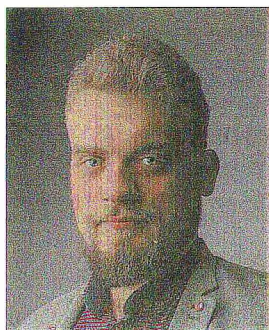


### Получение синтетического гипса из отхода водоподготовки – недопала извести

М. А. Комаров<sup>1</sup>, В. И. Романовский<sup>2</sup>



М. А. Комаров



В. И. Романовский

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> Романовский Валентин Иванович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси 220072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, тел.: + 37 (529) 569-68-74, e-mail: v.romanovskiy@yandex.ru

Синтетический гипс – материал, который получается в результате взаимодействия серной кислоты и карбонатсодержащих материалов. Он является перспективным аналогом природного гипса для тех стран, у которых нет месторождений природного гипсового камня. Синтетический гипс, полученный на основе недопала извести, можно отнести к первому сорту гипса, однако существуют существенные отличия от природного гипса, что подтверждается результатами дифференциального термического анализа. Основные

пики эффектов сдвинуты в меньшую сторону на 30–50 °С, что связано с более высокой реакционной способностью синтезированного материала. При производстве синтетического гипса образуется побочный продукт – фильтрат, который содержит в своем составе соли (сульфаты) натрия, калия, магния, что открывает возможность использования его в качестве комплексного микроудобрения.

**Ключевые слова:** недопал извести, синтетический гипс, водоподготовка, микроудобрение.

## WASTE MANAGEMENT

### Production of synthetic gypsum from water treatment wastes, i. e., incompletely burned lime

M. A. Kamarou<sup>1</sup>, V. I. Romanovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> Romanovskiy Valentin, Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus

9/1 Surganova, Minsk, 220072, Belarus, tel.: +37 (529) 569-68-74, e-mail: v.romanovskiy@yandex.ru

Synthetic gypsum is a material that is produced in the process of sulfuric acid interacting with carbonate-containing materials. It is a promising analogue of natural gypsum for those countries that do not have deposits of natural gypsum stone. Synthetic gypsum produced on the basis of incompletely burned lime, can be attributed to the first grade of gypsum; however, there are significant differences from natural gypsum confirmed by the results of differential thermal analysis. The main peaks of the effects are shifted down by 30–50 °C owing to the higher reactivity of the synthesized material. In the production of synthetic gypsum, a by-product is generated, i. e., a filtrate that contains salts (sulfates) of sodium, potassium, magnesium, which opens up the possibility of using it as a complex micro fertilizer.

**Key words:** incompletely burned lime, synthetic gypsum, water treatment, micro fertilizer.

## Введение

Для питьевого водоснабжения вода может забираться из подземных или поверхностных источников. В качестве подземных источников чаще всего рассматриваются водоносные горизонты. Воды в них характеризуются преимущественно повышенным содержанием железа, марганца, мышьяка в зависимости от состава пород, в которых они находятся. Очистка от данных катионов зачастую ограничивается упрощенной аэрацией и фильтрованием через зернистые загрузки [1–3].

Поверхностные воды являются более загрязненными. Очистка таких вод преимущественно включает стадию коагуляции. Для этого используются коагулянты и дополнительно известь. При хранении извести ( $\text{CaO}$ ) происходит ее «старение». Часть ее гидратируется атмосферной влагой, а также происходит поглощение углекислого газа с образованием карбоната кальция. Вследствие этого при приготовлении растворов для коагуляции образуется нерастворимый осадок – недопал извести.

Для данного отхода наиболее распространенным методом использования, предлагаемым в литературе, является термическая регенерация извести [4; 5]. С учетом необходимости разложения карбоната кальция рабочая температура должна составлять около  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . В то же время отход недопала извести может быть рассмотрен в качестве сырья для производства синтетического гипса [6–9]. Гипс непосредственно не применяется в качестве строительного материала и является дешевым сырьем, а использование для его получения дорогостоящей товарной серной кислоты не позволит получить конкурентоспособный продукт.

Для решения этой задачи можно использовать отход серной кислоты, который образуется на ряде химических предприятий. Также вопрос с рентабельностью можно решить за счет получения вяжущих на его основе для строительного комплекса. Стоимость гипсовых вяжущих значительно выше стоимости двухводного гипса. Так, ориентировочная стоимость природного гипсового камня составляет 20 у. е., строительного гипса ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) – 60–80 у. е., высокопрочного гипсового вяжущего ( $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) – 120–150 у. е., а стоимость ангидритового вяжущего еще выше.

Целью работы являлось получение гипса из недопала извести, образующегося в процессе водоподготовки, и отхода отработанной серной кислоты, образующейся при производстве синтетических волокон.

## Методика исследований

Синтез дигидрата сульфата кальция проводили из отхода недопала извести, образующегося в процессе водоподготовки, и отхода серной кислоты производства синтетических волокон. Полученный гипс исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термического анализа. Дополнительно были проведены исследования по использованию получаемого фильтрата в качестве микроудобрения согласно ГОСТ Р ИСО 22030-2009.

## Результаты и обсуждение

Недопал извести в воздушно-сухом состоянии представляет собой комки с размерами до нескольких сантиметров и влажностью 3,7% масс., химический состав:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 22,2% масс.,  $\text{CaCO}_3$  – 61,1% масс.,  $\text{CaO}$  – 13% масс., примеси ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и другие вещества, вносимые с карбонатным сырьем в известь).

Синтез дигидрата сульфата кальция проводили по следующему механизму. Сначала готовили суспензию недопала извести при Т:Ж (твердая фаза:жидкость) = 1:4. После этого в реактор подавалась отработанная серная кислота с концентрацией 50–55% масс. со скоростью подачи 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 подавался агрегирующий компонент – флокулянт в количестве 0,15–0,2% масс. от сухой части суспензии образованного дигидрата сульфата кальция. Далее суспензия отправлялась на сгущение в течение 30–60 минут, что позволило укрупнить и срастить образующиеся кристаллы дигидрата сульфата кальция более чем до 80 мкм. После данной операции суспензия фильтровалась, а твердая часть отправлялась на сушку при  $90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты рентгенофазового анализа подтвердили (рис. 1), что полученный материал является гипсом.

На представленной на рис. 2 микрофотографии полученного гипса видно, что кристаллы

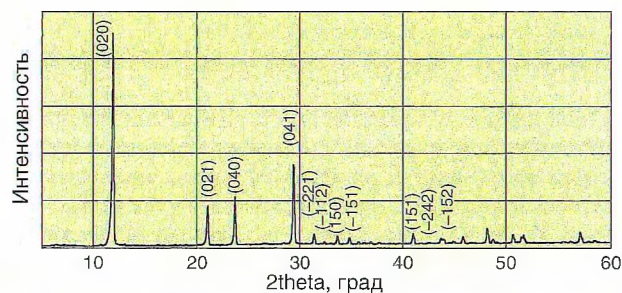


Рис. 1. Дифрактограмма дигидрата сульфата кальция



Рис. 2. Микрофотография синтезированного гипса

имеют призматическую форму. Межатомное расстояние кристаллита составляет 0,31 нм, что соответствует пику при 29,1 °С (рис. 1).

Для установления структурных отличий от природного гипса был проведен термический анализ полученного образца синтетического гипса из отхода недопала извести (рис. 3). Из данных на рис. 3 видно, что образец является дигидратом сульфата кальция. Однако основной пик, связанный с потерей 1,5 молекулы  $H_2O$ , сдвинут в меньшую сторону на 50 °С. Потеря 0,5 молекулы  $H_2O$  вообще не выражена в пике, а он слит в один, в котором начинается процесс отщепления 1,5 молекул воды и заканчивается сразу с образованием безводной формы сульфата кальция. Полученный материал также отличается от природного гипса тем, что при нагревании нет перехода  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  в обезвоженную форму, переход осуществляется сразу в фазу растворимого ангидрита. Это видно из эндоэффекта при 273 °С, который также сдвинут в меньшую сторону от значения природного гипса (порядка 300 °С). Следующий эндоэффект при температуре, равной 695 °С, связан с переходом растворимой формы ангидрита в нерастворимую форму. При 888 °С наблюдается очередной эндотермический эффект, который связан с частичным разложением сульфата кальция и образованием эстрих-гипса ( $CaSO_4 + CaO$ ). Этот процесс у природного дигидрата сульфата кальция находится в интервале 900–1000 °С.

Отличие основных пиков в полученной диаграмме дифференциально-термического анализа от диаграммы природного гипса связано однозначно с дефектностью кристаллической решетки образующегося дигидрата сульфата кальция, а именно с замещением ионов  $Ca^{2+}$  в самой кристаллической решетке. Это делает синтезированный дигид-

рат сульфата кальция на основе отхода недопала извести более реакционноспособным по сравнению с природным гипсом.

Результаты проведенных исследований показали, что полученный синтетический дигидрат сульфата кальция имеет в своем составе не менее 97% масс. дигидрата сульфата кальция, что позволяет его отнести к гипсовому камню первого сорта (ГОСТ 4013-2019 «Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов»). Это открывает широкие возможности его использования как для производства вяжущих на его основе, так и в качестве компонента для производства композиционных материалов на основе дигидрата сульфата кальция.

Фильтрат, образующийся в процессе синтеза гипса, имел значение рН 0,47. С целью разработки устойчивой технологии для его нейтрализации использовали отход недопала извести. Показатель рН нейтрализованного фильтрата составил 7,34, солесодержание – 5,52 г/л. Состав сухого остатка, % масс.: кислород – 39,55, натрий – 5,22, магний 7,47, кремний – 1,97, сера – 15,26, хлор – 2,26, калий – 1,58, кальций – 24,93, углерод – 1,76. Таким образом, фильтрат после нейтрализации содержал остаточное количество сульфата кальция и карбоната кальция (содержание кальция 1,377 г/л, содержание серы 0,842 г/л). Содержание в исходном фильтрате: магний 0,412 г/л, натрий 0,288 г/л и калий 0,097 г/л. Это определяет перспективность использования фильтрата в качестве микроудобрений.

Для исследований по биотестированию использовали семена редьки масличной, которую проращивали в течение двух недель. В течение пяти дней вместо воды проросшие ростки поливали образующимся фильтратом (5-й, 7-й, 9-й,

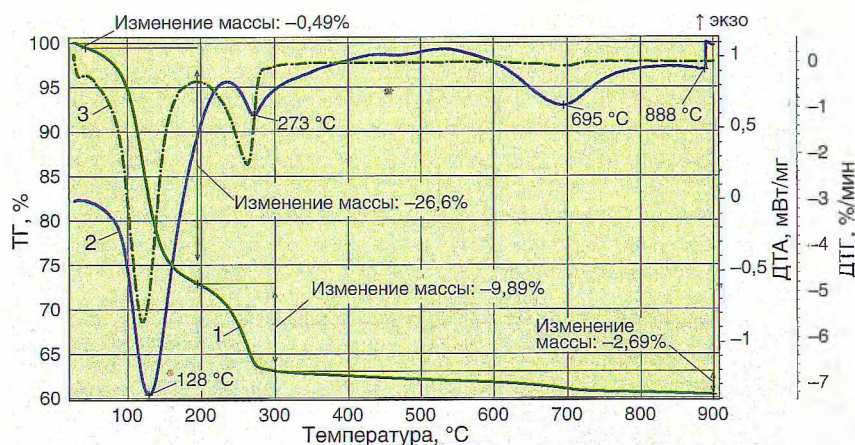


Рис. 3. Результаты термического анализа образца синтетического гипса

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

11-й, 13-й день). В боксе, в котором для полива использовалась только вода, эффективность прорастания составила 82%, а в боксе, где для полива дополнительно брали фильтрат, – 80%. Использование нейтрализованного фильтрата привело к некоторому снижению высоты ростков на 15,6% и в то же время – к увеличению почти в 2 раза длины основного корня. 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 и имели большее количество листиков, о чем свидетельствуют данные: общая длина побега при поливе фильтратом уменьшилась на 15,6%, удельная масса ростка – всего на 2,7%.

### Выводы

Недопал извести является перспективным кальцийсодержащим материалом для производства синтетического гипса на его основе. Получение синтетического дигидрата сульфата кальция позволит решить проблему с переработкой отхода недопала извести, а также приносить дополнительный доход от реализации гипса. Получаемый при синтезе гипса фильтрат может использоваться в качестве микроудобрения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романовский В. И. Анализ загрязнений источников питьевого водоснабжения в Республике Беларусь // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2014. № 2. С. 65–67.
2. 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. No. 27. 31706–31714.
3. Romanovski V., et al. Recycling of iron-rich sediment for surface modification of filters for underground water deironing // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9 (4). P. 105712.
4. Pappu A., Saxena M., Asolekar S. R. Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials // *Building and environment*. 2007. V. 42. No. 6. P. 2311–2320.
5. Пат. 2114945, РФ. МПК D21C 11/00, D21C 11/06. Способ термической обработки известкового шлама и установка для его осушения / Каравайшев Б. В. // Изобретения. Полезные модели. 1998. № 21.
6. 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. P. 100582.
7. Комаров М. А., Короб Н. Г., Романовский В. И. Синтез дигидрата сульфата кальция из техногенного сырья // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. 2020. № 16: Строительство. Прикладные науки. С. 76–82.
8. 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 (7). P. 2065–2071.
9. 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.

### REFERENCES

1. Romanovski V. I. [Analysis of pollution of drinking water sources in the Republic of Belarus]. *Vestnik BrGTU. Water Engineering, Thermal Power Engineering and Geoecology*, 2014, no. 2, pp. 65–67. (In Russian).
2. 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, no. 27, 31706–31714.
3. Romanovski V., et al. Recycling of iron-rich sediment for surface modification of filters for underground water deironing. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, v. 9 (4), pp. 105712.
4. Pappu A., Saxena M., Asolekar S. R. Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials. *Building and Environment*, 2007, v. 42, no. 6, pp. 2311–2320.
5. Karavaitsev B. V. [Pat. 2114945, RF. MPC D21C 11/00, D21C 11/06. Method for thermal treatment of lime sludge and installation for its implementation]. *Izobreteniia. Poleznye Modeli*, 1998, no. 21. (In Russian).
6. 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, p. 100582.
7. Kamarou M. A., Korob N. G., Romanovski V. I. [Synthesis of calcium sulfate dihydrate from technogenic raw materials]. *Vestnik Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta, F Series: Construction. Applied Sciences*, 2020, no. 16, pp. 76–82. (In Russian).
8. 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 (7), pp. 2065–2071.
9. 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.

По вопросам размещения рекламы, финансовым и договорным вопросам обращаться к генеральному директору ООО «Издательский дом ВСТ» Оксане Николаевне Юдаковой.

Тел.: +7 903 520-85-29; e-mail: vst-msk@list.ru., post@vstnews.ru

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за подбор и точность приведенных фактов, цитат, собственных имен и прочих сведений. Редакция может публиковать статьи, не разделяя точку зрения автора. За содержание рекламных объявлений редакция ответственности не несет. Перепечатка материалов журнала без письменного согласия редакции не допускается.

Подписано в печать 10.05.2022. Формат 64×90 1/8  
Усл. печ. л. 4  
Зак. № 312608  
Отпечатано в типографии ООО «Вива-Экспресс»  
107023, Москва, Электроразводская ул., 20, стр. 3  
Тел.: +7 (495) 737-63-53