідроксосульфату алю-
мінію, що включає взаємодію розчину сульфату чи
основного сульфату алюмінію з молекулярним
відношенням $\text{SO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 > 2,0$ з водним розчином
лугів, який відрізняється тим, що взаємодію су-
льфату чи основного сульфату алюмінію з концен-
трованим насиченим водним розчином лугів здійс-
нюють в інтервалі температур $55-80^\circ\text{C}$, із реакцій-
ної маси при температурі цехового приміщення,

але не вище 30°C кристалізують подвійний суль-
фат алюмінію $\text{R} \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, де $\text{R} - \text{Na}^+, \text{K}^+$
або NH_4^+ .

2. Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що по-
дачу концентрованого насиченого розчину лугів
здійснюють при інтенсивному перемішуванні ($\text{Re} >$
 10000) протягом 2-4 годин.

3. Спосіб по п. 1 або п. 2, який відрізняється тим,
що змішування сульфату чи основного сульфату
алюмінію з концентрованим насиченим розчином
лугів здійснюють при 3-5 %-му надлишку лугу від-
носно стехіометричної кількості.

4. Спосіб по п. 1 або п. 2, або п. 3, який відрізня-
ється тим, що водний розчин сульфату чи основ-
ного сульфату алюмінію поступово змішують з
концентрованим розчином лугів (7-8) кг/год. на 100
кг сульфату алюмінію концентрацією 34 - 64 г/л
 Al_2O_3 .

Спосіб отримання дигідроксосульфату алюмі-
нію.

Винахід відноситься до виробництва коагулянтів,
солей алюмінію, зокрема, дигідроксосульфату
алюмінію й може бути використаним для очистки
питних і стічних вод.

Аналогом винаходу є спосіб отримання основ-
ного сульфату алюмінію (А.К. Запольський, А.А.
Баран., Коагулянти й флокулянти в процесах
очистки води. - Л.: Химия, 1987. - С. 84) шляхом
обробки водної суспензії гідроксиду алюмінію сір-
чаною кислотою в молекулярному співвідношенні
 $\text{SO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \dots 2,6$ з одночасним перемішуванням
гострою парою при температурі $110-120^\circ\text{C}$. Після
повного розчинення гідроксиду алюмінію реакційну
масу охолоджують в реакторі до 95°C і потім по-
дають на кристалізацію.

Недоліком даного аналогу є отримання продук-
ту, який являє собою суміш сульфату алюмінію і
дигідроксосульфату алюмінію. Якість продукту за-
лежить від співвідношення в ньому вказаних со-
лей. Чим вищий вміст дигідроксосульфату алюмі-
нію, тим вища якість продукту. Проте, з метою під-
вищення вмісту дигідроксосульфату алюмінію в
продукті потребуються підвищені температури. В
згаданих вище умовах отримують продукт з невисо-
ким вмістом нерозчинного залишку - гідроксиду
алюмінію. Це призводить до зниження якості про-

дукту і підвищення витрат сировини (гідроксиду
алюмінію та сірчаної кислоти).

Прототипом винаходу є спосіб отримання ос-
новного сульфату алюмінію (А.С. № 1260334
СРСР, 01.08.1984, Б.И. № 36, 30.09.86), згідно яко-
го аморфний гідроксид алюмінію обробляють суль-
фатом алюмінію в молярному відношенні Al_2O_3 :
 $\text{SO}_3 + 1,0 : (1,75 \dots 1,0)$ при нагріванні до $80-85^\circ\text{C}$ і
витримці протягом 0,5 - 1,0 год.

Недоліком прототипу є застосування активно-
го (аморфного) гідроксиду алюмінію, котрий отри-
мують шляхом осадження, наприклад, з розчину
хлориду алюмінію лугами або карбонатами лужних
металів. Утворений осад аморфного гідроксиду
алюмінію трудно відфільтровується від водного
розчину хлоридів лужних металів, а також трудно
відмивається від цих солей. Тому потребується
велика кількість фільтрувальної апаратури, великі
витрати електроенергії, а також утворюється вели-
ка кількість неутилізованих промивних вод. Остан-
нє призводить до забруднення оточуючого сере-
довища промисловими стічними водами.

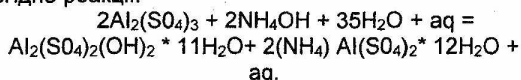
В основу винаходу поставлена задача змен-
шити енергетичні витрати, підвищити якість продук-
ту, спростити спосіб і покращити екологічну ситуа-
цію.

Поставлена задача вирішується тим, що кон-
центрований розчин сульфату алюмінію або осно-

(19) UA (11) 36147 (13) A

вного сульфату алюмінію (7,5 - 8,5 % Al_2O_3) з молекулярним відношенням $\text{SO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 > 2,0$ обробляють концентрованим водним розчином аміаку (25%) при температурі нижче 100°C і інтенсивному перемішуванні ($\text{Re} > 10000$) протягом 2-4 годин. Потім отриманий розчин охолоджують до температури нижче 30°C , внаслідок чого кристалізуються алюмоамонійні квасці - подвійний алюмоамонійний сульфат $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і відокремлюють їх від маточного розчину дигідроксосульфату алюмінію.

Аміак дозують з розрахунку отримання дигідроксосульфату алюмінію і алюмоамонійних квасців згідно реакції:



Норму аміаку беруть з 3-5 %-ним надлишком відносно стехіометричної кількості. Утворені кристали алюмоамонійних квасців після охолодження розчину до кімнатної температури ($18-25^\circ\text{C}$) відокремлюють від маточного розчину дигідроксосульфату алюмінію. Замість водного розчину аміаку можуть бути використані гідроксиди або карбонати натрію і калію.

Причинно-наслідковий зв'язок між даними прикметами та очікуваним технічним результатом полягає в наступному. Для отримання дигідроксосульфату алюмінію замість аморфного гідроксиду алюмінію і сульфату алюмінію в якості реагентів використовують сульфат алюмінію і водний розчин аміаку або лугів калію і натрію. З літературних джерел невідома дана реакція, умови її здійснення та сукупність операцій, тобто проведення реакції при понижених температурах, інтенсивному перемішуванні і з невеликим надлишком одного із реагентів (аміаку) з послідовним охолодженням реакційної маси нижче 30°C .

Отриманий дигідроксосульфат алюмінію є надзвичайно чистим продуктом, що не вміщує сторонніх домішок, зокрема, сульфату чи гідроксиду алюмінію, що має місце в прототипі.

Оскільки для отримання дигідроксосульфату алюмінію не вдаються до осадження активного гідроксиду алюмінію, то в цьому випадку значно спрощується спосіб. В цьому разі не потрібно використовувати апарати для осадження активного гідроксиду алюмінію, фільтри для відокремлення його від маточного розчину. Також не потрібно великої кількості води для промивки осаду, що виключає утворення великої кількості неутілізованих промвод, що скидаються в каналізацію.

Зниження температури і спрощення способу за рахунок виключення операцій осадження та фільтрування сприяють зменшенню енергетичних витрат. Замість значної кількості розбавлених розчинів промивних вод в способі отримують цінний продукт - чисті алюмінієві квасці, що можуть бути використані в багатьох галузях господарства: медицині, виробництві паперу, дубінні шкір та ін.

Приклад конкретного виконання.

Для здійснення процесу отримання коагулянту використовують розчин сульфату алюмінію та аміачну воду. Водний розчин (34 г/л Al_2O_3) сульфату алюмінію в кількості 110 мл попередньо підігрівують до 60°C . Потім в реактор подають розчин аміаку (22,5% мас NH_4OH) з швидкістю подачі 0,35

мл/хв. Загальна подача аміачного розчину становила 18 мл. Тривалість подачі 1,66 7 години. Під час подачі NH_4OH в реакційне середовище в осад виділявся гідроксид алюмінію, котрий поступово розчинявся. Потім розчин фільтрували і охолоджували до кімнатної температури ($18-23^\circ\text{C}$). Після 20-годинної витримки кристалізували алюмоамонійні квасці з розміром кристалів 3-5 мм. Після відокремлення кристалів квасців в розчині залишався дигідроксосульфат алюмінію.

Для обґрунтування режиму отримання коагулянту проведено ряд дослідів (табл. 1) в умовах практично ідентичних вищеописаній технології і прикладу конкретного виконання.

Застосування розбавленого водного розчину сульфату алюмінію (менше 34 г/л) недоцільно, оскільки при цьому отримують продукт з низьким вмістом Al_2O_3 . При цьому збільшуються транспортні витрати на доставку продукту споживачеві. При концентрації розчину сульфату алюмінію більше 61 г/л Al_2O_3 суттєво зменшується швидкість реакції, що призводить до значного збільшення тривалості процесу розчинення осадженого гідроксиду алюмінію.

Підвищення температури реакційного середовища вище 80°C спричиняє частковий гідроліз основного сульфату алюмінію і призводить до небажаних втрат сировини і погіршення якості продукту. Вихід за нижню межу (55°C) сприяє збільшенню тривалості процесу.

Дослідження отриманого коагулянту за цільовим призначенням проводили методом пробної коагуляції згідно рекомендованих в якості стандартних методик (див. Руководство по химическому и технологическому анализу воды. - М.: Стройиздат, Водчео, Госстрой УССР, 1973). Результати досліджень отриманого дигідроксосульфату алюмінію в якості коагулянта наведені в табл. 2. Порівняльну оцінку отриманого коагулянту здійснювали з сульфатом алюмінію. Робочі концентрації обох коагулянтів становили 1 г/л Al_2O_3 . Отриманий дигідроксосульфат алюмінію, приготовлений згідно прикладу конкретного виконання, вміщав 36 г/л Al_2O_3 . Початкова дослідна вода характеризувалася наступними показниками: мутність - 100 мг/л, температура - 20°C , pH - 7,3.

Спосіб отримання коагулянту має наступні переваги перед прототипом. З табл. 2 видно, що дигідроксосульфат алюмінію при менших витратах (на 25-40%) має однаковий ефект очищення завислих речовин з сульфатом алюмінію. При цьому значно зменшується (майже в два рази) вміст залишкового алюмінію в очищуємі воді, що сприяє покращенню якості очищеної питної води.

Перевагами способу перед прототипом є:

1) оскільки розчин нагрівається до менших температур (55°C) і використовується тепло реакції нейтралізації, то значно (на 40 %) зменшуються теплові витрати;

2) в продукті відсутній нерозчинний залишок гідроксиду алюмінію і він являє чистий дигідроксосульфат алюмінію (без домішок сульфату алюмінію), що значно поліпшує якість продукту. Його використання дозволяє зменшити дозу коагулянту в процесі очистки і таким чином, суттєво (на 25-40 %) зменшити витрати коагулянту, а також суттєво (в 2

рази) зменшити вміст шкідливого залишкового алюмінію в очищеній воді;

3) оскільки виключені стадії осадження осаду гідроксиду алюмінію, його фільтрація та промивка, то значно спрощується апаратурне оформлення процесу та зменшуються енергетичні витрати;

4) виключення операції промивки гідроксиду алюмінію повністю виключає наявність розбавлених промивних вод, які в прототипі скидаються в каналізацію. Це виключає забруднення водойм стічними водами і покращує їх екологічний стан.

Таблиця 1

Вплив параметрів процесу на отримання дігідроксосульфату алюмінію

№ п/п	Умови проведення дослідів						Вихід ДГСА** %	Вміст СА в ДГСА, %	Вміст Н/З*** ДГСА, %
	Температура, °C	Тривалість, год	Концентрація Al ₂ O ₃ , г/л	Норма NH ₄ OH % стех.	Інтенсивність перемішування, Re	Інтенсивність подачі NH ₄ OH, кг/год на 100 кг р-ну СА*			
1	45	2	44	105	12000	7,5	81	20	0,5
2	55	2	44	105	12000	7,5	88	10,5	0,3
3	70	2	44	105	12000	7,5	100	-	-
4	80	2	44	105	12000	7,5	100	-	-
5	90	2	44	105	12000	7,5	90	-	7,3
6	55	1	44	105	12000	7,5	70	29	0,6
7	55	3	44	105	12000	7,5	98	1,4	0,5
8	55	4	44	105	12000	7,5	100	-	-
9	80	1	44	105	12000	7,5	90	9,8	0,3
10	80	1,5	44	105	12000	7,5	94	5,4	-
11	80	2	34	105	12000	7,5	98	1,5	0,4
12	80	2	54	105	12000	7,5	98	1,6	0,3
13	80	2	61	105	12000	7,5	100	1,6	0,3
14	80	2	65	105	12000	7,5	87	10,8	1,3
15	80	4	65	105	12000	7,5	92	6,7	1,0
16	80	2	44	100	12000	7,5	91,5	8,2	0,21
17	80	2	4	103	12000	7,5	99	0,6	0,2
18	80	2	44	105	10000	7,5	98	1,6	0,22
19	80	2	44	105	8000	7,5	87	12,1	0,9
20	80	2	44	105	12000	6,8	96	3,9	-
21	80	2	44	105	12000	8,0	100	-	-
22	80	2	44	105	12000	8,5	95	-	3,8

*СА - сульфат амонію, **ДГСА - дігідроксосульфат алюмінію, ***Н/З нерозчинний залишок.

Таблиця 2

Результати лабораторних досліджень дігідроксосульфату алюмінію в якості коагулянту

№ п/п	Доза Al ₂ O ₃ , мг/л	Ступінь очищення від завислих, %	pH	Остаточний вміст Al ³⁺ , мг/л
1	10	84	7,2	0,20
2	15	97,5	7,25	0,18
3	20	100	7,3	0,07
4	25	100	7,32	0,08
5	30	100	7,35	0,10
6*	25	95	7,5	0,18

6* - Оптимальна доза сульфату амонію (взята для порівняння).