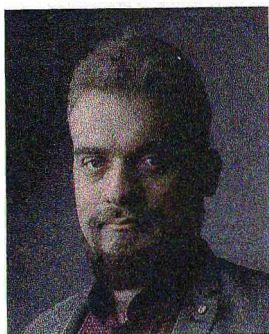


Синтетический гипс из осадков коагуляции природных вод

М. А. Комаров¹, Т. В. Камлюк²



М. А. Комаров



Т. В. Камлюк

¹ Комаров Максим Александрович, аспирант, Белорусский государственный технологический университет, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси 220072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, тел.: +37 (529) 969-68-05, e-mail: makkom1995@gmail.com

² Камлюк Татьяна Владимировна, научный сотрудник, Белорусский государственный технологический университет 220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел.: +37 (544) 505-46-79, e-mail: kamlik@mail.ru

Представлены результаты исследований получения гипса из отходов отработанной серной кислоты производства химических волокон и отходов кальцийсодержащего осадка коагуляции природных вод. При синтезе отработанной серной кислоты и осадка коагуляции образуется дигидрат сульфата кальция с заданными размерами и формой кристаллов, а также побочный продукт – фильтрат с высоким содержанием Mg, Na, S и Ca. Наличие данных элементов открывает возможность использования фильтрата в качестве микроудобрения, а наличие сульфата железа (около 11 масс. %) – в качестве коагулянта. Наличие железа в фильтрате также открывает перспективы его использования

в качестве прекурсоров для получения каталитических материалов для фотокаталитической очистки сточных вод от растворенных органических веществ или получения сорбционных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Железо в составе данных материалов позволит дополнительно придать им магнитные свойства, что облегчит их извлечение из обрабатываемых водных сред. Технико-экономический анализ показал, что при использовании фильтрата значительно повышается эффективность капиталовложений предлагаемого технологического процесса. **Ключевые слова:** природные воды, гипс, осадок коагуляции, фильтрат, удобрение.

Synthetic gypsum prepared from natural water coagulation sludge

M. A. Kamarou¹, T. V. Kamlyuk²

¹ Kamarou Maksim, Post-graduate Student, Belarusian State Technological University, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus 9/1 Surganova St., Minsk, 220072, Belarus, tel.: +37 (529) 969-68-05, e-mail: makkom1995@gmail.com

² Kamlyuk Tat'iana, Research Worker, Belarusian State Technological University 13a Sverdlova St., Minsk, 220006, Belarus, tel.: +37 (544) 505-46-79, e-mail: kamlik@mail.ru

The results of studies on the preparation of gypsum from waste sulfuric acid from the production of chemical fibers, and calcium-containing waste sludge generated in the process of natural water coagulation, are presented. During the synthesis of spent sulfuric acid and coagulation sludge, calcium sulfate dihydrate with crystals of a given size and shape is formed, as well as a by-product – a filtrate with a high concentration of Mg, Na, S and Ca. The availability of these elements opens up the potential of using the filtrate as a microfertilizer, and ferrous sulfate (about 11 wt. %) as a coagulant. The availability of iron in the filtrate also opens up the doors to using it as a precursor for the production of catalytic materials for removing dissolved organic substances from wastewater

by photocatalytic treatment, or for the production of sorption materials for removing oil products from wastewater. Iron in these materials will give them additional magnetic properties to enhance their extraction from the treated aqueous media. The technical and economic analysis showed that using the filtrate significantly increases the investment efficiency of the proposed technological process.

Key words: natural water, gypsum, coagulation sludge, filtrate, fertilizer.

Введение

В современном мире все больший интерес представляют исследования по переработке отходов с целью получения товарных продуктов. В качестве потенциального сырья рассматриваются отходы сельского хозяйства [1], химических производств [2–6], а также отходы водоподготовки (отработанные ионообменные смолы [7–9], осадки станций обезжелезивания [10]).

Отходы, образующиеся в процессах водоподготовки, представляют собой вторичный материальный ресурс. Данные отходы достаточно чистые и служат перспективным вторичным сырьем для производства. Осадки коагуляции образуются в результате осветления речной или подземной воды. Для осветления наиболее часто применяют известь и сульфат железа, причем содержание железа в сформированном осадке коагуляции составляет всего около 5%. Основная масса осадка – карбонат кальция. На среднем предприятии количество данных отходов составляет около 700–1000 т/год. Ранее нами рассматривались варианты получения материалов строительного назначения из отходов водоподготовки [11], в том числе синтетического гипса [12; 13].

Цель данных исследований – получение синтетического гипса из осадков коагуляции природных вод и обоснование природоохранного эффекта данной технологии.

Методология исследований

В исследованиях использовался образец железосодержащего осадка коагуляции с содержанием элементов, масс. %: С – 12,4; О – 44; Mg – 2,4; Si – 0,5; Ca – 34,4; Fe – 6,4, а также отработанная серная кислота производства синтетических волокон, состав которой представлен в работе [12].

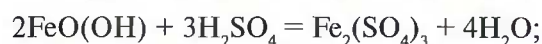
Синтез гипса проводили согласно параметрам, приведенным в статьях [12–15]. Элементный и фазовый состав получаемого гипса определяли методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Для пробного коагулирования использовалась суспензия глины в воде. В качестве коагулянта для сравнения служил товарный сульфат железа. Исследуемый диапазон доз коагулянта составлял 0–300 мг/л с шагом 50 мг/л.

Для эксперимента по биоиндикации брали семена редьки масличной. В емкости высаживали по 50 семян. Время прорастания составило 20 дней. Одну емкость поливали только водой, а вторую – также водой, кроме 5-го, 7-го, 9-го, 11-го, 13-го дня, когда вместо воды использовали нейтрализованный фильтрат. Доза внесенного фильтрата составляла 2 мл на одно растение за весь период эксперимента.

Основная часть

В процессе переработки отхода с целью получения гипса происходит его обработка серной кислотой. При этом протекают следующие реакции:



Из материального баланса следует, что при переработке 1 т осадка коагуляции образуется около 1,5 т двуводного гипса первого сорта, выделяется в атмосферу 1,92 т CO_2 и образуется фильтрат, содержащий сульфаты железа, магния, кальция и других элементов. Состав фильтрата предполагает возможность его использования в качестве коагулянта, сульфатного микроудобрения или прекурсора для получения наноструктурированных материалов для применения в качестве сорбентов или фотокатализаторов для очистки водных сред.

Фазовый состав полученного образца гипса представлен на рис. 1. Из рентгенограммы видно наличие в синтезированном гипсе остаточ-

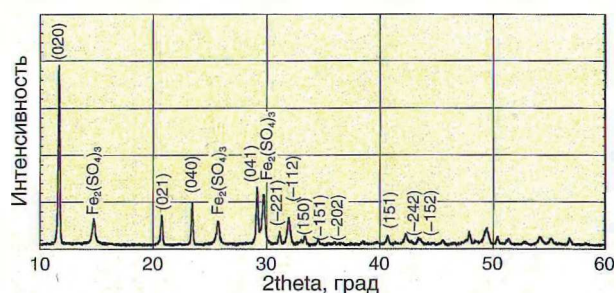


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ синтетического гипса

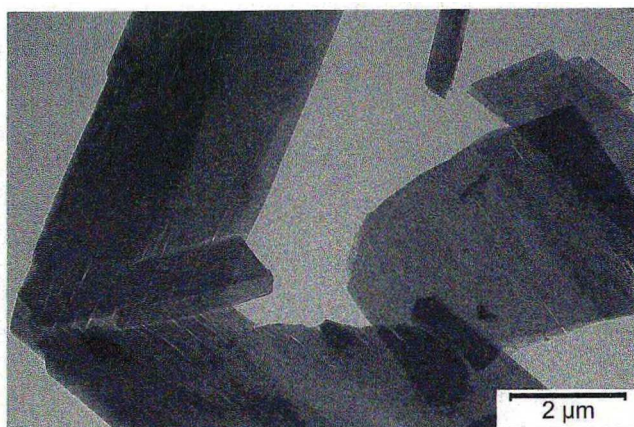
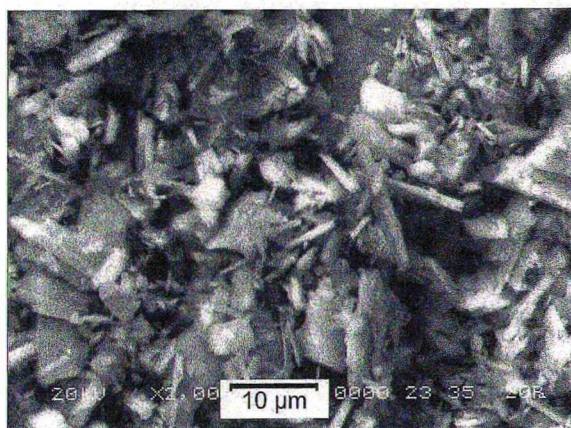


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов синтезированного двуводного гипса

ного сульфата железа, что требует его отмывки. Элементный состав отмытого синтезированного гипса включает примесь 1,43 масс. % железа. Это позволяет сделать заключение, что полученный гипс соответствует первому сорту согласно ГОСТ 4013-2019. Микрофотографии кристаллов гипса представлены на рис. 2.

На основании данных по изменению массы в зависимости от температуры (рис. 3) подтверждается вывод о том, что полученный материал $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отличается от природного гипса наличием некоторого количества примесных ионов, внедрившихся в кристаллическую решетку и способных сместить все тепловые эффекты на 3–5 °С по сравнению с природным дигидратом сульфата кальция.

Фильтрат, образующийся в процессе синтеза гипса, имел рН 0,5–1,5. Состав сухого остатка фильтрата, масс. %: О – 40,95; Mg – 2,38; Cr – 0,91; Са – 39,99; Fe – 3,06; С – 12. Кроме первичного фильтрата, полученный гипс промывается 5 раз водой с расходом 150 мл на 100 г гипса. Солеосодержание фильтрата и промывок состав-

ляет 42,3, 33,83, 24,76, 19,51, 14,18 и 9,96 г/л, рН – 0,88, 1,00, 1,14, 1,24, 1,47, 1,62 соответственно. Высокое содержание железа в фильтрате (в пересчете на сульфат железа около 11 масс. %) предопределяет возможность его использования в качестве коагулянта. Пробное коагулирование на модельной сточной воде, содержащей взвешенные вещества, показало, что при применении фильтрата в качестве коагулянта достигается эффективность 65,4%, что на 17,3% ниже, чем при использовании товарного сульфата железа (82,7%).

При нейтрализации фильтрата исходным осадком коагуляции рН достигает значения 7,5. Элементный состав сухого остатка нейтрализованного фильтрата, масс. %: Mg – $23,73 \pm 1$; Na – $1,29 \pm 0,36$; S – $23,98 \pm 0,37$; O – $46,62 \pm 0,25$; Ca – $4,35 \pm 0,69$; Fe – $0,05 \pm 0,07$. Таким образом, нейтрализованный фильтрат представляет собой преимущественно сульфат магния с примесями сульфатов кальция и натрия. Следует отметить, что в нейтрализованном фильтрате практически отсутствует железо, которое, по-



Рис. 3. Термический анализ полученного гипса

1 – термогравиметрический (ТГ); 2 – дифференциальный термический анализ (ДТА); 3 – дифференциальный термогравиметрический (ДТГ)

Показатель	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Переработанные отходы, т/год	1100 – отработанная кислота	600 – отход известняка, 1100 – отработанная кислота	667 – осадок коагуляции, 1223 – отработанная кислота
Энергозатраты, тыс. кВт·ч/год	40	50	40
Дополнительное сырье, т/год	633 – мел, 5064 – вода	4800 – вода	5336 – вода
Полученный продукт, т/год	1000 – гипс, 28,1 – сульфатное удобрение		1000 – гипс, 28,1 – сульфатное удобрение, 50,6 – коагулянт
Текущие затраты, руб/год	141 134	137 016	138 669
Совокупный годовой эффект, руб/год	22 506	26 624	146 409
Простой срок окупаемости, годы	7,4	6,3	1,1
Динамический срок окупаемости, годы	Более 12	10,3	1,4
Чистый дисконтированный доход, руб/год	–28 463	–3160	732 868
Внутренняя норма доходности, ед.	–	–	0,51
Индекс прибыльности	0,83	0,98	5,39

видимому, при повышении рН более 7 выпадает в осадок в виде гидроксида, а также частично связывается осадком, используемым для нейтрализации.

Фильтрат после нейтрализации имеет рН около 7,5 и содержит остаточное количество сульфата кальция и карбоната кальция. Содержащиеся в исходном фильтрате магний (0,412 г/л), натрий (0,288 г/л) и калий (0,097 г/л) остаются в нем и после нейтрализации фильтрата. Это определяет перспективность использования его в качестве удобрений. Сухое вещество содержит, масс. %, около: Са – 25; S – 15; Mg – 7,5; Na – 5; К – 1,5. Кальций нужен для нормального роста надземных органов и корней растений и способствует повышению выносливости растений. Большая часть серы не усваивается растениями, но помогает им усваивать фосфор. Нехватка серы снижает интенсивность фотосинтеза. Магний необходим для образования хлорофилла, который содержит 15–20% всего магния, который усваивается растением. Натрий регулирует транспорт углеводов в растении. Хорошая обеспеченность растений натрием повышает их зимостойкость. При его недостатке замедляется образование хлорофилла.

В боксе, в котором полив проводился только водой, эффективность прорастания составила 82%, а в боксе, где для полива дополнительно использовался фильтрат, – 80%. Использование нейтрализованного фильтрата привело к сниже-

нию высоты ростков на 15,6% и к увеличению длины основного корня почти в 2 раза.

Если сравнивать удельные показатели на одно растение, то при практически одинаковой влажности сухая масса растений после полива фильтратом была больше на 6,3 масс. % в сравнении с растениями, которые поливались водой. При поливе растений фильтратом ростки были более развиты с несколько большим количеством листиков, о чем свидетельствуют данные: общая длина побега при поливе фильтратом уменьшилась на 15,6%, а удельная масса ростка меньше всего на 2,7%.

Технико-экономический анализ вариантов получения синтетического гипса из отработанной серной кислоты и использования в качестве карбонатного сырья мела (вариант 1), отхода известняка (вариант 2) и осадка коагуляции (вариант 3) представлен в таблице (значения показателей в белорусских рублях по состоянию на март 2021 г.).

Из данных таблицы следует, что получение синтетического гипса является нерентабельным. Однако дополнительный эффект в виде использования фильтрата в качестве коагулянта или сульфатного микроудобрения значительно повышает эффективность капиталовложений в технологический процесс.

Наличие железа в фильтрате также открывает перспективы его использования в качестве прекурсоров для получения каталитических материалов, например, при фотокаталитической

очистке сточных вод от растворенных органических веществ по примеру исследований [16–19], или для получения сорбционных материалов при очистке сточных вод от нефтепродуктов по примеру исследований [20; 21]. Наличие железа в составе данных материалов позволит придать им дополнительно магнитные свойства, что облегчит их извлечение из обрабатываемых водных сред.

Выводы

Полученный из осадков коагуляции станций водоподготовки синтетический гипс соответствует первому сорту по ГОСТ 4013-2019. Образующийся фильтрат содержит около 11% сульфата железа, что определяет перспективу его использования в качестве коагулянта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Romanovski V. Agricultural waste based-nanomaterials: Green technology for water purifications / Aquanotechnology. Applications of nanomaterials for water purification. 2021. P. 577–595. DOI: 10.1016/B978-0-12-821141-0.00013-6.
- Romanovskaia E., et al. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach // Hydrometallurgy. 2021. V. 200. P. 105568.
- Zalyhina V., et al. Pigments from spent Zn, Ni, Cu and Cd electrolytes from electroplating industry // Environmental Science and Pollution Research. 2021. V. 28. P. 1–9.
- Романовский В. И. Термохимическая и механохимическая переработка отходов сетчатых полимеров: Дисс. ... кандидата технических наук. – Минск, БГТУ, 2008. 178 с.
- Грузинова В. Л., Романовский В. И. Сорбционные свойства и эксплуатационные характеристики угольных волокнистых материалов // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. Инженерные сети, экология и ресурсоэнергосбережение. 2015. № 16. С. 141–145.
- Романовский В. И., Грузинова В. Л. Отходы синтетических материалов для очистки нефтесодержащих сточных вод // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. № 1. С. 24–29.
- Романовский В. И., Грузинова В. Л. Водоудерживающие свойства агрегатов, полученных из отходов отработанных ионообменных смол // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2013. № 2. С. 101–103.
- Романовский В. И., Грузинова В. Л. Поверхностные свойства агрегатов, полученных из отходов отработанных ионообменных смол // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2013. № 2. С. 103–106.
- Романовский В. И. Термохимическая и механохимическая переработка отработанных синтетических ионитов с получением ценных химических веществ и сорбционных материалов // Перспективы науки. 2011. № 4. С. 132–138.
- Romanovski V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment // Environmental Science and Pollution Research. 2020. V. 27. P. 31706–31714.
- Романовский В. И., Крышилович Е. В., Клебеко П. А. Получение керамических материалов строительного назначения с использованием отходов станций обезжелезивания // Вода Magazine. 2018. № 2 (126). С. 8–11.
- Kamarou M., et al. Structurally controlled synthesis of calcium sulphate dihydrate from industrial wastes of spent sulphuric acid and limestone // Environmental Technology & Innovation. 2020. V. 17. C. 100582.
- Kamarou M., et al. Low-energy technology for producing anhydrite in the $\text{CaCO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system derived from industrial wastes // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2021. V. 96. P. 2065–2071.
- Kamarou M., Korob N., Romanovski V. Structurally controlled synthesis of synthetic gypsum derived from industrial wastes: sustainable approach // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2021. No. 96 (11). P. 3134–3141.
- Kamarou M., et al. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial wastes // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. V. 100. P. 324–332.
- Романовский В. И., Куличик Д. М., Клебеко П. А., Крышилович Е. В. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания // Вода Magazine. 2017. № 6 (118). С. 12–15.
- Романовский В. И., Куличик Д. М., Пилипенко М. В. Железо-цинксодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания // Водоочистка. 2019. № 4 (178). С. 71–77.
- Романовский В. И., Куличик Д. М., Пилипенко М. В. Железо-молибденсодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания // Водоочистка. 2019. № 6 (180). С. 73–78.
- Романовский В. И., Куличик Д. М., Пилипенко М. В., Романовская Е. В. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2019. № 4. С. 18–22.
- Горелая О. Н., Романовский В. И. Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов стан-

ций обезжелезивания // Водоснабжение и санитарная техника. 2020. № 10. С. 48–54.

21. Горелая О. Н., Романовский В. И. Магнитный сорбент из отходов водоподготовки для очистки нефтесодержа-

щих сточных вод // Вестник Брестского государственного технического университета. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2020. № 2. С. 61–64.

REFERENCES

1. Romanovski V. Agricultural waste based-nanomaterials: Green technology for water purifications. *Aquananotechnology. Applications of nanomaterials for water purification*, 2021, pp. 577–595. DOI: 10.1016/B978-0-12-821141-0.00013-6.
2. Romanovskaia E., et al. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach. *Hydrometallurgy*, 2021, v. 200, pp. 105568.
3. Zalyhina V., et al. Pigments from spent Zn, Ni, Cu and Cd electrolytes from electroplating industry. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, v. 28, pp. 1–9.
4. Romanovski V. I. *Termokhimicheskaia i mekhanokhimicheskaia pererabotka otkhodov setchatykh polimerov* [Thermochemical and mechanochemical processing of cross-linked polymer wastes. Synopsis of a thesis for Ph. D. degree in Engineering. Minsk, BGTU, 2008, 178 p.].
5. Gruzina V. L., Romanovski V. I. [Sorption properties and performance characteristics of carbon fiber materials. Construction. Applied Sciences. Engineering Networks, Ecology and Resource and Energy Conservation. Series F]. *Vestnik Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2015, no. 16, pp. 141–145. (In Russian).
6. Romanovski V. I., Gruzina V. L. [Waste synthetic materials for oily wastewater treatment]. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2018, no. 1, pp. 24–29. (In Russian).
7. Romanovski V. I., Gruzina V. L. [Water-retaining properties of aggregates prepared from waste ion exchange resins. Water Engineering, Heat Power Engineering and Geoecology]. *Vestnik BrGTU*, 2013, no. 2, pp. 101–103. (In Russian).
8. Romanovski V. I., Gruzina V. L. [Surface properties of aggregates prepared from waste ion exchange resins. Water Engineering, Heat Power Engineering and Geoecology]. *Vestnik BrGTU*, 2013, no. 2, pp. 103–106. (In Russian).
9. Romanovski V. I. [Thermochemical and mechanochemical processing of spent synthetic ion exchangers to prepare valuable chemicals and sorption materials]. *Perspektivy Nauki*, 2011, no. 4, pp. 132–138. (In Russian).
10. Romanovski V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, v. 27, pp. 31706–31714.
11. Romanovski V. I., Kryshilovich E. V., Klebeko P. A. [Preparation of ceramic materials for building purpose with the use of deironing plant wastes]. *Voda Magazine*, 2018, no. 2 (126), pp. 8–11. (In Russian).
12. Kamarou M., et al. Structurally controlled synthesis of calcium sulphate dihydrate from industrial wastes of spent sulphuric acid and limestone. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, v. 17, pp. 100582.
13. Kamarou M., et al. Low-energy technology for producing anhydrite in the $\text{CaCO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system derived from industrial wastes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2021, v. 96, pp. 2065–2071.
14. Kamarou M., Korob N., Romanovski V. Structurally controlled synthesis of synthetic gypsum derived from industrial wastes: sustainable approach. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2021, no. 96 (11), pp. 3134–3141.
15. Kamarou M., et al. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial wastes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, v. 100, pp. 324–332.
16. Romanovski V. I., Kulichik D. M., Klebeko P. A., Kryshilovich E. V. [Preparation of catalytic materials from deironing plant wastes for water and wastewater treatment]. *Voda Magazine*, 2017, no. 6 (118), pp. 12–15. (In Russian).
17. Romanovski V. I., Kulichik D. M., Pilipenko M. V. [Iron-zinc-containing photocatalysts from the sludge of the deironing filter wash water]. *Vodoochistka*, 2019, no. 4 (178), pp. 71–77. (In Russian).
18. Romanovski V. I., Kulichik D. M., Pilipenko M. V. [Iron-molybdenum-containing photocatalysts from the sludge of the deironing filter wash water]. *Vodoochistka*, 2019, no. 6 (180), pp. 73–78. (In Russian).
19. Romanovski V. I., Kulichik D. M., Pilipenko M. V., Romanovskaia E. V. [Iron-containing photocatalysts from the sludge of the deironing filter wash water]. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2019, no. 4, pp. 18–22. (In Russian).
20. Gorelaia O. N., Romanovski V. I. [Sorber for oily wastewater treatment based on the wastes of deironing plants]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2020, no. 10, pp. 48–54. (In Russian).
21. Gorelaia O. N., Romanovski V. I. [Magnetic sorber from water sludge for the purification of oily waste water. Water Engineering, Heat Power Engineering and Geoecology]. *Vestnik Brestskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, 2020, no. 2, pp. 61–64. (In Russian).