

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2601608

### СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОГИПСА

Патентообладатель(ы): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) (RU), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015141651

Приоритет изобретения **30 сентября 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **13 октября 2016 г.**

Срок действия патента истекает **30 сентября 2035 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.И. Ивлиев*





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2015141651/05, 30.09.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.09.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.09.2015

(45) Опубликовано: 10.11.2016 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2550188 C1 10.05.2015. RU 2324654 C1 20.05.2008. SU 144612988 A1 23.12.1988. АКАТЬЕВА Л.В., Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов, Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. доктора технических наук, Москва, 2014.

Адрес для переписки:

690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия  
Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН,  
Ляховской О.Л.

(72) Автор(ы):

Гордиенко Павел Сергеевич (RU),  
Ярусова Софья Борисовна (RU),  
Козин Андрей Владимирович (RU),  
Степанова Валентина Андреевна (RU),  
Шабалин Илья Александрович (RU),  
Гриванова Ольга Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) (RU),  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС) (RU)

**(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОГИПСА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии переработки кальцийсодержащих техногенных отходов борного производства. Способ включает обработку отходов борного производства раствором гидроксида щелочного металла с образования гидросиликата кальция. Обработку осуществляют при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : (7-10), в автоклаве при температуре 110-120°C, полученный продукт промывают

водой, фильтруют и сушат. Далее продукт подвергают термической обработке. Термообработка при 850-1000°C обеспечивает получение волластонита. Прокаливание при температуре выше 1150-1200°C обеспечивает получение упрочняющей добавки в бетон. Технический результат - повышение выхода целевого продукта и расширение ассортимента товарной продукции. 2 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015141651/05, 30.09.2015**(24) Effective date for property rights:  
**30.09.2015**

Priority:

(22) Date of filing: **30.09.2015**(45) Date of publication: **10.11.2016** Bull. № 31

Mail address:

**690022, g. Vladivostok, pr-t 100-letija Vladivostoka,  
159, Institut khimii DVO RAN, Ljakhovskoj O.L.**

(72) Inventor(s):

**Gordienko Pavel Sergeevich (RU),  
JARusova Sofja Borisovna (RU),  
Kozin Andrej Vladimirovich (RU),  
Stepanova Valentina Andreevna (RU),  
SHabalin Ilja Aleksandrovich (RU),  
Grivanova Olga Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut khimii  
Dalnevostochnogo otdelenija Rossijskoj  
akademii nauk (IKH DVO RAN) (RU),  
Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovanija Vladivostokskij gosudarstvennyj  
universitet ekonomiki i servisa (VGUES) (RU)****(54) METHOD FOR COMPLEX PROCESSING BORIC PLASTER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to processing of calcium-containing industrial wastes of boric production. Method involves treatment of wastes of boric production with alkali metal hydroxide solution with calcium hydrosilicate formation. Treatment is carried out at ratio of solid and liquid phases 1: (7-10), in autoclave at temperature of 110-120 °C, obtained product is washed with water, filtered and dried. Then

product is subjected to thermal treatment. Thermal treatment at 850-1,000 °C provides production of wollastonite. Calcination at temperature above 1,150-1,200 °C provides production of hardening additives in concrete.

EFFECT: technical result is increase of target product yield and expanded range of commercial products.

3 cl, 2 dwg, 2 ex

Изобретение относится к технологии переработки кальций- и кремнеземсодержащих техногенных отходов борного производства (борогипса) и может быть использовано при производстве гидросиликатов кальция, волластонита, добавок в строительные материалы, сорбентов и калийных удобрений.

5 Актуальность проблемы комплексной переработки борогипса с получением различных функциональных материалов обусловлена тем, что за годы работы предприятий горнорудной и химической промышленности в нашей стране в связи с недостатком эффективных технологий переработки минерального сырья накоплены миллионы тонн техногенных отходов, которые в настоящее время не перерабатываются.  
10 В частности, на Дальнем Востоке России, располагающем запасами уникального минерального сырья, общее количество отходов производства борной кислоты - борогипса - составляет более 50 млн. т с ежегодным пополнением шламохранилищ до 800 тыс.т при существующих объемах переработки датолитовых руд на действующем предприятии ЗАО «ГХК Бор».

15 Известен способ переработки гипсосодержащего сырья, в качестве которого используют отход борного производства - борогипс [пат. РФ №2324654, опублик. 2008.05.20], включающий его репульпацию, извлечение дигидрата сульфата кальция в пенный продукт флотацией с применением флотационных реагентов, обезвоживание гипса до полугидрата сульфата кальция, его сушку и измельчение. Дигидрат сульфата  
20 кальция избирательно извлекают флотацией с применением флотационных реагентов (смеси натриевых солей жирных кислот - олеат, стеарат, пальметат - в количестве 0,1-0,3 кг на тонну шламов борогипса при их весовом соотношении 2:1,5:0,5 соответственно и жидкого натриевого стекла в количестве 0,02-0,05 кг/т шламов борогипса). Доочистку и перевод солей кальция, содержащихся в шламе борогипса, в сульфат кальция  
25 осуществляют обработкой пульпы серной кислотой и гидроксидом кальция в интервале рН 2-7; данная операция позволяет отбелить гипс. Получение товарного продукта - полугидрата сульфата кальция - осуществляют обезвоживанием дигидрата сульфата кальция и сушкой продукта в запарочном аппарате - демпфере - с последующим измельчением. Недостатками данного способа являются: многостадийность процесса;  
30 применение дополнительных флотационных реагентов; необходимость дополнительной обработки борогипсовой пульпы серной кислотой и гидроксидом кальция, что влечет за собой дополнительные расходы и приводит к износу оборудования вследствие использования агрессивных реагентов. Кроме того, отсутствует острая потребность в получении гипса по указанной схеме, поскольку существует достаточно большое  
35 количество как природных, так и техногенных источников его получения.

Известен способ получения из борогипса гипсового вяжущего с повышенной прочностью [пат. РФ №2036178, опублик. 1995.05.27], заключающийся во введении  
40 суспензии силикатных бактерий, содержащей около  $(4-6) \cdot 10^8$  клеток/мл "Bacillus tusilaginosus" в количестве 10-40 мл на 1 л суспензии борогипса с Т : Ж = 1 : (15-20) перед автоклавной обработкой последней. Микробиологическую обработку борогипса проводят в течение 2-5 суток с барботированием сжатым воздухом. После завершения процесса осадок борогипса обезвоживают на вакуум-фильтрах и подсушивают при 50°C до влажности 5-7%. Подсушенный борогипс брикетируют на гидравлическом  
45 прессе при удельном давлении 120 кгс/см<sup>2</sup>. Варку борогипса проводят насыщенным паром в автоклаве по режиму: подъем давления до 1,3 атм 0,5 ч, изотермическая выдержка при 1,3 атм 3 ч, сброс давления 0,5 ч. После термообработки и сушки гипсовое вяжущее размалывают в двухкамерной мельнице. Недостатками известного способа являются многостадийность и длительность процесса; необходимость использования

силикатных бактерий, требующих длительной подготовки, а также высокие энергозатраты и получение монопродукции - гипсового вяжущего. Кроме того, известный способ не позволяет перерабатывать значительные объемы борогипса.

Известна технология переработки борогипса с получением волластонита и диоксида серы [а.с. СССР 1446129, опубл. 1987.05.23], которая включает термообработку борогипса путем прямого электронагрева при 1250-1300°C в течение 25-30 мин, охлаждение полученного расплава со скоростью 3-5 град/мин и улавливание диоксида серы. Недостатками известной технологии являются многостадийность процесса (предварительная грануляция и дегидратация борогипса), высокие температуры дегидратации (220°C) и термообработки борогипса (1250-1300°C), связанные со значительными энергозатратами.

Известен описанный в патенте РФ №2090501, опубл. 1997.09.20 способ переработки кальцийсодержащих отходов производства фосфорных удобрений (фосфогипса) с получением тонкодисперсного волластонита путем гидрохимического взаимодействия кальцийсодержащих отходов с кремнеземсодержащими отходами производства фтористого алюминия в присутствии гидроксидов металлов I и II групп, аммония или их смесей и хлорида натрия при молярном соотношении  $\text{CaO/SiO}_2$ , равном (0,8-1,0):1,  $\text{CaO/OH}^-$ , равном (0,5-2,0):1,  $\text{OH}^-/\text{NaCl}$ , равном (0,5-2,0):1, при температуре 70-100°C в течение 1-3 ч при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:(3-5), с получением гидросиликата кальция, который отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают при 950-1050°C в течение 40-60 мин. Способ позволяет получить волластонит высокой степени чистоты, белизны и однородности по размерам частиц. К недостаткам известного способа следует отнести необходимость использования исходного сырья двух видов, взятого из двух различных техногенных источников, и двух реагентов, что усложняет способ и повышает себестоимость готовой продукции за счет расходов на транспортировку, к тому же при транспортировке, погрузке и разгрузке техногенного сырья загрязняется окружающая среда.

Наиболее близким к заявляемому является описанный в патенте РФ №2550188 способ переработки борогипса путем обработки исходного сырья стехиометрическим количеством гидроксида натрия либо гидроксида калия при соотношении твердой и жидкой фаз 1:(19-20) в течение 1-3 часов при комнатной температуре с получением гидросиликата кальция (CSH), проявляющего сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам.

Известный способ предусматривает возможность получения только одного товарного продукта, причем с недостаточно высоким выходом, который составляет 60-67%.

Задачей изобретения является создание эффективного способа переработки борогипса с возможностью получения нескольких товарных продуктов

Технический результат, на достижение которого направлено изобретение, заключается в повышении выхода основного целевого продукта при одновременном расширении ассортимента товарной продукции.

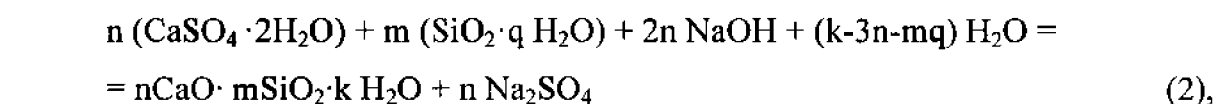
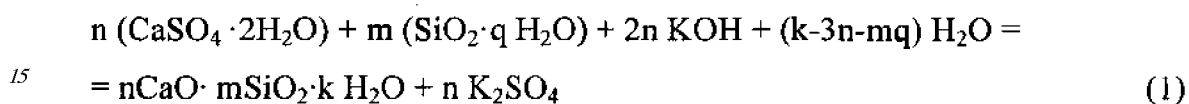
Указанный технический результат достигается способом переработки борогипса путем его обработки в течение 1-3 часов стехиометрическим количеством гидроксида щелочного металла по уравнению реакции синтеза гидросиликата кальция: с последующим выделением полученного твердого продукта, его промыванием водой при 60-70°C и сушкой при температуре 80-85°C в течение нескольких часов, в котором, в отличие от известного реакцию проводят при соотношении твердой и жидкой фаз  $T : Ж = 1 : (7-10)$  в автоклаве при температуре 110-120°C и давлении 1,5-2,0 атм, при этом полученный продукт подвергают дальнейшей термической обработке.

В одном из вариантов осуществления способа термическую обработку полученного продукта проводят при 850-1000°C в течение 1-2 часов с получением волластонита.

В другом варианте осуществления способа полученный продукт подвергают термической обработке при температуре 1150-1200°C в течение 1-2 часов и измельчают с получением тонкодисперсной упрочняющей добавки в бетон.

Способ осуществляют следующим образом.

Отходы производства борной кислоты (борогипса), содержащие дигидрат сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (до 70 мас. %) и аморфный кремнезем  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (до 30 мас. %), или, в пересчете на окислы  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , в соотношении 0,81:1, смешивают с раствором щелочи, преимущественно  $\text{KOH}$  либо  $\text{NaOH}$ . Исходные компоненты берут в стехиометрическом соотношении, необходимом для осуществления реакции образования гидросиликата кальция, согласно уравнениям (1) и (2):



где  $k$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $q$  - стехиометрические коэффициенты в приведенных химических уравнениях данного процесса.

Процесс проводят при соотношении твердой и жидкой фаз  $T : Ж = 1 : (7-10)$ , регулируя концентрацию щелочи ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) таким образом, чтобы концентрация в растворе сульфата щелочного металла ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  либо  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), образующегося в качестве побочного продукта, не превышала его предельной растворимости.

Поскольку эффективность синтеза, осуществляемого при комнатной температуре, невысока, для активизации процесса и увеличения выхода целевой продукции процесс проводят в автоклаве при температуре 110-120°C и давлении 1,5-2,0 атм, при этом выход гидросиликата кальция как основного целевого продукта достигает 95%. Время обработки 1-3 часа.

Условия проведения реакции в значительной мере влияют также на структуру и свойства получаемых продуктов, модификация которых определяет их назначение и возможную область применения.

Образующийся в результате автоклавного синтеза гидросиликат кальция отделяют фильтрованием, промывают водой, нагретой до 60-70°C, фильтруют и сушат при температуре 80-85°C в течение нескольких часов.

В зависимости от состава используемого гидроксида, из фильтрата в качестве побочного продукта выделяют сульфат калия, который может найти применение в качестве удобрения, в металлургии и стекольном производстве, либо сульфат натрия, применяемый в производстве синтетических моющих средств, при получении целлюлозы, в текстильной, кожевенной, стекольной промышленности и в цветной металлургии.

Щелочная обработка борогипса в автоклаве при 110-120°C позволяет получить продукт, обладающий выраженной сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов, который может найти применение в качестве сорбента.

Высушенный гидросиликат кальция прокаливают при 850-1000°C в течение 1-2 ч с получением волластонита. Выход волластонита как целевого продукта в этом случае составляет 85-95%.

При прокаливании полученного гидросиликата кальция при температуре 1150-1200°C

в течение 1-2 ч с последующим измельчением получают тонкодисперсный порошок на основе волластонита и псевдоволластонита (высокотемпературной модификации волластонита), который может быть использован в качестве добавки в бетон, способствующей увеличению предела прочности бетона при его сжатии и изгибе.

5 Таким образом, предлагаемый способ позволяет с высоким выходом получить из техногенных отходов борного производства ряд продуктов, включая волластонит, гидросиликатный сорбент, упрочняющую добавку в бетон, а также в качестве побочных продуктов калийное удобрение либо добавку, применяемую в производстве синтетических моющих средств, при получении целлюлозы, в текстильной, кожевенной, 10 стекольной промышленности и в цветной металлургии.

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами конкретного осуществления.

В качестве исходного сырья были взяты отходы борного производства (борогипс) состава (масс. %): SiO<sub>2</sub> 32,2; CaO 28,4; SO<sub>3</sub> 31,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,7.

15 Синтез проводили в автоклаве Parr Instrument 4848 (USA).

Рентгенограммы полученных продуктов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в Cu K<sub>α</sub>-излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

20 Изучение морфологических характеристик образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific.

25 При расчете сорбционной емкости синтезированного продукта (гидросиликата кальция) использовали результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на двухлучевом спектрометре SOLAAR Мб (Thermo, США).

30 Специально подготовленные образцы мелкозернистого бетона с полученной предлагаемым способом тонкодисперсной добавкой испытывали на сжатие и изгиб с помощью комбинированной машины типа 1.0244 компании Testing (Германия).

#### 30 Пример 1

В пластиковый реакционный сосуд вносили навеску борогипса 200 г и добавляли 2000 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 40 г/л (Т : Ж = 1 : 10). Синтез проводили при температуре 110°C, давлении 1,5 атм в течение 3 ч. Образовавшийся продукт реакции промывали (70°C), фильтровали и сушили при температуре 85°C в 35 течение 4 часов. Выход гидросиликата кальция при указанных условиях составляет 88,9%. Полученный продукт с удельной поверхностью 46,0 м<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup> использовали в качестве силикатного сорбента для извлечения ионов Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> (условия сорбции: сорбат - хлоридные соли соответствующего металла с начальной 40 концентрацией ионов 200 мкг · мл<sup>-1</sup>, соотношение твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 400, температура 20°C, время сорбции 3 ч). Величины сорбционной емкости силикатного сорбента по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> составляют через указанный промежуток времени соответственно 1,2, 0,4, 0,6, 1,35 и 0,63 ммоль · г<sup>-1</sup> (степень 45 извлечения 97,8, 28,6, 55,6, 99,3, 87,8%).

Для получения волластонита продукт синтеза обжигали при температуре 850°C в течение 2 ч.

Для получения добавки в бетон продукт синтеза обжигали при температуре 1200°C

в течение 2 ч и измельчали. Результатом введения полученной добавки в мелкозернистый бетон в количестве 3,5% является увеличение предела прочности бетона при сжатии до 35% и при изгибе до 50%.

#### Пример 2

5 В пластиковый реакционный сосуд вносили навеску борогипса 200 г и добавляли 1400 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 40 г/л ( $T : Ж = 1 : 7$ ). Синтез проводили при температуре 120°C (давление 2,0 атм) в течение 1 ч. Образовавшийся продукт реакции промывали (70°C), фильтровали и сушили по примеру 1. Выход гидросиликата кальция при указанных условиях составляет 90,0%. Удельная поверхность  
10 полученного продукта составляет 45,0 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Для получения волластонита продукт синтеза обжигали при температуре 1000°C в течение 1 ч.

На фиг. 1-2 приведены снятые при различном увеличении СЭМ-изображения микрочастиц волластонита, полученного по примеру 2.

15 Как видно на представленных изображениях, полученный волластонит состоит из агломератов частиц размером 20-30 мкм, имеющих разнообразную форму. Встречаются единичные игольчатые кристаллы размером от 5 до 30 мкм. Кроме того, в составе образца присутствуют сростки частиц с выраженными гранями, близкими к пластинчатой  
20 форме, и массивные сростки частиц (фиг. 2) с развитой пористой поверхностью размером 20-30 мкм.

#### Формула изобретения

1. Способ переработки борогипса путем его обработки в течение 1-3 часов стехиометрическим количеством гидроксида щелочного металла по уравнению реакции  
25 синтеза гидросиликата кальция с последующим выделением полученного твердого продукта, его промыванием водой при 60-70°C и сушкой при температуре 80-85°C, отличающийся тем, что реакцию проводят при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:(7-10), в автоклаве при температуре 110-120°C и давлении 1,5-2,0 атм, при этом полученный продукт подвергают дальнейшей термической обработке.

30 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полученный продукт подвергают термической обработке при 850-1000°C в течение 1-2 часов с получением волластонита.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полученный продукт подвергают термической обработке при температуре 1150-1200°C в течение 1-2 часов и измельчают с получением упрочняющей добавки в бетон.

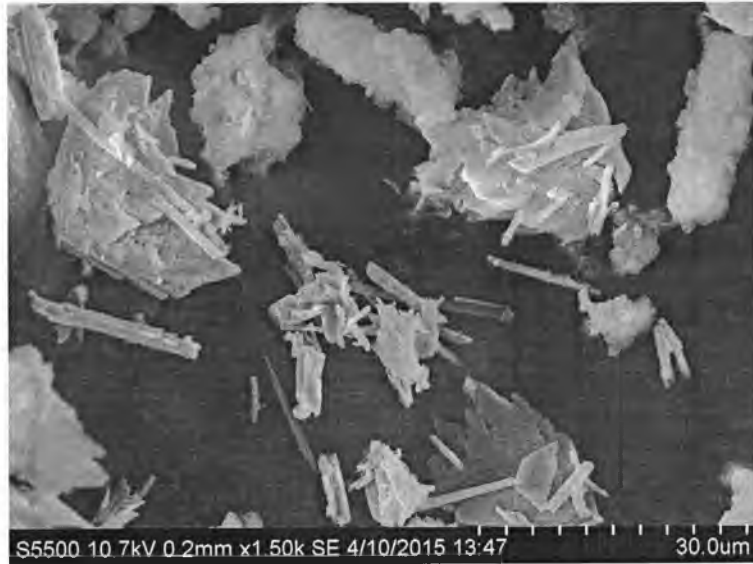
35

40

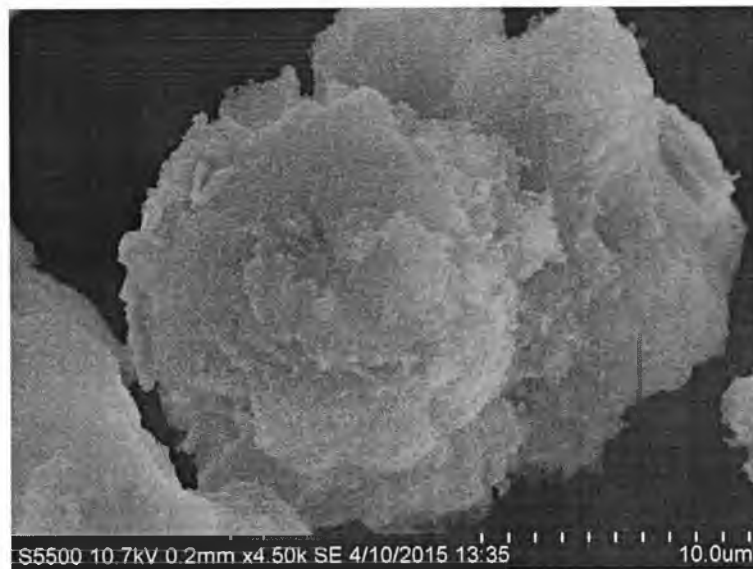
45



Способ комплексной  
переработки борогипса



Фиг. 1



Фиг. 2