



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 7/007 (2020.08); C01F 5/30 (2020.08); C01F 11/24 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020121292, 22.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.06.2020

Дата регистрации:
31.03.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.06.2020

(45) Опубликовано: 31.03.2021 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных,
129, Институт экономики отраслей, бизнеса и
администрирования

(72) Автор(ы):

Добровольский Иван Поликарпович (RU),
Бархатов Виктор Иванович (RU),
Капкаев Юнер Шамильевич (RU),
Головачев Иван Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Челябинский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2703644 C1, 21.10.2019. RU
2634017 C2, 23.10.2017. RU 2210540 C1,
20.08.2003. RU 2324654 C1, 20.05.2008. CN
109809722 A, 28.05.2019.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии тяжелых металлов и может быть использовано для извлечения соединений металлов с получением на их основе товарных продуктов. Из отходов металлургических производств, представляющих собой 67-70 мас.% гипсосодержащего шлама, 28-30 мас.% абгазовой соляной кислоты и 2-3 мас.% доломитовой пыли уноса получают гипсовое вяжущее. Гипсосодержащий шлам обрабатывают в реакторе абгазовой соляной кислотой с получением суспензии, содержащей хлорид железа и гипс. Полученную суспензию разделяют на шлам, содержащий гипс и 20-25% раствор хлорида железа, и жидкий коагулянт в виде раствора хлорида железа. Нейтрализацию полученного шлама проводят в реакторе с

доломитовой пылью уноса до достижения pH 7,5-8,0 с образованием смеси, содержащей хлориды магния и кальция с примесью оксида железа. Полученную смесь охлаждают в двухвалковом смесителе с получением суспензии, содержащей кристаллогидраты хлорида магния и хлорида кальция. Причем кристаллогидрат хлорида магния образуется при температуре ниже 116,9°C, а кристаллогидрат хлорида кальция - при температуре ниже 30,2°C. Суспензию сушат при температуре 110-120°C в течение 15-20 мин в комбинированной сушилке кипящего слоя и измельчают до размера 4-5 мм с получением гипсового вяжущего, содержащего гипс, хлорид магния и хлорид кальция. Способ обеспечивает повышение прочности получаемого вяжущего. 1 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 7/007 (2020.08); *C01F 5/30* (2020.08); *C01F 11/24* (2020.08)(21)(22) Application: **2020121292, 22.06.2020**(24) Effective date for property rights:
22.06.2020Registration date:
31.03.2021

Priority:

(22) Date of filing: **22.06.2020**(45) Date of publication: **31.03.2021 Bull. № 10**

Mail address:

**454001, g. Chelyabinsk, ul. Bratev Kashirinykh,
129, Institut ekonomiki otraslej, biznesa i
administrirovaniya**

(72) Inventor(s):

**Dobrovolskij Ivan Polikarpovich (RU),
Barkhatov Viktor Ivanovich (RU),
Kapkaev Yuner Shamilevich (RU),
Golovachev Ivan Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Chelyabinskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING A GYPSUM BINDER FROM WASTES OF METALLURGICAL PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: hydrometallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the hydrometallurgy of heavy metals and can be used to extract metal compounds to obtain commercial products based on them. Gypsum binder is obtained from metallurgical waste, which is 67-70 wt. % gypsum-containing sludge, 28-30 wt. % off-gas hydrochloric acid and 2-3 wt. % dolomite entrainment dust. Gypsum-containing sludge is treated in a reactor with off-gas hydrochloric acid to obtain a suspension containing ferric chloride and gypsum. The resulting suspension is separated into sludge containing gypsum and 20-25% ferric chloride solution, and a liquid coagulant in the form of ferric chloride solution. The resulting sludge is neutralized in a reactor with dolomite entrainment dust until a pH of 7.5-8.0 is reached with the formation

of mixture containing magnesium and calcium chlorides with an admixture of iron oxide. The resulting mixture is cooled in a two-roll mixer to obtain a suspension containing crystalline hydrates of magnesium chloride and calcium chloride. Moreover, magnesium chloride crystalline hydrate is formed at temperatures below 116.9 °C, and calcium chloride crystalline hydrate - at temperatures below 30.2 °C. The suspension is dried at a temperature of 110-120 °C for 15-20 minutes in a combined fluidized-bed dryer and ground to a size of 4-5 mm to obtain gypsum binder containing gypsum, magnesium chloride and calcium chloride.

EFFECT: method increases the strength of the resulting binder.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к области гидрометаллургии тяжелых металлов и может быть использовано для извлечения соединений металлов с получением на их основе товарных продуктов при комплексной переработке отходов, содержащих железо, а именно шламов нейтрализации отработанных растворов травления металлов серной кислотой и аналогичных производств.

Известен способ переработки шлама гальванического производства, включающий смешение шлама из отвалов при измельчении методом механохимической активации с добавками в виде содержащих хлорид- или сульфат-ионы в соотношении хлорид- или сульфат-ионов к сумме металлов, содержащихся в шламе, не менее 1: 1 (Патент РФ на изобретение №22404270, Способ переработки шламов гальванических производств, МПК C22B 7/00, от 20.11.2010). Термическую обработку измельченной массы ведут при температуре 550-600°C. Выщелачивание полученного спека производят кислой сточной водой собственного гальванического производства при $pH \leq 3$ в несколько стадий. Извлечение тяжелых металлов из полученных растворов производят флотацией при pH 8-12.

Недостатками указанного решения являются низкая прочность получаемого вяжущего, применяемого для изготовления строительных материалов, а также использование дефицитных отходов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту предлагаемому является способ переработки гипсодержащего шлама путем обработки его серной кислотой в интервале pH 2-7, обезвоживание дигидрата сульфата кальция. Обработке подвергают гипсодержащий шлам в три стадии (Патент РФ на изобретение №2703644, Способ получения гипсового вяжущего из гипсодержащего шлама, МПК C01F 11/46, от 21.10.2019). На первой стадии гипсодержащий шлам подвергают обработке в реакторе гидролизной серной кислотой 75%-ной концентрации при температуре 70-80°C до pH , равного 7,0-8,0 с получением суспензии гипса, после чего ее направляют на вторую стадию в быстроходный двухвалковый смеситель. На второй стадии в реакторе подвергают нейтрализации отработанный солянокислый шлам доломитовой пылью уноса, взятой с избытком 1,1, при температуре 80-90°C до pH , равного 7,0-8,0 с получением хлорида магния и гидроксидов железа, которые смешивают с суспензией гипса в быстроходном двухвалковом смесителе. После этого смесь передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 150-320°C смесь сушат и одновременно измельчают до размера частиц 10-15 мкм в течение 25-30 мин с получением высокой прочности гипсового вяжущего с примесью бишофита и железооксидных пигментов различного цвета.

Недостатками данного способа являются сложность способа ввиду осуществляемой в нем схемы переработки шлама, а также применение в нем дефицитной гидролизной серной кислоты.

Выделенный гипсодержащий шлам, как и природный гипс, имеют низкую прочность (2-16 МПа) и ее в промышленных условиях повышают тепловой обработкой в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15-0,3 МПа. Исследованием также показано, что вместо автоклава возможно использовать в качестве тепловой среды водные растворы некоторых солей, как например, хлорида магния или извести (CaO). Указанные добавки активизируют химическое взаимодействие гипса с водой, ускоряют процессы твердения, повышают предел прочности изделий на сжатие на 10-20 МПа (Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С., Минеральные вяжущие вещества, М.: Стройиздат, 1979 г., с. 358).

Технической проблемой в настоящее время является трудность разработки

безотходной переработки гипсосодержащего шлама, получаемого нейтрализацией отработанного раствора травления металлов с получением товарных продуктов.

Техническим результатом предлагаемого решения является упрощение способа, снижение дефицитности применяемых для переработки отходов и повышение прочности получаемого вяжущего.

Поставленный технический результат достигается тем, что в способе получения гипсового вяжущего из отходов металлургических производств, включающем обработку гипсосодержащего шлама в реакторе с кислотой, нейтрализацию шлама в реакторе с доломитовой пылью уноса, после чего смесь измельчают и сушат в сушилке кипящего слоя с получением гипсового вяжущего, согласно предлагаемому решению, отходы металлургических производств используют в виде гипсосодержащего шлама, абгазовой соляной кислоты и доломитовой пыли уноса при их соотношении, мас. %:

гипсосодержащий шлам	67-70;
абгазовая соляная кислота	28-30;
доломитовая пыль уноса	2-3;

обработку гипсосодержащего шлама в реакторе ведут абгазовой соляной кислотой с получением суспензии, содержащей хлорид железа и гипс, после чего полученную суспензию разделяют на шлам, содержащий гипс и 20-25% хлорида железа, и жидкий коагулянт в виде раствора хлорида железа, нейтрализацию полученного шлама в реакторе с доломитовой пылью уноса до достижения pH 7,5-8,0 с образованием смеси, содержащей хлориды магния и кальция с примесью оксида железа, затем в двухвалковом смесителе полученную смесь сначала охлаждают до температуры ниже 116,9°C для образования кристаллогидрата хлорида магния, после чего охлаждают ниже 30,2°C для образования хлорида кальция с получением суспензии, содержащей кристаллогидраты хлорида магния и хлорида кальция, затем полученную суспензию измельчают до размера 4-5 мм и сушат при температуре 110-120°C в течение 15-20 мин в комбинированной сушилке кипящего слоя с получением гипсового вяжущего, содержащего гипс, хлорид магния и хлорид кальция.

Гипсосодержащий шлам содержит, мас. %: FeO - 9-10; гипса 84-87; вода - остальное. Шлам наработан Златоустовским металлургическим заводом и находится на хранении (около 1,5 млн. тонн). Имеет низкую прочность.

Абгазовая соляная кислота, получаемая Стерлитамакским химзаводом, содержит 24-30% HCl, частично используется предприятием в оборотном цикле.

Пыль уноса получается прокаливанием доломита при температуре 1100°C имеет химический состав, мас. %: CaO - 56; MgO - 36; SiO₂ - 1,9; RO₂ - 2,68.

Предлагаемая технология переработки отходов производств с гипсосодержащим шламом учитывает приведенные выше данные о влиянии на прочность гипса условий его обработки и добавок.

Содержание в отходах производства гипсосодержащего шлама более 70 мас. % приводит к снижению качества вяжущего, а содержание его менее 67 мас. % приведет к повышенному расходу абгазовой соляной кислоты.

Содержание абгазовой соляной кислоты более 30 мас. % приводит к повышенному расходу доломитовой пыли уноса, а содержание ее менее 28 мас. % приведет к неполному переводу оксида железа в хлорид железа и к снижению выхода коагулянта.

Содержание доломитовой пыли уноса более 3 мас. % приведет к повышению pH смеси более 8, а содержание ее менее 2 мас. % снизит pH смеси ниже 7,5 и к повышению расхода абгазовой соляной кислоты.

Значение pH менее 7,5 смеси в реакторе приведет к повышенному расходу абгазовой соляной кислоты, а значение более 8,0 повысит расход доломитовой пыли уноса.

Сушка смеси в сушилке кипящего слоя при температуре менее 110°C повысит время сушки, а сушка смеси при температуре более 120°C приведет к повышению размера

вяжущего. При измельчении смеси в указанной сушилке до размера менее 4 мм значительно увеличивается время измельчения, а при измельчении до размера частиц более 5 мм ухудшаются условия использования.

Способ переработки гипсосодержащего шлама осуществляется следующим образом.

На первой стадии гипсосодержащий шлам обрабатывают в реакторе абгазовой соляной кислотой (24-30)-ной концентрации, при этом в нем повышается температура до (80-90)°C и протекает реакция (1) с образованием хлорида железа:



После окончания реакции (прекращение выделения пара) полученную суспензию, содержащую хлорид железа и гипс, разделяют в радиальном отстойнике и направляют раствор хлорида железа в емкость для использования его как коагулянта, так как он соответствует техническим требованиям жидкого коагулянта, а шлам, содержащий гипс и (20-25)%-ный раствор хлорида железа направляют на вторую стадию.

На второй стадии в реакторе шлам нейтрализуют (добавляют расчетное количество доломитовой пыли уноса) до pH, равном (7,5-8,0), при этом в нем повышается температура до (120-130)°C и протекают реакции 2 и 3 с образованием хлоридов магния и кальция с примесью оксида железа:



После окончания реакций смесь передают в двухвалковый смеситель, в котором образуются кристаллогидраты хлоридов магния и кальция по приведенным ниже реакциям (4 и 5) с образованием кристаллогидратов хлорида магния при температуре ниже 116,9°C и кристаллогидратов хлорида кальция - при температуре ниже 30,2°C.



Характеристика и условия образования кристаллогидратов приведена в табл. 21 (Краткая химическая энциклопедия. -М. Советская энциклопедия, 1964, Т 3, с. 1028).

После окончания реакций образуемую суспензию подают шнеком на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой ее измельчают до размера частиц 4-5 мм и одновременно сушат при температуре (110-120)°C в течение (15-20) минут. При этом получается вяжущее, содержащее гипс, бишофит и хлорид кальция. Получаемое при таких условиях вяжущее имеет прочность (65-75) МПа и может быть использовано для изготовления строительных материалов наружного применения, например, облицовочных плит.

Схема переработки отходов металлургических производств с гипсосодержащим шламом проиллюстрирована прилагаемой схемой.

Согласно этой схеме гипсосодержащий шлам подают из бункера 1 в реактор 4₁ и обрабатывают (24-30)%-ной абгазовой соляной кислотой, подаваемой из емкости 2. При этом в реакторе 4₁ протекает реакция (1) с образованием хлорида железа. После окончания реакции образуемую суспензию переливают в промежуточную емкость 5₁ и из нее шламовым насосом 6 ее подают в радиальный отстойник 7, в котором отделяют

раствор хлорида железа и передают его в емкость 8 для коагулянта, а шлам обрабатывают до рН, равным (7,5-8) пылью уноса, подаваемой из бункера 3. При этом в реакторе повышается температура до (120-130)°С и протекают реакции 2 и 3 с образованием хлоридов магния и кальция. После окончания реакций смесь переливают в двухвалковый смеситель 9, в котором образуются кристаллогидраты хлоридов магния и кальция по реакциям 4 и 5 с образованием кристаллогидратов хлорида магния при температуре ниже 116,9°С и кристаллогидратов хлорида кальция - при температуре ниже 30,2°С. Затем смесь передают в сушилку 10 «кипящего слоя», в которой производят сушку и измельчение частиц до размера (4-5) мм. Полученное вяжущее собирают в бункере 11 вяжущего.

Высокая эффективность предлагаемого способа подтверждается приведенными ниже данными наработанных двух образцов в лаборатории.

Опыт №1

В лабораторный реактор налили 500 мл 24-х процентной абгазовой соляной кислоты (530 г) и при работающей мешалке в реактор постепенно, не допуская сильного вспенивания суспензии, добавили 100 г гипсосодержащего шлама, содержащего 100 г оксида железа. При этом в реакторе повысилась температура до 90°С и протекала реакция (1) с образованием хлорида железа, которого образовалось 608 г раствора. После охлаждения суспензию переместили в 3-х литровый стеклянный стакан и поставили на отстой в течение 3-х часов. После отстоя жидкость отделили, проанализировали и взвесили. По анализу она содержала 484,7 г коагулянта, в том числе 180 г хлорида железа и 304,3 мл воды.

Затем шлам переместили в лабораторный реактор и в него медленно, не допуская вспенивания суспензии, добавили 20,8 г доломитовой пыли уноса. При этом в реакторе повысилась температура до 130°С и протекали реакции 2 и 3 с образованием 16,1 г хлорида магния и 35,2 г хлорида кальция.

После окончания реакций суспензию переместили в лабораторный смеситель и охладили до 25°С, при этом в ней образовалось 16 г хлорида магния и 25,2 г хлорида кальция.

После чего смесь поместили в платиновом стакане в лабораторную сушилку «кипящего слоя» и провели термообработку при температуре 130°С в течение 20 минут. При этом образовалось 89,3 г кристаллогидратов, в том числе хлорида магния 55,1 г и хлоридов кальция 34,2 г. После охлаждения полученное вяжущее проанализировали и взвесили. Получили вяжущее весом 1066,1 г, прочностью 75МПа, капля воды не проникает, испаряется.

Опыт №2

В лабораторный реактор налили 500 мл 24-х процентной абгазовой соляной кислоты (510 г) и при работающей мешалке в реактор постепенно, не допуская сильного вспенивания суспензии, добавили 1000 г гипсосодержащего шлама, содержащего 90 г оксида железа. При этом в реакторе повысилась температура до 80°С и протекала реакция (1) с образованием хлорида железа, которого образовалось 547 г раствора. После охлаждения суспензию переместили в 3-х литровый стеклянный стакан и поставили на отстой в течение 3-х часов. После отстоя жидкость отделили, проанализировали и взвесили. По анализу она содержала 465,6 г коагулянта, в том числе 162 г хлорида железа и 300,2 мл воды.

Затем шлам переместили в лабораторный реактор и в него медленно, не допуская вспенивания суспензии, добавили 18,7 г доломитовой пыли уноса. При этом в реакторе повысилась температура до 120°С и протекали реакции 2 и 3 с образованием 145 г

хлорида магния и 22,7 г хлорида кальция.

После окончания реакций суспензию переместили в лабораторный смеситель и охладили до 20°C. При этом в нем образовалось 80,4 г кристаллогидратов, в том числе хлорида магния 30,8 г и хлорида кальция 49,6 г.

- 5 После этого шлам поместили в платиновом стакане в лабораторную сушилку «кипящего слоя» и провели термообработку при температуре 120°C в течение 15 минут. После охлаждения полученное вяжущее проанализировали и взвесили. Получили вяжущее весом 1059,5 г прочностью 70МПа. Капля воды не проникает, испаряется.

Таблица

№ опыта	Взято отходов, г			Получено, г		Качество вяжущего	
	шлама	кислоты	пыли	вяжущего, в том числе кристаллогидратов	коагулянта	Прочность МПа	Водопроницаемость, мин.
1	1000	530	20,8	1066,1, в т.ч. кристалл. 89,3	484,7	75	испаряется
2	1000	510	18,7	1063,1, в т.ч. Кристалл. 80,4	465,6	70	испаряется

- 20 Как видно из приведенных примеров, повысилась прочность вяжущего по сравнению с ранее приведенными аналогами, повышается полнота утилизации отходов.

- Предлагаемый способ найдет применение при переработке отходов металлургических производств, в которых содержится гипсосодержащий шлам, для производства строительных материалов, для защиты окружающей среды при безотходной утилизации отвалов.

(57) Формула изобретения

- Способ получения гипсового вяжущего из отходов металлургических производств, включающий обработку гипсосодержащего шлама в реакторе с кислотой, нейтрализацию шлама в реакторе с доломитовой пылью уноса, после чего смесь измельчают и сушат в сушилке кипящего слоя с получением гипсового вяжущего, отличающийся тем, что отходы металлургических производств используют в виде гипсосодержащего шлама, абгазовой соляной кислоты и доломитовой пыли уноса при их соотношении, мас. %:

гипсосодержащий шлам	67-70
абгазовая соляная кислота	28-30
доломитовая пыль уноса	2-3,

- обработку гипсосодержащего шлама в реакторе ведут абгазовой соляной кислотой с получением суспензии, содержащей хлорид железа и гипс, после чего полученную суспензию разделяют на шлам, содержащий гипс и 20-25% раствор хлорида железа, и жидкий коагулянт в виде раствора хлорида железа, нейтрализацию полученного шлама в реакторе с доломитовой пылью уноса проводят до достижения pH 7,5-8,0 с образованием смеси, содержащей хлориды магния и кальция с примесью оксида железа, затем в двухвалковом смесителе полученную смесь сначала охлаждают до температуры ниже 116,9°C для образования кристаллогидрата хлорида магния, после чего охлаждают до температуры ниже 30,2°C для образования кристаллогидрата хлорида кальция с получением суспензии, содержащей кристаллогидраты хлорида магния и хлорида кальция, затем полученную суспензию сушат при температуре 110-120°C в течение 15-

20 мин в комбинированной сушилке кипящего слоя и измельчают до размера 4-5 мм с получением гипсового вяжущего, содержащего гипс, хлорид магния и хлорид кальция.

5

10

15

20

25

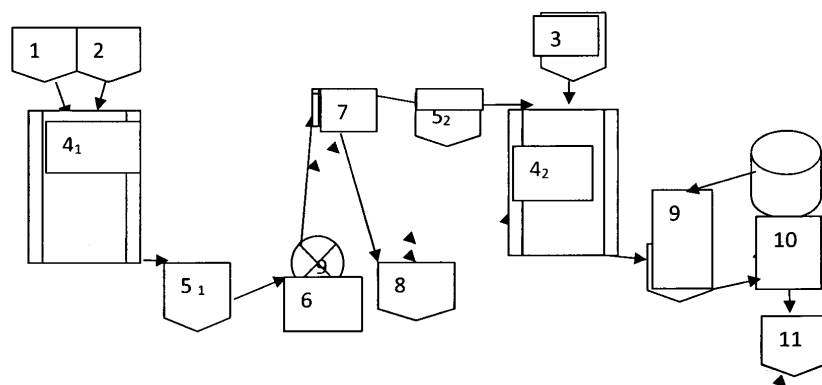
30

35

40

45

Технологическая схема получения вяжущего



- 1 – емкость абгазовой соляной кислоты;
- 2 – бункер гипсосодержащего шлама;
- 3 – бункер доломитовой пыли уноса;
- 4₁ и 4₂ – реакторы;
- 5 – промежуточная емкость (5₁ – для суспензии шлама и абгазовой кислоты, 5₂ – для отделенного шлама);
- 6 – насос для перекачки суспензии;
- 7 – радиальный отстойник;
- 8 – емкость для коагулянта;
- 9 – двухвалковый смеситель;
- 10 – сушилка «кипящего слоя»;
- 11 – бункер вяжущего.