



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2010101830/03**, **20.01.2010**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**20.01.2010**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **20.01.2010**(43) Дата публикации заявки: **27.07.2011** Бюл. № 21(45) Опубликовано: **27.01.2012** Бюл. № 3(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2171791 C1**, 10.08.2001. **SU 615042 A1**, 15.07.1978. **SU 1673516 A1**, 30.08.1991. **RU 2046097 C1**, 20.10.1995. **CN 101555017 A**, 14.10.2009.

Адрес для переписки:

**620002, г. Екатеринбург, К-2, УрФУ, центр интеллектуальной собственности, Т.В. Марк**

(72) Автор(ы):

**Капустин Федор Леонидович (RU),  
Пономаренко Александр Анатольевич (RU),  
Степанов Александр Игоревич (RU),  
Тимохин Валерий Евгеньевич (RU),  
Уфимцев Владислав Михайлович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)****(54) СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ФТОРАНГИДРИТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологиям утилизации фторангидрита, попутного продукта технологии получения плавиковой кислоты. Способ включает введение в состав фторангидрита компонента, содержащего известь, с целью нейтрализации сернокислотной составляющей, грануляцию полученной смеси с последующим

применением гранул в производстве строительных материалов. В качестве компонента, содержащего известь, используют дисперсный электросталеплавильный шлак в количестве от 5 до 85% от массы фторангидрита. Технический результат - повышение прочностных свойств продукта утилизации, упрощение и удешевление технологии утилизации фторангидрита. 5 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010101830/03, 20.01.2010**(24) Effective date for property rights:  
**20.01.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **20.01.2010**(43) Application published: **27.07.2011 Bull. 21**(45) Date of publication: **27.01.2012 Bull. 3**

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, K-2, UrFU, tsentr  
intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Kapustin Fedor Leonidovich (RU),  
Ponomarenko Aleksandr Anatol'evich (RU),  
Stepanov Aleksandr Igorevich (RU),  
Timokhin Valerij Evgen'evich (RU),  
Ufimtsev Vladislav Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij  
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina" (RU)****(54) METHOD OF RECYCLING FLUORO-ANHYDRITE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to technology of recycling fluoro-anhydrite, a by-product of hydrofluoric acid production. The method involves adding a lime-containing component to fluoro-anhydrite in order to neutralise the sulphuric acid component, granulating the obtained mixture and then

using the granules in production of construction materials. The lime-containing component used is dispersed electric steel melting slag in amount of 5-85% of the weight of the fluoro-anhydrite.

EFFECT: improved strength properties of the recycling product, simple and cheap technology of recycling fluoro-anhydrite.

5 tbl

RU 2 4 4 0 9 4 0 C 2

RU 2 4 4 0 9 4 0 C 2

Изобретение относится к технологиям утилизации едких продуктов переработки минеральных концентратов и рекомендуется к применению в процессах с участием серноокислотной их обработки.

Известен способ утилизации, включающий разбавление фторангидрита, выходящего из печи, 20-30%-ной добавкой шлака с последующим использованием полученного вяжущего в дорожном полотне или в составе мелких стеновых блоков /RU 2046097 С1/. Недостатком указанного способа является использование в смеси компонента с повышенным, 4-9%, содержанием хрома. Кроме того этот вид шлака не относится к распространенным видам отходов и поэтому его применение связано с существенными затратами на его дальнейшее транспортирование.

Известен способ утилизации фторангидрита, включающий нейтрализацию остатков кислоты в составе продукта известью, которую вводят в 28-73%-ном избытке от стехиометрического количества, дальнейшее разбавление полученной смеси 10-30% добавкой отвального фторгипса и последующей грануляцией полученной трехкомпонентной смеси /RU 2171791 С1/. Недостатком данного способа следует считать использование больших количеств извести и влажного фторгипса, отбираемого из шламохранилища, что усложняет и удорожает процесс нейтрализации, а также затрудняет утилизацию ее продукта ввиду низкой прочности и водостойкости гранул.

Техническими задачами изобретения являются:

- упрощение и удешевление технологии утилизации фторангидрита, повышение прочностных свойств продукта утилизации и расширение области его применения.

Указанная задача решается путем введения в состав фторангидрита дисперсного электросталеплавильного шлака в количестве 5-85% от массы исходного фторангидрита и грануляции полученной смеси.

Опытную проверку заявляемого способа осуществляли на фторангидрите Полевского криолитового завода, содержащем разное количество серной кислоты, с использованием вспомогательных материалов, наименование и химический состав которых приведен в табл.1.

Химический состав использованных материалов

Наименование компонента	Содержание оксидов, мас.%					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Шлак сталеплавильный	15,14	27,16	0,86	43,27	5,93	4,70
Печной фторангидрит	2,06	-	-	40,15	-	56,93
Отвальный фторгипс	3,47	4,45	2,00	37,53	0,53	45,82

Для оценки уровня нейтрализации кислоты в составе фторангидрита использовали косвенный показатель в виде прочности на сжатие шлакогипсового вяжущего, поскольку его величина обратно пропорциональна содержанию кислоты во фторангидрите. Показатель прочности оценивали на образцах-таблетках диаметром 28 и высотой 20 мм, сформованных на тесте полужесткой консистенции. Полученные образцы хранились в воздушно-влажных условиях. Непосредственно перед испытанием они высушивались, а затем испытывались на прочность по сжатию.

Способ нейтрализации	Условия и результат нейтрализации			Гранулированный продукт			
	T, °C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мас.%	τ <sub>нейтр.</sub> , с/г	г, %	W, %	ρ <sub>н</sub> , г/дм <sup>3</sup>	R <sub>сж</sub> , МПа

По прототипу	350	0,70	>6	5	8	900	5
Заявляемый	95-100	0,40	1	-	5	1460	10

5  $\tau_{\text{нейтр}}$ , сут - длительность процесса нейтрализации в сутках;  $g$  (ретур) - количество фракции размером до 1,25 мм, необходимое для получения гранул заданной крупности;  $W$ , % - влажность полученных гранул;  $\rho_n$ , г/см<sup>3</sup> - насыпная плотность гранул;  $R_{сж}$ , МПа - предел прочности гранул при сжатии их в цилиндре.

10 В табл.2 сравниваются результаты заявляемого способа нейтрализации и прототипа. Количество шлака, используемого для нейтрализации, составляло 1 часть на 9 частей ангидрита. При нейтрализации по прототипу в состав смеси кроме извести дополнительно вводили 30% отвального фторгипса, отобранного из отвала.

15 Из представленного следует, что в сравнении с прототипом процесс нейтрализации исходной смеси возможен при пониженной температуре. При этом в 6 раз сокращается продолжительность процесса нейтрализации, а остаток кислоты в продукте значительно ниже.

20 В табл.3 содержатся данные по составу и прочностным свойствам образцов таблеток, полученных на продукте по заявляемому способу нейтрализации в зависимости от количества шлака, использованного для нейтрализации фторангидрита.

	10	25	50	70	85
Содержание шлака, мас.%	10,5	20	15	45	35,5
Водопотребность смеси, %	2,20	9,40	10,90	23,30	18,10
Предел прочности при сжатии, МПа, 7 суток					

30 Из представленного в таблице следует, что прочность брикетов в значительной степени определяется содержанием шлака. С увеличением содержания шлака с 10 до 50% прочность образцов увеличивается примерно в 5 раз, а для 70-85% она возрастает в 10 раз. Исходя из указанного, целесообразно использовать смеси с 10-20% содержанием шлака как добавку, регулируемую сроки схватывания портландцемента. При более высоком содержании шлака гранулированную смесь  
35 целесообразно использовать как пористый наполнитель для легких бетонов, а также в качестве комплексной гипсошлаковой добавки в составе портландцемента, одновременно заменяющей гипсовый камень и доменный гранулированный шлак. Содержание шлака менее 5 и более 85% нецелесообразно, так как прочность брикетов  
40 в указанном интервале максимальна и достаточна как при использовании гранул в качестве заменителя гипса в составе цемента (5-30% шлака), так и для замены щебня в составе бетона (30-85% шлака).

45 В табл.4 сравниваются результаты испытания фторангидритовых гранул в качестве добавки, регулирующей сроки схватывания цемента с гипсовым камнем, традиционной добавкой, и гранулами, полученными по прототипу. Во всех составах содержание SO<sub>3</sub> составляло 2,5%. Помол цемента, включающего 20% доменного гранулированного шлака, осуществляли в одинаковых условиях. Полученные цементы испытывали по ГОСТ 310.1-3-76 и ГОСТ 310.4-81.

Вид гипсового компонента	% в цементе	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /кг	В/Ц, %	Сроки схватывания		R <sub>изг</sub> /R <sub>сж</sub> , МПа	
				начало	окончание	пропарка	28 сут

	Гипсовый камень	5,7	304	25,2	3 час 45 мин	4 час 50 мин	4,9/29,8	6,9/49,4
	Гранулы по прототипу	5,0	311	25,7	5 час 25 мин	6 час 15 мин	4,7/28,7	6,8/51,7
5	Гранулы по заявляемому способу	4,2	485	28,8	5 час 20 мин	8 час 30 мин	4,2/26,5	6,8/50,5

10  $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/кг - величина удельной поверхности цемента; \* - по прототипу. Величина В/Ц соответствует тесту нормальной густоты. Количество сталеплавильного шлака в гранулах составляет 30%. Из табл.4 следует, что фторангидритовые гранулы с добавкой сталеплавильного шлака в составе портландцемента являются полноценным заменителем гипсового камня. При этом доля клинкера в составе по заявляемому 15 способу ниже на количество шлака, содержащегося в гранулах, то есть в этом случае обеспечивается некоторое удешевление цемента.

Гранулы на основе фторангидрита и 70% шлака размером 8-10 мм твердели в воздушно-влажнх условиях в течение 7 суток, а затем использовались как 20 заполнитель в составе бетона в сочетании с кварцевым песком и цементом М400Д20 при водоцементном отношении 0,5. Насыпная плотность гранул составила 1100 г/л, средняя плотность - 1,57 г/см<sup>3</sup>, а точеная прочность 30-70 кг/гранулу. Бетонную смесь формовали в образцы-кубы с ребром 70 мм, твердевшие в нормальных условиях 7 25 суток. В контрольном составе гранулы заменяли гранитным щебнем фракции 5-10 мм. В качестве мелкого заполнителя использовали песок с модулем крупности 2,5. Из смеси указанного состава формовали образцы с ребром 70 мм, твердевшие во влажных опилках. В табл.5 содержатся результаты по составам и прочностным свойствам бетонов на шлакогипсовых гранулах.

30 Таблица 5

№	Состав бетонов, кг/м <sup>3</sup>				В/В	Свойства бетона		
	цемент	щебень	гранулы	песок		ρ, г/л	R <sub>сж</sub> <sup>7с</sup> , МПа	R <sub>сж</sub> <sup>28с</sup> , МПа
1	300	1200	-	600	0,5	2250	5,6	11,9
2*	300	-	900	600	0,5	1650	2,2	4,9
35 3	300	-	900	600	0,5	1950	5,1	10,8
4	400	-	900	500	0,5	1950	20,7	35,2

\* - по прототипу

40 Из представленного следует, что фторангидритовые гранулы, полученные по заявляемому способу, пригодны как заполнитель для получения облегченных бетонов плотностью ниже 2000 кг/м<sup>3</sup>, что существенно расширяет область их возможного эффективного применения. В сравнении с прототипом прочность бетона на данных 45 гранулах при равном расходе цемента вдвое выше.

Таким образом, использование предлагаемого способа позволяет обеспечить более 45 эффективную нейтрализацию кислотной составляющей фторангидрита, а полученный гранулированный продукт отличается улучшенными потребительскими свойствами - ускоренным твердением и повышенной прочностью. В том случае, когда гранулы применяются для регулирования сроков схватывания цемента возможно уменьшить 50 долю клинкера в составе цемента на количество шлака, содержащегося в гранулах. Когда гранулы используются как искусственный заполнитель, то на их основе возможно получение высокопрочного бетона марки М300 - состав 4, табл.5. Высокие скорость твердения и показатель прочности фторангидрита с добавкой композиции,

вероятно, обусловлены присутствием в составе электроплавильного шлака алюминатов кальция, которые, как известно, обеспечивают аналогичные показатели у глиноземистого цемента. Благодаря добавке шлака гранулы на основе фторангидрита можно использовать в материалоемких направлениях в качестве заменителя природного гипса - как регулятора сроков схватывания в составе портландцемента и как заменителя щебня в составе строительного бетона.

Использование изобретения позволит не только упростить и удешевить нейтрализацию фторангидрита, но также значительно увеличить объем утилизации фторангидрита, который на текущий момент не превышает нескольких процентов. Это позволит существенно снизить потери пространства под их отвальное складирование.

#### Формула изобретения

Способ утилизации фторангидрита, включающий введение в его состав компонента, содержащего известь с целью нейтрализации сернокислотной составляющей, грануляцию полученной смеси с последующим применением гранул в производстве строительных материалов, отличающийся тем, что в качестве компонента, содержащего известь, используют дисперсный электросталеплавильный шлак в количестве от 5 до 85% от массы фторангидрита.