

Малоэнергоёмкая комплексная технология переработки недопала извести в ангидритовый цемент

РЕФЕРАТ. Комплексный структурно-управляемый способ переработки недопала извести состоит в том, что это вещество взаимодействует с серной кислотой при температуре 45 °С, а в итоге получают два конечных продукта — фильтрат и ангидрит. Такой способ позволяет управлять образованием и ростом кристаллов сульфата кальция до необходимого размера, за счет чего можно получать ангидритовый цемент с заданными свойствами. При оптимальных параметрах переработки недопала извести можно получать ангидрит с содержанием $MgSO_4$ не более 0,21 % масс. Совместный помол синтетического ангидрита с добавками-активаторами позволяет изготавливать ангидритовый цемент с прочностью до 28,5 МПа. Комплексность предлагаемого способа переработки обусловлена возможностью использовать фильтрат, образующийся на стадии разделения суспензии синтетического ангидрита. Предложен способ вовлечения фильтрата в хозяйственный оборот путем его нейтрализации и последующего использования в качестве микроудобрения для сельскохозяйственных культур.

Ключевые слова: недопал извести, комплексная технология переработки, структурно-управляемый метод, синтетический ангидрит, фильтрат, ангидритовый цемент.

Keywords: lime-mud, integrated processing technology, structure-controlled method, synthetic anhydrite, filtrate, anhydrite cement.

1. Введение

Одна из основных проблем действующих современных промышленных производств — образование различных отходов на всех технологических стадиях [1—4]. Переработка образующихся отходов актуальна и является

частью современной экономики [5—8]. Однако большая часть экологических проектов нерентабельна и реализуется только ввиду положительного экологического эффекта. Экономического эффекта можно достичь, если заменить дорогостоящие компоненты сырья

отходами или продуктами их переработки дорогостоящих компонентов сырья либо если производить дорогостоящий продукт [9—12].

При подготовке воды из поверхностных источников к использованию в технологических процессах на предприятиях различных отраслей промышленности образуются отходы. Для коагуляции таких вод используются железо- и алюминийсодержащие коагулянты. Чтобы повысить ее эффективность и связать CO_2 , дополнительно вводят известь. Таким образом, выпадающий в ходе коагуляции осадок содержит преимущественно карбонат кальция и гидроксиды железа и алюминия. При хранении негашеной извести (CaO) она «старееет». Часть извести гидратируется под воздействием атмосферной влаги, часть взаимодействует с углекислым газом с образованием карбоната кальция.

Отходы водоподготовки (осадки коагуляции природных вод) и недопал извести за счет постоянства их состава и значительных объемов производства являются потенциальным сырьевым материалом [13—16]. Объемы их образования на предприятии среднего размера составляют до 1000 т в год.

Широко распространенным методом использования данного отхода, предложенным в работе [17], является термическая регенерация с получением негашеной извести. Поскольку технология требует разложения карбоната кальция, рабочая температура процесса должна быть близкой к 1000 °С.

Отход недопала извести можно рассматривать в качестве сырья для производства

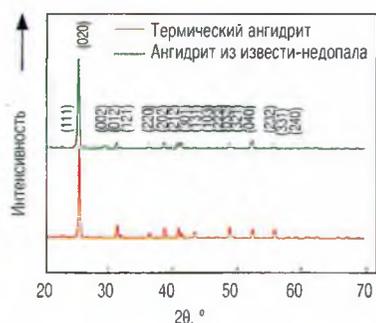


Рис. 1. Результаты РФА термического и синтетического ангидрита

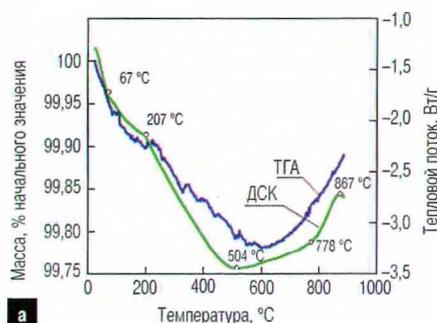
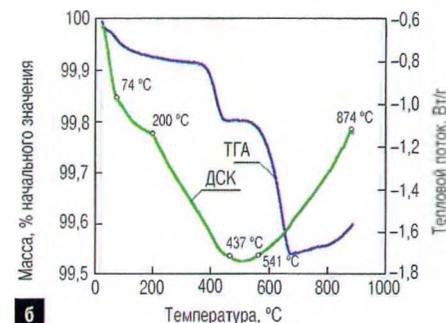


Рис. 2. Результаты ДСК термического (а) и синтетического ангидрита (б)



синтетического гипса [18, 19]. Гипс является дешевым сырьем. Большая часть используемого гипса — природный камень. Вместе с тем производство синтетического гипса широко распространено. Однако для его получения нужно использовать товарную серную кислоту, что делает такое производство экономически малоэффективным. Выходом может быть использование отходов серной кислоты в качестве сырья для производства синтетического гипса или изготовление дорогостоящих вяжущих материалов на его основе [20—22]. Гипсовые вяжущие материалы получают путем автоклавной обработки гипса при повышенных показателях температуры и давления.

Другое перспективное направление — переработка недопада извести в синтетический ангидрит в одну стадию при взаимодействии с отходом серной кислоты. Один из ключевых факторов при таком способе получения ангидрита — возможность управлять структурой образующихся кристаллов [23—26], за счет регулирования формы и размера которых можно изготавливать материал с улучшенными характеристиками по сравнению с природным сырьем.

В число задач работы входило следующее:

- 1) получить ангидрит в реакторе в одну стадию (минуя стадию образования дигидрата сульфата кальция) с возможностью регулировать размер его частиц,
- 2) разработать комплексную малоэнергоемкую технологию переработки недопада извести в синтетический ангидрит,
- 3) исследовать влияние количества и вида добавок на активацию вяжущих свойств синтетического ангидрита при совместном помоле,
- 4) изучить возможные варианты утилизации образующихся отходов.

2. Материалы и методы

Отход недопада извести был взят из шламохранилища ТЭЦ-4 в Минске. Этот материал в воздушно-сухом состоянии представляет собой комки размерами до нескольких сантиметров и имеет следующий состав: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 22,2 % масс., CaCO_3 — 61,1 % масс., CaO — 13 % масс., физической влаги — 3,7 % масс., остальное — примеси (MgO , SiO_2 и другие вещества, вносящиеся в известь с карбонатным сырьем).

В качестве материала сравнения использовали термический ангидрит, для изготовления которого обжигали в муфельной печи SNOL 6,7/1300 LSM01 при температуре 900 °C в течение 2 ч природный гипсовый камень I сорта в виде кусков размером до 1 см, полученный с месторождения под Новомосковском (РФ) и содержащий не менее 95 % масс. основного компонента.

При проведении экспериментов использовали питьевую воду с содержанием железа 0,3 мг/л, перманганатной окисляемостью не более 5 мг $\text{O}_2/\text{л}$ и показателем pH, равным 6,0—9,0.

Для получения сростков отдельных кристаллов ангидрита использовали флокулянт Praestol 2515 (производитель — завод химических компонентов «ЭКОТЕК», Россия) — высокомолекулярный полимер на основе анионного полиакриламида с молекулярной массой около 14 млн единиц.

Для активации вяжущих свойств материалов применяли следующие добавки:

- портландцемент ЦЕМ О 42,5Н, выпущенный Белорусской цементной компанией, следующего химического состава, % масс.: SiO_2 — 20,5; Al_2O_3 — 4,1; CaO — 64,9; Fe_2O_3 — 3,5; MgO — 1,1; TiO_2 — 0,2; P_2O_5 — 0,2; SO_3 — 3,1; Na_2O — 0,2; K_2O — 0,8; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{эв}}$ — 0,7; ППП — 0,9; Cl — 0,01;
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки «ХЧ» от ООО «АО РЕАХИМ», Россия;
- K_2SO_4 марки «ХЧ» от той же компании.

Ангидрит синтезировали следующим образом. Приготавливали водную суспензию недопада извести с соотношением Т : Ж = 1 : 6. Дальнейшие операции проводили после нагрева полученной суспензии до температуры 45 °C. В реактор с суспензией подавали отработанную серную кислоту, содержащую 55 % масс. H_2SO_4 (не более 1 л кислоты на 1 л суспензии) при постоянном перемешивании со скоростью вращения мешалки не более 300 об/мин.

После подачи всей кислоты туда же добавляли агрегирующий компонент — флокулянт Praestol 2515 в количестве 0,15—0,20 % массы твердой части суспензии образовавшегося ангидрита (0,4—0,5 % массы исходного карбонатного сырья). Затем суспензию сгущали в течение 30—60 мин, что позволяло укрупнить за счет агломерации кристаллы ангидрита более чем до 80 мкм.

После сгущения суспензию фильтровали и затем сушили ее твердую часть при температуре 90 °C в сушильном шкафу SNOL 58/350. Материал в виде густой пульпы массой 1,2 кг помещали в сушильный шкаф, температура в котором была равна 90 °C. Размер образующихся в ходе сушки кусков материала не достигал 1,0 см.

Следующей стадией был совместный помол продукта сушки с добавками-активаторами вяжущих свойств с получением ангидритового цемента. Чтобы определить требуемое время помола, использовали вибрационный иристарил ИВС-4 (75 ТДРМ) производства АО НПК «Механобр-техника», загружая в него 200 г исходного материала. Для подтверждения параметров режима те же материалы в количестве 10 кг размалывали в лабораторной шаровой мельнице производства ОАО «НПО Центр», Беларусь.

При затворении вяжущего водой формировалось гипсовое тесто, нормальную густоту и сроки схватывания которого определяли по ГОСТ 23789—2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний» [27]. Для оценки всех характеристик вяжущего использовали тесто нормальной густоты, что позволило сопоставить их с требованиями стандарта. Поскольку этот показатель зависит от степени измельчения вяжущего, его состава и типа введенных добавок, в исследовании использовали гипсовые вяжущие с одинаковым гранулометрическим составом, определенным с помощью ситового анализа (ГОСТ 125—2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия»).

Из гипсового теста сформировали образцы размерами 20 × 20 × 20 мм и оставили затвердевать при различных давлениях прессования (0,8—1,4 МПа) и времени выдержки (30—60 мин). Затем измеряли прочность на сжатие образцов гипсовых вяжущих в возрасте 2 ч и 7 сут на универсальной испытательной машине Instron 1195, соответствующей требованиям ГОСТ 1497—84 [28]. Диапазон изменения нагрузки составлял 0—10 кН, а скорость нагружения образца до разрушения варьировалась в пределах 0,5—1,0 мм/мин. Разрывное усилие измеряли с погрешностью ±1 %.

Распределение частиц по размерам определяли на приборе Fritsch Particle Sizer Analysette 22 (Германия). Образцы представляли собой суспензию материала в этиловом

спирте, разбавленную дистиллированной водой.

Морфологию и элементный состав поверхности образцов синтетического гипса исследовали с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оборудованном системами химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония).

Фазовый состав синтезированного твердого материала определяли на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE производства фирмы Bruker (Германия) с медным анодом (CuK-излучение с длиной волны 0,15405 нм). Для идентификации фаз использовали данные из международной картотеки Joint Committee on Powder Diffraction Standards 2003, а также программное обеспечение DIFFRACPLUS от Bruker. Дифрактограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения WinPlotr, входящего в состав пакета FullProfSuite.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов проводили на приборе DTA NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия). Образец массой около 50 мг помещали в корундовый тигель и нагревали от температуры окружающей среды до 900 °С со скоростью 5 °С/мин в потоке азота (100 мл/мин). Погрешность измерения температуры составляла 0,01 °С, погрешность расчета энтальпии — 0,01 Дж/г.

Показатель pH фильтрата суспензии определяли согласно ISO 10523—2009 [29] на pH-метре HANNA HI 221 с комбинированным стеклянным электродом HI 1131P (погрешность измерений — 0,01 pH). Чтобы определить сухой остаток фильтрата, выпаривали его пробу объемом 100 мл, после чего чашку с сухим остатком помещали в термостат при температуре 105 °С и сушили при этой температуре до постоянной массы. Сухой остаток X [мг/л] определяли по уравнению

$$X = (m_1 - m_2)1000/V, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 — соответственно масса наполненной и пустой чашки Петри, мг; V — объем отобранного фильтрата, мл.

В ходе исследований также было изучено в качестве метода утилизации фильтратов, которые образуются при синтезе CaSO_4 , их применение в качестве микроудобрения при поливе сельскохозяйственных культур. Для этого провели биоиндикацию фильтрата, чтобы оценить его влияние на развитие семян сельскохозяйственной культуры — редьки масличной, которую выращивали из них в августе 2023 года. В две емкости высаживали по 50 семян. Семена в обоих контейнерах поливали водопроводной водой, но семена во втором из них на 5-е, 7-е, 9-е, 11-е и 13-е сутки поливали вместо воды раствором фильтрата, образовавшегося при производстве гипса. За весь период вносилось 2 мл фильтрата на растение (на 1 cm^2 поверхности почвы). Растения выращивали 20 сут при температуре 15—20 °С.

Результаты оценивали по длине побега и основного корня, по влажной и сухой массе согласно ГОСТам 33777—2016, 12038—84, 33061—2014 и ISO 22030—2009 [30—33].

3. Результаты

3.1. Получение синтетического ангидрита

Согласно результатам РФА (рис. 1), синтезированный материал, как и термический ангидрит, по своему фазовому составу представляет собой CaSO_4 . Данные ДСК синтезированного материала (рис. 2, б) коррелируют по основным тепловым эффектам с результатами ДСК термически полученного ангидрита (рис. 2, а), а также ангидрита, полученного путем тепловой обработки фосфогипса [34].

На кривой ДСК синтетического ангидрита (см. рис. 2, б) при температурах 74—200 °С наблюдается незначительный эндозффект, соответствующий потере приблизительно 0,07 % первоначальной массы образца, связанный с удалением из него остаточной физической влаги. В интервале 437—541 °С происходит фазовый переход растворимой формы ангидрита в нерастворимую, а также, по-видимому, разлагается реликтовый карбонат магния.

Большая потеря массы у образца синтетического ангидрита по сравнению с термическим ангидритом (см. рис. 2, а, б), возможно,

связана со структурой кристаллов. Кристаллы синтетического ангидрита формируются в водной среде, при этом главная задача при синтезе [22] — получение кристаллов с дефектами (трещинами, порами и др.). В дефектах остается вода, которая при температуре более 100 °С испаряется и удаляется из кристаллов, что обуславливает потерю 0,22 % массы образца.

Основные пики на рентгеновской дифрактограмме термического ангидрита полностью соответствуют пикам синтетического (см. рис. 1), причем пики гипса отсутствуют. Это свидетельствует о том, что оба материала схожи по составу. Содержание магния в синтетическом ангидрите составило 0,042 % масс. по результатам SEM-EDS. Если считать, что весь магний находится в составе его сульфата, то содержание последнего весьма мало (около 0,21 % масс.).

По результатам СЭМ, кристаллы термического и синтетического ангидрита практически идентичны по форме (рис. 3, а, б). Однако размеры кристаллов синтетического ангидрита несколько больше, чем термического. Этим различием обусловлено различие основных свойств получаемых цементов (водоангидритового отношения, предела прочности при сжатии и др.). Кристаллы синтетического ангидрита имеют призматическую либо чешуйчатую форму и в подавляющем большинстве представляют собой сростки, а не одиночные кристаллы (см. рис. 3, б). Данные, полученные с помощью дисперсионного анализа (рис. 4), подтверждают, что в ходе управляемого синтеза синтетического ангидрита образуются именно сростки кристаллов — частицы. Видно, что размер более 345 мкм имеют частицы, масса которых составляет 98,2 % общей массы материала.

Отход недопала извести хранился на шламохранилище более года. За это время большая часть CaO вступила в реакции с водой и углекислым газом. Таким образом, с точки зрения состава исходного материала это самый сложный вариант получения ангидрита в водной среде в одну стадию. При использовании более «молодого» отхода недопала извести (после того как производство синтетического ангидрита будет налажено) в его составе

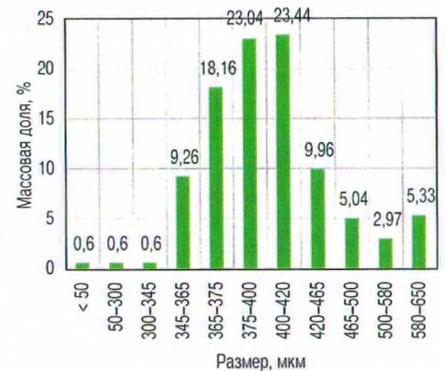
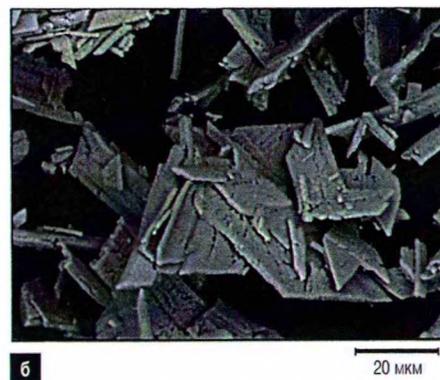
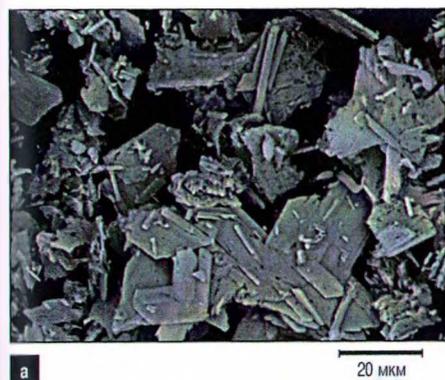


Рис. 3. Микрофотографии термического (а) и синтетического ангидрита (б)

Рис. 4. Диаграмма распределения частиц синтетического ангидрита по размерам

Таблица 1
Предел прочности на сжатие образцов ангидритового цемента в возрасте 28 сут

Номер образца	Содержание добавки, % масс.			В/А	Предел прочности при сжатии, МПа
	ЦЕМ 0 42,5Н	K ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂		
1	0	0	0	0,25	0
2	0	1,0	0,1	0,26	17,1
3	0	1,0	0,2	0,245	20,6
4	0	1,0	0,3	0,24	25,4
5	0	1,0	0,4	0,23	23,7
6	0,5	1,0	0	0,23	12,0
7	1,0	1,0	0	0,235	22,4
8	1,5	1,0	0	0,235	24,6
9	2,0	1,0	0	0,24	26,1
10	2,5	1,0	0	0,25	28,4
11	2,5	0,5	0	0,245	20,9
12	2,5	1,5	0	0,24	25,2
13	2,5	2,0	0	0,235	23,2
14	3,0	2,0	0	0,235	21,7
15	3,5	2,0	0	0,235	20,9
16	4,0	2,0	0	0,235	19,4
17	4,5	2,0	0	0,24	18,7
18	5,0	2,0	0	0,24	17,9

Таблица 2
Сроки схватывания образцов ангидритового цемента

Образец	Срок схватывания	
	Начало, мин	Конец, ч
1	Не схватился	Не схватился
2	65	19,0
3	55	15,5
4	45	13,0
5	48	14,0
6	85	22,0
7	76	19,5
8	64	16
9	52	14,5
10	40	12,0
11	44	12,5
12	47	13
13	50	13,5
14	49	13,5
15	49	13,5
16	47	13,0
17	46	13,0
18	45	13,0

будет содержаться больше СаО, что должно положительно повлиять на ход процесса.

3.2. Получение ангидритовых вяжущих

В результате проведенных нами ранее исследований в области получения синтетического гипса [22] было установлено, что на основные свойства гипсового вяжущего, получаемого на основе такого гипса, влияют размеры его частиц: чем крупнее частицы дигидрата сульфата кальция, тем меньше необходимо воды (т. е. тем ниже водогипсовое отношение) для затворения гипсового вяжущего с получением теста нормальной густоты в соответствии с ГОСТ 23789—2018. За счет снижения водогипсового отношения уменьшается расклинивающее воздействие воды и увеличиваются прочностные характеристики гипсового вяжущего. Можно предполагать, что увеличение размера частиц положительно влияет и на свойства ангидритового цемента, получаемого на основе синтетического ангидрита.

После центрифугирования образуется кек ангидрита в виде кускового материала. Следующая стадия — его сушка при температуре

80—90 °С, которая позволяет удалить остаточную физическую влагу. Зависимость потери массы синтетического ангидрита от времени сушки в сушильном шкафу показана на рис. 5. При сушке материала в течение более 120 мин масса образца изменяется незначительно, т. е. дальнейшая сушка приводит только к лишним энергетическим затратам. Если сушить менее 90 мин, то в материале останется значительное количество физической влаги, которая вызовет естественную гидратацию ангидрита и соответственно потерю прочностных характеристик вяжущего. Таким образом, оптимальная продолжительность сушки — 90—120 мин.

Следующая технологическая операция — помол синтетического ангидрита совместно с добавками-активаторами. Время помола подбирали так, чтобы полученный ангидритовый цемент соответствовал ГОСТ 125—2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия» по остатку на сите № 02. На рис. 6 показано влияние времени помола на этот показатель. Видно, что оптимально время измельчения 20 мин — при этом остаток на сите № 02 со-

ставляет 9 % масс., что соответствует требованиям ГОСТ 125—2018. Если измельчать ангидрит дольше 20 мин, то остаток на сите № 02 увеличивается до 15 % масс., что связано с агломерацией материала — образующиеся мелкие частицы слипаются и образуются вторичные агломераты, т. е. при увеличении времени помола лишь возрастают энергетические затраты. Измельчать ангидрит менее 20 мин неэффективно, так как много материала остается на сите № 02 (36 % масс. при помоле в течение 15 мин и еще больше — при меньшем времени помола).

Помол синтетического ангидрита совместно с добавками-активаторами обусловлен тем, что синтетический ангидрит, как и термически полученный ангидрит, сам по себе не проявляет достаточных вяжущих свойств. Использование выбранных добавок (портландцемента ЦЕМ 0 42,5Н, сульфата калия и гидроксида кальция) по отдельности не дает необходимого результата. Поэтому были проведены исследования, позволившие установить состав комплексной добавки с оптимальным содержанием каждого компонента. Для определения предела прочности на сжатие подбирали количество воды, используемой для затворения, контролируя распыл теста по ГОСТ 125—2018. Результаты этих исследований представлены в табл. 1.

Значения В/А для ангидрита, полученного традиционным путем при температуре 900 °С [34], и для ангидрита, полученного по разработанной нами технологии, оказались близки, т. е. эти материалы аналогичны друг другу.

Сроки схватывания ангидритовых цементов были определены на приборе Вика по ГОСТ 23789—2018 [27] (табл. 2). Для образца № 10, имевшего максимальный пре-

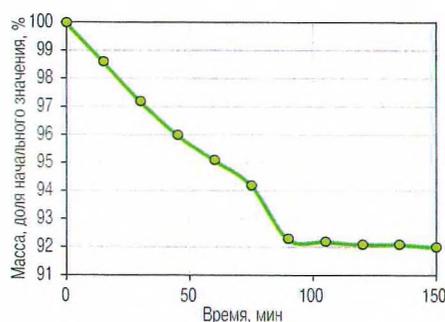


Рис. 5. Зависимость массы синтетического ангидрита от времени сушки при постоянной температуре, равной 90 °С

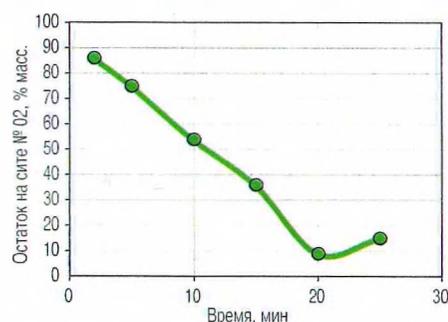


Рис. 6. Влияние времени измельчения на тонину помола ангидритового цемента

Сравнительная характеристика ангидритовых цементов, полученных из ангидрита, синтезированного при различных температурах

Таблица 3

Показатель	Температура, °С	
	25 (по данным работы [35])	45
Сроки схватывания:		
начало	2 ч	40 мин
конец	20 ч	12 ч
В/А	0,26	0,25
Предел прочности на сжатие в возрасте 28 сут, МПа	3,8	28,4

дел прочности при сжатии, эти сроки составляют: начало — 40 мин, конец — 12 ч, что соответствует требованиям ГОСТ 23789—2018. Характеристики этого образца в сравнении с характеристиками образца на основе синтетического ангидрита, полученного при температуре 25 °С, содержавшего те же добавки в том же количестве [35], приведены в табл. 3. Видно, что ангидритовые цементы, полученные на разном синтетическом сырье, обладают различными характеристиками при одинаковом содержании основного вещества и добавок.

3.3. Технология получения ангидрита из недопала извести

Технологическая схема комплексной переработки недопала извести на синтетический ангидрит с последующей его конверсией в ангидритовый цемент представлена на рис. 7. Суспензия недопала извести с соотноше-

нием $T : Ж = 1 : 6$ приготавливается в реакторе 6. Недопал извести подается в реактор со склада электротельфером 1 через расходный бункер 3. Для приготовления суспензии далее подается вода (взамен нее может использоваться получаемый на стадии центрифугирования фильтрат). При комнатной температуре и постоянном перемешивании со скоростью 300 об/мин в реакторе 6 из расходного бака 4 через расходомер 5 подается серная кислота, содержащая 53—55 % масс. H_2SO_4 (для большей природоохранной и экономической эффективности технологии может использоваться отработанная серная кислота) в соотношении 0,65—1 л кислоты на 1 л суспензии.

После того как вся кислота, необходимая для проведения процесса (исходя из расчета по стехиометрическим реакциям), подана в реактор 6, в него вводится агрегирующий компонент — флокулянт типа Praestol в ко-

личестве 0,25—0,4 % теоретически рассчитанной массы получаемого синтетического ангидрита. После подачи флокулянта в реактор 6 начинается стадия сгущения получаемой суспензии ангидрита длительностью 30—60 мин, которая завершается после того, как из полученной суспензии перестает выделяться газовая фаза (смесь CO_2 и H_2O). Далее суспензия подается из реактора 6 в сгуститель 7, где суспензия созревает при постоянном перемешивании со скоростью вращения мешалки 100—150 об/мин в течение 60—120 мин. В результате этого частицы синтетического ангидрита еще больше укрупняются за счет их роста и агрегации. Затем суспензия из сгустителя 7 поступает в центрифугу 8 для разделения твердой фазы — синтетического ангидрита с влажностью 8—10 % масс. и жидкой фазы — фильтрата.

Твердая фаза (синтетический ангидрит) из центрифуги 8 транспортируется по ленточному конвейеру 10 в расходный бункер 11, после чего подается в сушилку 12 для удаления остаточной физической влаги при температуре 80—90 °С в течение 90—120 мин. Высушенный материал поступает на совместный помол с добавками-активаторами в мельницу 13, где измельчается до необходимой дисперсности согласно ГОСТ 23789—2018 и далее отправляется на упаковку.

Жидкая фаза (фильтрат) отправляется из центрифуги 8 в сборочную емкость 9. Выходящий из нее фильтрат можно использовать для приготовления суспензии недопала извести, но не более 3 раз, так как в фильтрате накапливаются растворенные соединения Na, Mg и K, при повышенном содержании которых угнетается рост кристаллов синтетического ангидрита [36].

3.4. Использование фильтрата

Ранее нами были проработаны перспективные направления утилизации фильтратов, образующихся в ходе синтеза сульфата кальция различной степени гидратации в системе $CaCO_3 - H_2SO_4 - H_2O$ [34], при этом принимался во внимание их химический состав. С учетом результатов работы [34] и химического состава недопала извести самый перспективный вариант переработки фильтрата — его использование в качестве микроудобрения для полива сельскохозяйственных культур, поскольку в фильтрате содержатся ионы Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} . Показатель pH полученного нами фильтрата, нейтрализованного отходом недопала извести, составил 7,34, суммарное содержание солей — 5,52 г/л. Состав сухого остатка представлен в табл. 4.

Нейтрализованный фильтрат содержит остаточное количество сульфата кальция (содержание кальция — 1,377 г/л, содержание серы — 0,842 г/л). Содержащиеся в исходном фильтрате магний (0,412 г/л), натрий (0,288 г/л) и калий (0,097 г/л) оставались в нем и после нейтрализации фильтрата. Содержание соединений этих элементов позволяет

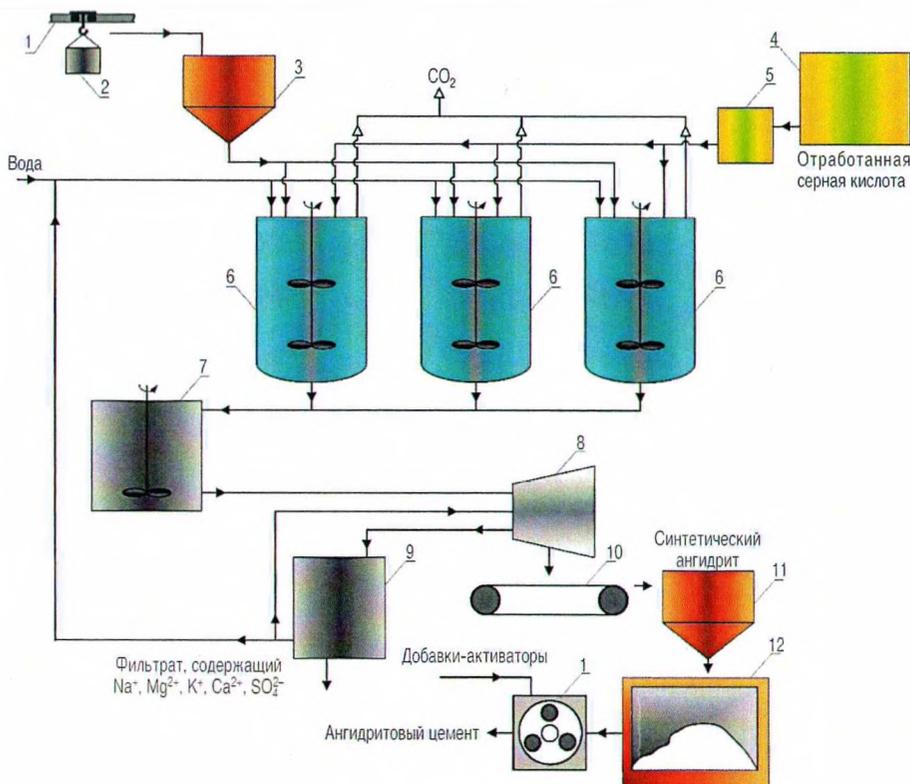


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема получения ангидритового цемента из недопала извести: 1 — электротельфер, 2 — биг-бэг, 3 — бункер, 4 — бак серной кислоты, 5 — расходомер, 6 — реактор, 7 — сгуститель, 8 — центрифуга, 9 — сборочная емкость, 10 — ленточный конвейер, 11 — расходный бункер, 12 — сушилка, 13 — мельница

считать возможным его использование в качестве микроудобрения.

Сравнение параметров растений (в 20-суточном возрасте), выращиваемых в боксе, в котором для полива использовалась только вода (группа 1), и в боксе, где для полива дополнительно использовался нейтрализованный фильтрат (группа 2), показало следующее. В обоих боксах проросли около 80 % семян. В среднем длина основного корня растений группы 2 была почти в 2 раза больше, а отношение высоты ростков к длине корня — приблизительно в 2,6 раза меньше, чем у растений группы 1. При практически одинаковой средней массе растений с учетом влаги средняя сухая масса растений группы 2 превосходила аналогичный показатель для группы 1 на 6,3 %. Эти результаты подтверждают перспективность использования фильтрата в качестве микроудобрения.

4. Заключение

1. Недопал извести — перспективный сырьевой материал для получения синтетического ангидрита с низким содержанием $MgSO_4$. По данным РФА и ДТА, синтетический ангидрит идентичен по своим характеристикам ангидриту, получаемому по традиционным технологиям путем обжига при температурах 700—900 °С.

2. Синтетический ангидрит не обладает вяжущими свойствами, для их активации необходимо использовать добавки-активаторы (например, смесь портландцемента ЦЕМ 0 42,5Н, K_2SO_4 и $Ca(OH)_2$), которые позволяют получать материал с пределом прочности на сжатие в возрасте 28 сут более 28 МПа, а также со сроками схватывания и водоангидритовым отношением, соответствующими ГОСТ 23789—2018.

3. Малоэнергоемкая комплексная технология переработки недопала извести в ангидритовый цемент — перспективный аналог традиционных технологий получения ангидритового цемента, преимуществами которого являются простота технологической схемы, значительно меньшие материальные затраты, а также существенно меньшие энергетические затраты ввиду гораздо более низкой ос-

новной температуры синтеза — 45 °С вместо 700—900 °С.

4. Фильтрат, образующийся на стадии центрифугирования суспензии синтетического ангидрита, можно за счет наличия в нем растворенных солей использовать в качестве микроудобрения, результатом чего может стать дополнительный экономический эффект. Это позволяет рассматривать предложенную технологию как возможный элемент экономики замкнутого цикла.

ЛИТЕРАТУРА

- Zalyhina V., Cheprasova V., Romanovski V. Paper industry slag for the production of building ceramics // J. of Chemical Technology and Biotechnology. 2022. Vol. 97, N 11. P. 3091—3099. DOI: 10.1002/jctb.7174.
- Matsukevich I., Kulich N., Romanovski V. Direct reduced iron and zinc recovery from electric arc furnace dust // J. of Chemical Technology and Biotechnology. 2022. Vol. 97, N 12. P. 3453—3458. DOI: 10.1002/jctb.7205.
- Smorokov A., et al. Low-temperature desilicization of activated zircon concentrate by NH_4HF_2 solution // Minerals Engin. 2022. Vol. 189. P. 107909. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107909
- Smorokov A., et al. A novel low-energy approach to leucosene concentrate desilicization by ammonium bifluoride solutions // J. of Chemical Technology & Biotechnology. 2023. Vol. 98, N 3. P. 726—733. DOI: 10.1002/jctb.7277
- Романовский В.И., Марцуль В.Н. Механохимическая переработка отходов ионообменных смол // Тр. БГТУ, Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 2006. № 14. С. 89—91.
- Романовский В.И., Марцуль В.Н. Распределение гетероатомов синтетических ионов в продуктах пиролиза // Ж. прикладной химии. 2009. Т. 82, № 5. С. 782—785.
- Марцуль В.Н., Лихачева А.В., Залыгина О.С., Шибка Л.А., Романовский В.И. Элементный состав и фазовый состав гальванических шламов, осадков очистных сооружений машиностроительных и приборостроительных предприятий Республики Беларусь // Природные ресурсы. 2013. № 1. С. 113—118.
- Романовский В.И., Марцуль В.Н. Термическая деструкция отработанных синтетических ионов // Вестн. Национальной академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2008. № 1. С. 115—119.
- Романовский В.И., Федоренчик А.А., Гуринович А.Д. Проблемы утилизации отходов водоподготовки и очистки сточных вод в Беларуси // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 011. № 2 (68). С. 66—69.
- Моняк Т.М., Кульбичка Л.В., Романовский В.И. Анализ перспектив использования отходов гальванических производств // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Серия F. 2020. № 16: Строительство. Прикладные науки. С. 96—100.
- Романовский В.И., Марцуль В.Н. Влияние механохимической активации отходов ионов на дисперсный состав и свойства получаемых продуктов // Вестн. Национальной академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2008. № 2. С. 111—117.
- Романовский В.И., Лихавицкий В.В., Клебеко П.А., Куличик Д.М. Очистка подземных вод от железа с использованием модифицированных антрацитов // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2016. № 2 (98). С. 80—83.
- Осинин М.С., Романовский В.И., Лихавицкий В.В., Романовская Е.В. Кислотное выщелачивание железа из осадков коагуляции природных вод // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2019. № 2. С. 50—52.
- Куличик Д.М., Романовский В.И., Лихавицкий В.В. Кислотное выщелачивание железа из железосодержащих осадков станций обезжелезивания // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2019. № 2. С. 52—54.
- Цыбульская М.Н., Икон А.В., Романовский В.И. Разделение смазочно-охлаждающих жидкостей // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии. М-лы междунар. науч.-техн. конф. Могилев, 21—22 апреля 2011 г. Ч. 1. С. 86—87.

- Комаров М.А., Короб Н.Г., Романовский В.И. Синтез дигидрата сульфата кальция из техногенного сырья // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2020. № 16. С. 76—82.
- Европейские инновационные технологии в инженерии окружающей среды / Под общ. ред. З. Гвишиани, А. Гуриновича. Тбилиси: Издательский дом «Технический университет», 2022. 914 с.
- Kamarou M., et al. Structurally controlled synthesis of calcium sulphate dihydrate from industrial wastes of spent sulphuric acid and limestone // Environmental Technology & Innovation. 2020. Vol. 17. P. 100582. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100582.
- Kamarou M., Korob N., Romanovski V. Structurally controlled synthesis of synthetic gypsum derived from industrial wastes: sustainable approach // J. of Chemical Technology & Biotechnology. 2021. Vol. 96, N 11. P. 3134—3141. DOI: 10.1002/jctb.6865.
- Kamarou M., et al. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial // J. of Industrial and Engin. Chem. 2021. Vol. 100. P. 324—332. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.05.006.
- Romanovski V., Klyndyuk A., Kamarou M. Green approach for low-energy direct synthesis of anhydrite from industrial wastes of lime mud and spent sulfuric acid // J. of Environmental Chem. Engin. 2021. Vol. 9, N 6. P. 106711. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106711.
- Romanovski V., et al. Gypsum and high quality binders derived from water treatment sediments and spent sulfuric acid: chemical engineering and environmental aspects // Chem. Engin. Res. and Design. 2022. Vol. 184. P. 224—232. DOI: 10.1016/j.cherd.2022.06.008.
- Massaro F.R., Rubbo M., Aquilano D. Theoretical equilibrium morphology of gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). 1. A synthetic strategy to calculate the morphology of crystals // Crystal Growth & Design. 2010. Vol. 10, N 7. P. 2870—2878.
- Kamalipour M., et al. Role of agitation and temperature on calcium sulfate crystallization in water injection process // J. of Petroleum Sci. and Engin. 2017. Vol. 151. P. 362—372.
- Klepetsani P.G., Dalas E., Koutsoukos P.G. Role of temperature in the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate // Langmuir. 1999. Vol. 15, N 4. P. 1534—1540.
- Mahmoud M.H.H., et al. Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface-active agents // J. of Colloid and Interface Sci. 2004. Vol. 270, N 1. P. 99—105.
- ГОСТ 23789—2018. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний: взамен ГОСТ 23789—79; введ. 01.05.2019. М.: Стандартинформ, 2018. 17 с.
- ГОСТ 1497—84. Металлы. Методы испытаний на растяжение: взамен ГОСТ 1497—73; введ. 01.01.86. М.: Издательство стандартов, 1984. 28 с.
- СТБ ISO 10523—2009. Качество воды. Определение pH: введ. 01.07.2010. Минск: Госстандарт, 2009. 16 с.
- ГОСТ 33777—2016. Вещества поверхностно-активные. Методы определения фитотоксичности на семенах высших растений: введ. РБ 01.09.2017. М.: Стандартинформ, 2016. 12 с.
- ГОСТ 12038—84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 32 с.
- ГОСТ 33061—2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Наземные растения: тест на всхожесть семян и развитие проростков. М.: Стандартинформ, 2015. 24 с.
- ГОСТ Р ISO 22030—2009. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. М.: Стандартинформ, 2010. 20 с.
- Singh M., Garg M. Making of anhydrite cement from waste gypsum // Cement and Concrete Res. 2000. Vol. 30, N 4. P. 571—577. DOI: 10.1016/S 0008—8846(00)02009-X.
- Kamarou M., et al. Low energy synthesis of anhydrite cement from waste lime mud // J. of Chemical Technology & Biotechnology. 2023. — Vol. 98, N 3. P. 789—796. DOI: 10.1002/jctb.7284.
- Romanovski V., et al. Approaches for filtrate utilization from synthetic gypsum production // Environ. Sci. and Pollution Res. 2023. Vol. 30, N 12. P. 33243—33252. DOI: 10.1007/s11356—022—24584—3.

Таблица 4

Элементный состав сухого остатка, полученного при нейтрализации фильтрата, % масс.

Элемент	Сухой остаток
O	39,55 ± 1,28
Na	5,22 ± 1,01
Mg	7,47 ± 0,47
Si	1,97 ± 0,72
S	15,26 ± 0,04
Cl	2,26 ± 0,02
K	1,58 ± 0,31
Ca	24,94 ± 1,39
C	1,76 ± 0,44