

УДК 628.544

## СИНТЕЗ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

М.А. КОМАРОВ, Н.Г. КОРОБ

(Белорусский государственный технологический университет);

В.И. РОМАНОВСКИЙ

(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск)

Все виды гипсовых вяжущих (строительного, высокопрочного и ангидритового) получают в основном из следующих гипсосодержащих материалов – природного гипса, техногенных продуктов (сульфогипса, фосфогипса, борогипса, титаногипса, цитрогипса и др.). В качестве аналога этим материалам был предложен синтетический гипс, полученный как целевой продукт из отработанной разбавленной серной кислоты и карбоната кальция. Размеры кристаллов дигидрата сульфата кальция при оптимальных размерах технологических параметров и времени выдержки до 4,5 часов увеличивались с 18 до 28 мкм и при этом соединялись в агломераты с размерами в большей степени лежащими в диапазоне от 200 до 600 мкм, а также приобретали призматическую форму вместо игольчатой, что упрощало и ускоряло промышленный процесс фильтрации. Наше исследование показывает, что синтетический гипс, полученный путем взаимодействия суспензией карбоната кальция и серной кислоты (в том числе отработанной), является перспективным аналогом для стран, у которых существуют проблемы с гипсосодержащим сырьем.

**Ключевые слова:** отработанная серная кислота, мел, дигидрат сульфата кальция.

**Введение.** Вовлечение отходов производства в хозяйственный оборот является актуальной задачей, которой посвящается все больше исследований [1–9]. В мире образуется более 50 видов гипсосодержащих отходов, среди которых наиболее масштабными являются фосфогипс, сульфогипс и др.

К настоящему времени в мире, разработано множество технологических схем переработки фосфогипса на различные гипсовые вяжущие, однако по экономическим соображениям лишь примерно 2–3% данного техногенного продукта, по данным ООН [10], перерабатывается на гипсовые вяжущие и другие строительные материалы. Такое крайне неудовлетворительное положение обусловлено многостадийностью обезвреживания примесей, в том числе радиоактивных изотопов, в ходе подготовки фосфогипса к последующей переработке. Следует также отметить, что полученный по «дигидратной» технологии фосфогипс, помимо того, что содержит кислые примеси фосфатов, характеризуется игольчатой формой кристаллов, которая негативно влияет на свойства гипсовых вяжущих [11].

Перспективность применения сульфогипса в качестве сырья для гипсовых вяжущих подтверждается данными экономического анализа, проведенного компанией Roskill (Великобритания) относительно стоимости его по сравнению с природным гипсом [12]. Из него следует, что в странах Западной Европы стоимость одной тонны природного гипса в долларах США составляет 10–15, а стоимость тонны синтетического гипса – 3,5–5. В США стоимость одной тонны гипса, получаемого при десульфуризации составляла 8–9,5 долларов США и объем его выпуска постоянно растет, составляя в настоящее время около 700 тыс. тонн в год [12].

Наиболее существенное влияние на свойства гипсового вяжущего оказывают, помимо содержания основного вещества, такие свойства, как параметры элементарной ячейки кристаллической решетки [13], морфология кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и его физические свойства, в частности, плотность гипсового камня. Эти характеристики, как правило, отличаются не только в сырье различных месторождений, но и в определенной мере даже в пределах участков одного месторождения. Именно это является основной причиной трудностей, связанных с управлением технологическим процессом производства строительного и высокопрочного гипсовых вяжущих. В связи с этим в последнее время предпринимаются попытки разработать научные подходы в оценке качества природного гипсового сырья, а также создания теоретической равновесной морфологии гипса [14].

Более однородным по химическому составу и физическим свойствам является полученный искусственным путем как целевой продукт синтетический дигидрат сульфата кальция. При получении синтетического гипса использовались различного рода исходные продукты, начиная с техногенных и заканчивая специально получаемыми синтетическими. Так, в патентах [15; 16] описываются способы получения  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  путем нейтрализации сточных вод, содержащих в значительном количестве ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Однако получаемый таким образом гипс из-за неизбежного присутствия в нем значительного количества примесей рекомендован лишь в качестве наполнителя при производстве изоляционных и огнестойких материалов, бумаги, красок, синтетических смол и др.

Как показал проведенный анализ литературных и патентных источников, свойства гипсового вяжущего в определенной степени зависят от размера и формы исходного  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Чем крупнее кристаллы

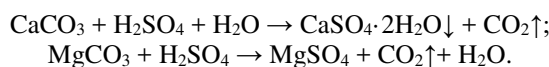
дигидрата сульфата кальция, чем ближе их форма приближается к кубической и отдаляется от игольчатой, тем крупнее кристаллы образующегося полугидрата сульфата кальция, меньше водопотребность и, соответственно, выше прочность вяжущего. Кроме того, осадок дигидрата сульфата кальция должен обладать хорошей фильтруемостью, а это свойство также зависит от формы и величины кристаллов продукта. Гипс, получаемый из природного сырья, может обладать непостоянством прочностных показателей, и связано это, в первую очередь, с кристаллохимическими особенностями гипсового камня, обусловленными различной морфологией кристаллов гипса и присутствием в их структуре различных примесей. Получение синтетического гипса может быть ориентировано на получение кристаллов заданного габитуса, а, следовательно, высоких прочностных свойств гипсового вяжущего, получаемого на его основе.

При производстве гипса, как и при любом другом производстве, важным является природоохранительный аспект. Поиск и внедрение в производство материалов на основе отходов производств определяет актуальность и необходимость проведения исследований, результаты которых позволят научно обосновать эффективность их использования. Например, такими отходами являются отходы водоподготовки [17–19], которые практически не используются повторно, однако представляют собой перспективные материалы для вторичного использования, а также отходы гальванических производств [20]. При производстве гипса таким сырьевым компонентом на основе отходов производств может быть рассмотрена, например, отработанная разбавленная серная кислота, которая образуется на ряде предприятий химического комплекса. Данная кислота с целью утилизации подвергается дополнительному разбавлению, затем нейтрализации и зачастую сбрасывается в реки, так как процесс регенерации весьма затратный и восстановленная серная кислота намного дороже свежей концентрированной. Также возможно вовлечение в технологический процесс еще одного отхода, такого как отсев мелкой фракции известняка, который образуется на сахарных, металлургических заводах и заводах по производству извести в шахтных печах. Он накапливается в отвалах, занимающих большую территорию полезных земель. Помимо использования отходов при производстве гипса необходимо, чтобы процесс характеризовался максимально комплексным использованием сырья в целях снижения воздействия на окружающую среду.

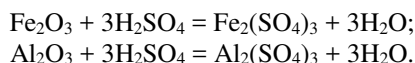
**Методология исследований.** Для проведения синтеза синтетического гипса были выбраны в качестве сырьевых материалов: отработанная разбавленная серная кислота, получаемая при производстве жаростойких волокон, вода и мел. Отработанная разбавленная серная кислота представляет собой маслообразную жидкость желтоватого оттенка, плотностью 1,41–1,43 г/см<sup>3</sup> при 25 °С и концентрацией 53–55%. В своем составе содержит органические примеси, в том числе терефталевую кислоту (до 0,014 мас.%). Кроме того, в ней присутствует гидрозинсульфат – до 2,5 г/л и железо в количестве 55–58 мг/л. Химический состав мела, мас. %: CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> в пересчете на CaCO<sub>3</sub> – 95,57; CaCO<sub>3</sub> – 94,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,21; н.о. – 1,98; H<sub>2</sub>O – 0,48; Вода питьевая: содержание железа – 0,3 мг/л; окисляемость перманганатная – не более 5 мг O<sub>2</sub>/л; pH – 6,0–9,0.

Осаждение дигидрата сульфата кальция проводилось путем смешивания серной кислоты и меловой суспензии в реакторе при постоянном перемешивании со скоростью вращения мешалки 90–150 об/мин и постоянном подогреве до 40–60 °С. Движущей силой кристаллизации являлось пересыщение в реакционной системе. Полнота реакции осаждения контролировалась по окончанию газовой выделению и изменению водородного показателя реакционной смеси.

При разложении мела серной кислотой протекают следующие химические реакции:



В связи с тем, что в меле содержатся глинистые минералы (каолиниты), которые в общем виде можно представить формулой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), при разложении мела серной кислотой также протекают следующие реакции (SiO<sub>2</sub> – нерастворимая примесь):



Затем готовится раствор серной кислоты заданной концентрации (53–55 мас.%). Серная кислота со скоростью 0,55–0,85 л/ч подается в реактор к меловой суспензии, которая постоянно перемешивается. Температура внутри реактора поддерживается в интервале 40–60 °С. Окончание реакции взаимодействия фиксируется по завершению выделения углекислоты и достижения нейтрального значения pH. В полученную суспензию дигидрата сульфата кальция вводится добавка, выполняющая роль агломерирующего вещества. Суспензия при постоянном перемешивании выдерживается в течение 2,5–4 часов с целью укрупнения частиц дигидрата сульфата кальция. По прошествии указанного времени суспензия отправляется на фильтрацию, где осуществляется отделение осадка дигидрата сульфата кальция от маточного раствора. Полученный кек дигидрата сульфата кальция подвергается сушке, а маточный раствор отправляется на стадию приготовления

меловой суспензии. Полученный дигидрат сульфата кальция может использоваться в технологиях переработки на гипсовые вяжущие, производстве композиционных материалов строительного и технического назначения, а также медицине, либо в технологиях, где необходим сам дигидрат сульфата кальция.

Морфологию и элементный состав образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi Field Emission Scanning Electron Microscope SU-70 (Япония), оснащенного X-Max Silicon Drift Detector (SDD) (Oxford Instruments, Англия) для элементного анализа. Фазовый состав полученных образцов определяли на приборе Panalytical X'PERT PRO diffractometer (Голландия). Для анализа результатов использовали библиотеку PDF2 database. Обработка проводилась в программе HighScore Plus. Средний размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шерера:

$$d = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta,$$

где  $K = 1$ ,  
 $\lambda = 0.155418$  нм (CuK $\alpha$  line),  
 $\beta$  – ширина пика на полувысоте,  
 $\theta$  – угол дифракции.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Скорость нагрева 10 °С в минуту до температуры 950 °С.

**Результаты и обсуждение.** Из полученных данных элементного анализа следует, что соотношение по атомной массе между Са и S составляет  $11,40 \pm 0,58 : 11,92 \pm 0,73$ . С учетом стандартного отклонения полученных результатов соотношение составляет 1:1, это также подтверждает, что полученный материал из отработанной серной кислоты и карбоната кальция является  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Управлением кристаллизацией дигидрата сульфата кальция занимались многие исследователи, которые изучали факторы, оказывающие существенное влияние на осаждение дигидрата сульфата кальция, в том числе температуры, перенасыщения, влияние органических и неорганических добавок [21; 22]. Несмотря на значительные исследования образования сульфата кальция в водной среде осталось множество неопределенностей, в том числе факторов, которые позволяют получать частицы двуводного гипса заданной формы и размера, а также сростки кристаллов – частицы.

Как указывалось, ранее, между размером, формой кристаллов и прочностными показателями вяжущего на его основе существует взаимосвязь. Это объясняется тем, что при таком режиме формируется большее количество крупных призматической формы кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1) по сравнению с другими условиями синтеза, дающими преимущественно кристаллы игольчатой формы большой длины и малой ширины [23]. Оптимальные параметры синтеза синтетического гипса из отработанной серной кислоты и карбоната кальция позволяют получить именно кристаллы призматической формы, а не игольчатой, что видно на рисунке 1. Кристаллы данной формы позволяют также облегчить стадию фильтрации (центрифугирования), так как кристаллам игольчатой формы легче, чем кристаллам призматической формы, проскочить сквозь отверстие в сетке центрифуги и тем самым снизить выход полезного продукта ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

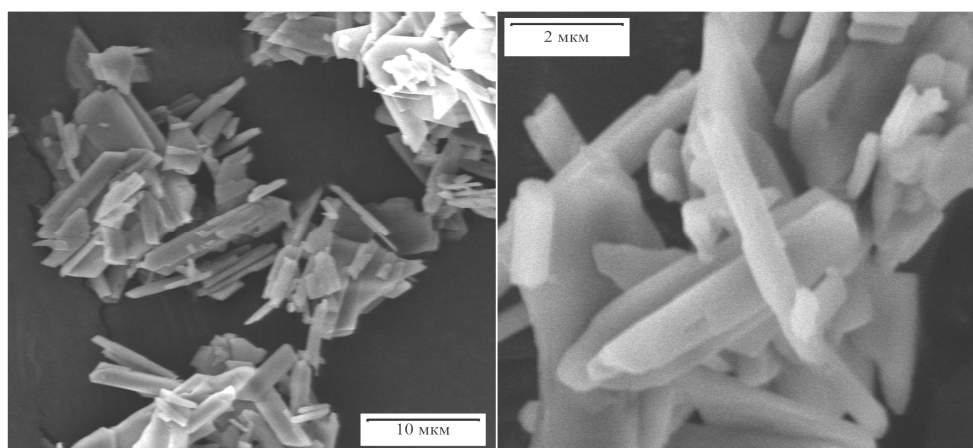


Рисунок 1. – Микрофотографии синтезированных кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Авторами [24] методом управляемого синтеза были получены кристаллы дигидрата сульфата кальция, но кристаллы получались отдельными, в нашем исследовании была получена отличительная особенность – кристаллы дигидрата сульфата кальция получаются в виде сростков (частиц), что укрупняет полу-

чаемые частицы и позволяет существенно облегчить стадию центрифугирования, увеличив при этом прочностные показатели получаемого вяжущего на его основе.

Примеси, содержащиеся в меле (глинистые минералы, кварц), присутствуют в составе непромытого кека – осадка двухводного гипса. После проведения промывок осажденного дигидрата сульфата кальция примесных компонентов не наблюдалось (рисунок 2).

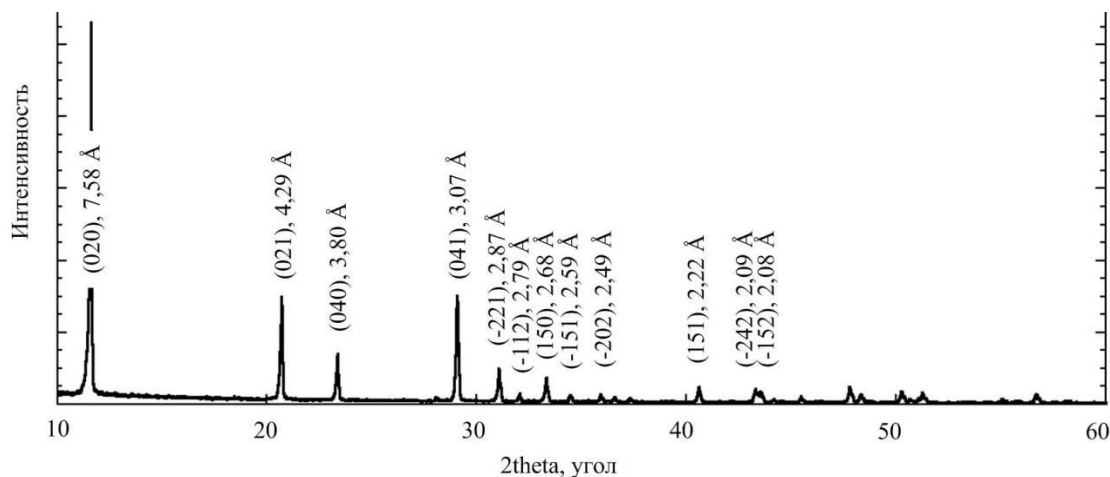


Рисунок 2. – Рентгенограмма синтетического гипса

Эффективное удаление примесей из осадка свидетельствует о том, что они не являются сокристаллизованными в структуре  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а сорбированными на поверхности кристаллов.

На рисунке 3 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии синтезированного образца.

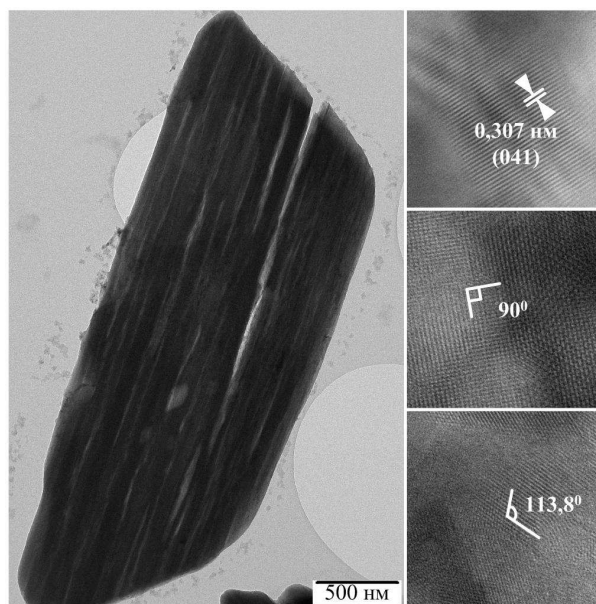
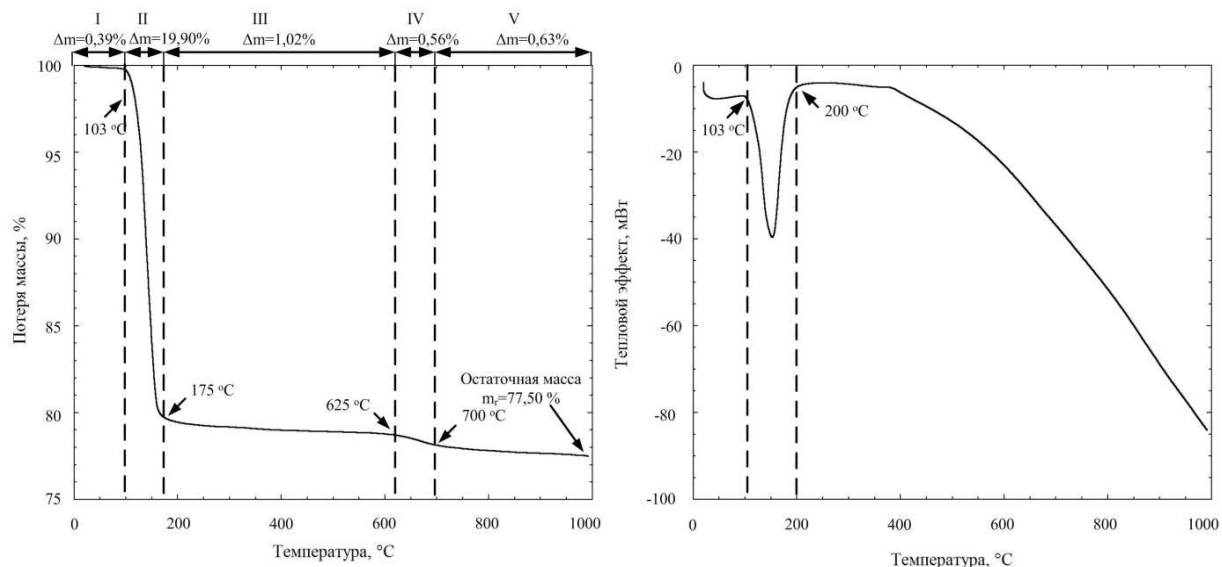


Рисунок 3. – ПЭМ образца синтетического гипса

Указанное на рисунке 3 межплоскостное расстояние  $3,07 \text{ \AA}$  соответствует пику  $29,1 \text{ } 2\theta$  (см. рисунок 2). Бета угол  $113,8^\circ$  несколько отличается от стандартного значения  $118,43^\circ$  и близко к другому значению пространственной группы  $C2/c$  со значениями:  $a \sim 6,27$ ,  $b \sim 15,20$ ,  $c \sim 5,67 \text{ \AA}$ , бета  $\sim 114^\circ$ .

На I интервале с  $0^\circ \text{ C}$  до  $103^\circ \text{ C}$  происходит удаление остаточной физической влаги, что связано с изменением массы на  $0,39\%$ . На II интервале в области  $103\text{--}175^\circ \text{ C}$  регистрируется эндотермический эффект, связанный с удалением кристаллизационной воды. При  $103^\circ \text{ C}$  начинается отделение  $1,5$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с получением  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , после чего начинают отделяться оставшиеся  $0,5$  молекулы кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$  с дальнейшим получением  $\text{CaSO}_4$ . Процесс дегидратации завершается при достижении температуры в  $175^\circ \text{ C}$ , при котором теряется  $19,90\%$  массы образца. Следует отметить, что температура ука-

занных эндоэффектов на 15–20 °С ниже, чем у природного гипса. Это можно объяснить большей дисперсностью синтетического гипса, а также присутствием в нем минеральных примесей, влияющих на топохимический механизм дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . На III интервале в области 175–625 °С завершается процесс отщепления оставшейся кристаллизационной воды и получается растворимый ангидрит. Это связано с потерей массы в количестве 1,02%. На IV интервале регистрируется размытый относительно неглубокий эндотермический эффект при 625–700 °С соответствует началу разложения остатков карбонатсодержащих соединений, т.е. примесей карбоната магния, который является реликтовым компонентом мела что соответствует потере массы в 0,56%. На V интервале завершается процесс разложения реликтовых карбонатов Ca и Mg, что соответствует потере массы в 0,63%. По полученным данным изменению массы от температуры также можно сделать вывод о том, что полученный материал является  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Рисунок 4. – Зависимость изменения массы синтетического гипса, полученного сернокислотным разложением мела от температуры**

Проведенный поиск литературных источников показал, что целенаправленным получением синтетического дигидрата сульфата кальция в промышленных масштабах никто не занимался, так как существуют огромные запасы природного гипсового камня. Однако есть ряд государств, у которых нет своих месторождений, но существуют месторождения карбонатов кальция и химические производства, где выпускается или используется серная кислота. Данные исследования доказали возможность целенаправленного получения дигидрата сульфата кальция из карбонатного сырья и серной кислоты, но еще более важным является то, что мы доказали возможность использования отходов производства в данном синтезе, а именно в использовании отработанной серной кислоты производства химических волокон и отсева мелкой фракции известняка, которая образуется на сахарных и металлургических заводах при выпуске извести в шахтных печах.

**Заключение.** Анализ параметров процесса синтеза дигидрата сульфата кальция из местного карбонатного сырья (мела) и отработанной серной кислоты дают основание утверждать, что такой процесс является осуществимым для получения целевого продукта заданного качества.

При описанном режиме формируется большее количество крупных кристаллов пластинчатой формы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что облегчает стадию фильтрации и увеличивает прочностные показатели гипсовых вяжущих на основе синтетического гипса. Разработанный цикл получения синтетического дигидрата сульфата кальция является замкнутым по воде, т.е. вся выделенная вода в процессе центрифугирования используется для приготовления меловой суспензии на первом этапе производства. Структурно-управляемый синтез дигидрата сульфата кальция позволил получать его частицы размером 200–500 мкм, что значительно облегчает процесс отделения получаемого гипса от маточного раствора и позволяет методом центрифугирования отделять не менее 95 мас.% образующихся кристаллов. Оставшаяся часть в маточном растворе является затравочной для следующего цикла синтеза. Примеси, внесенные вместе с сырьем, эффективно удаляются из получаемого осадка с помощью промывки, что свидетельствует о том, что они не являются сокристаллизованными в структуре  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а сорбируются на поверхности.

Получаемый синтетический гипс по оптимальным параметрам имеет в своем составе не менее 95 мас.% дигидрата сульфата кальция, что соответствует природному гипсовому камню I сорта [25].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский [и др.]. // *Вода magazine*. – 2017. – № 6(118). – С. 12–15.
2. Горелая, О.Н. Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2020. – № 10, – С. 48–54.
3. Romanovski, V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment / V. Romanovski // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – V. 27. – P. 31706–31714.
4. Romanovski, V. Agricultural Waste Based-Nanomaterials: Green Technology for Water Purifications / V. Romanovski // *Aquananotechnology*; Edit.: K. Abd-El salam Muhammad Zahid. – Elsevier, 2020. – 1. Ed.: Applications of Nanomaterials for Water Purification. – 622 p.
5. Романовский, В.И. Железо-цинк-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко // *Водоочистка*. – 2019. – № 4(178). – С. 71–77.
6. Романовский, В.И. Железо-молибден-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко // *Водоочистка*. – 2019. – № 6(180). – С. 73–78.
7. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский [и др.] // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. – 2019. – № 4. – С. 18–22.
8. Горелая, О.Н. Магнитный сорбент из отходов водоподготовки для очистки нефтесодержащих сточных вод / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // *Вестник БрГТУ. Сер. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология*. – 2020. – № 2. – С. 61–64.
9. Грузинова, В.Л. Сорбционные свойства и эксплуатационные характеристики угольных волокнистых материалов / В.Л. Грузинова, В.И. Романовский // *Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. Ф. Строительство. Прикладные науки*. – 2015. – № 16. – С. 141–145.
10. Phosphogypsum: potential uses and problems—a review / E. Saadaoui [et al.] // *International Journal of Environmental Studies*. – 2017. – T. 74. – № 4. – С. 558–567.
11. Rajkovic, M.B. Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning walls—elements of a prefabricated house / M.B. Rajkovic, D.V. Toskovic // *APTEFF*. – 2002. – T. 33. – С. 1–174.
12. Roskill analyses of worldwide gypsum and anhydrites supply and demand / *Zement – Kalk – Gips Int*. – 2010. – Vol. 63, № 1. – P. 19–20.
13. Production of calcium crystalline sulfate dihydrate by hydration of heat treated waste gypsum boards in citric acid solution / K. Yoshiyuki [et al.] // *Sekko, sekkai, semento, chikyu kankyo no kagaku = J. Soc. Inorg. Mater., Jap.* – 2012. – Vol. 19, № 360. – P. 311–316.
14. Massaro, F.R. Theoretical equilibrium morphology of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A syncretic strategy to calculate the morphology of crystals / F.R. Massaro, M. Rubbo, D. Aquilano // *Crystal Growth & Design*. – 2010. – T. 10. – № 7. – С. 2870–2878.
15. A method of producing fibrous gypsum: Pat. 53-33319 Japan, MKI G 11B 1/11, H 01 F 5/70. / Kudo Nosekiho; Japan. – № 55 – 12387; declare 05.11.73; publ. 04.23.77.
16. A method for producing fibrous gypsum: Pat. EP0126050 A1WO, C 01 F 11/46 / B. Aktiebolag; Nils Eric Ferdinand, Lars – Erik – Herbert (Sweden). – № 19840850139; declare 05.02.84; publ. 11.24.84. – 7 p.
17. Романовский, В.И. Термохимическая и механохимическая переработка отходов сетчатых полимеров : дис. ... канд. тех. наук : 25.00.36; 05.17.06 / В.И. Романовский ; Белор. гос. технол. ун-т. – Минск, 2008. – 178 л.
18. Романовский, В.И. Термохимическая и механохимическая переработка отработанных синтетических ионитов с получением ценных химических веществ и сорбционных материалов / В.И. Романовский // *Перспективы науки*. – 2011. – № 4. – С. 132–138.
19. Романовский, В.И. Получение керамических материалов строительного назначения с использованием отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский, Е.В. Крышилович, П.А. Клебеко // *Вода magazine*. – 2018. – № 2. – С. 126.
20. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / Марцуль В.Н. [и др.]. // *Труды БГТУ*. – Минск : БГТУ, 2012. – № 3(150). – С. 70–75.
21. Ahmi, F. Kinetics and morphology of formed gypsum / F. Ahmi, A. Gadri // *Desalination*. – 2004. – T. 166. – С. 427–434.
22. Hamdona, S.K. Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions / S.K. Hamdona, U.A. Al Hadad // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – T. 299. – № 1. – С. 146–151.
23. Influence of temperature and solution composition on the formation of calcium sulfates / K. Luo [et al.]. // *Particuoology*. – 2010. – T. 8. – № 3. – С. 240–244.

24. Role of agitation and temperature on calcium sulfate crystallization in water injection process / M. Kamalipour [et al.]. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – Т. 151. – С. 362–372.
25. Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия : ГОСТ 4013-82. – Взамен ГОСТ 4013-74 ; введ. 01.07.83. – М. : СТАНДАРТИНФОРМ, 2008. – 16 с.

Поступила 09.12.2020

#### SYNTHESIS OF CALCIUM SULFATE DIHYDRATE FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS

**M. KOMAROV, N. KOROB, V. ROMANOVSKI**

*All types of gypsum binders (construction, high-strength and anhydrite) are obtained mainly from the following gypsum-containing materials – natural gypsum, man-made products (sulfogypsum, phosphogypsum, borogypsum, titanium gypsum, citrogypsum, etc.). As an analogue of these materials, synthetic gypsum was proposed, obtained as a target product from spent dilute sulfuric acid and calcium carbonate. The sizes of crystals of calcium sulfate dihydrate at optimal sizes of technological parameters and holding time up to 4.5 hours increased from 18 to 28  $\mu\text{m}$  and at the same time joined into agglomerates with sizes, to a greater extent, lying in the range from 200 to 600  $\mu\text{m}$ , as well as acquired a prismatic shape instead of a needle, which simplified and accelerated the industrial filtration process. Our research shows that a promising analogue for countries that have problems with gypsum-containing raw materials is synthetic gypsum, obtained by interacting with a suspension of calcium carbonate and sulfuric acid, including waste.*

**Keywords:** spent sulfuric acid; chalk; calcium sulfate dihydrate.