

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА



УДК 691.33

УТИЛИЗАЦИЯ ФОСФОГИПСА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

*Д.Д. Бабаев, К.С. Петропавловский, В.А. Данякин,
В.Б. Петропавловская, Т.Б. Новиченкова*

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Бабаев Д.Д., Петропавловский К.С., Данякин В.А.,
Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., 2023

Аннотация. В статье рассмотрена возможность использования промышленного отхода химической промышленности – фосфогипса – в составе сырьевых смесей с комплексом модифицирующих добавок, вводимых с целью повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик композиционного вяжущего на основе фосфогипса. Установлено, что введение минеральных добавок отражается на свойствах фосфогипсового камня – прочности и средней плотности. Прочность затвердевшего камня возрастает в случае применения рационально подобранного состава сырьевой смеси с пластифицирующей добавкой, способствующей снижению водопотребности композиционного вяжущего и росту его прочности.

Ключевые слова: фосфогипс, гипсовое вяжущее, модифицирующая добавка, гиперпластификатор, прочность, водопотребность.

DOI: 10.46573/2658-7459-2023-1-5-13

Фосфогипс (ФСГ) – побочный продукт промышленного производства фосфорной кислоты, состоящей в основном из дигидрата сульфата кальция; этот гипс содержит фосфор, фтор, органические вещества и другие примеси [1]. Получение ФСГ создает глобальную экологическую проблему [2]. В Китае имеются значительные запасы ФСГ, и производство этого продукта увеличивается с каждым годом. В 2020 г. было произведено приблизительно 76 млн т ФСГ, но утилизировано только около 40 % [3]. Производство строительного гипса из ФСГ выступает одним из основных способов потребления производства фосфорной кислоты [4, 5]. Характеристики ФСГ значительно хуже природного строительного гипса, так как состав ФСГ более сложный [6]. Кроме того, морфология частиц, гранулометрический состав и кристалломорфология ФСГ отличаются от природного строительного гипса [7, 8].

В настоящее время для получения строительного гипса из ФСГ необходимы определенные методы предварительной обработки, такие как химические методы, в том числе нейтрализация [9], методы промывки водой [10], методы флотации [11], ситовые методы [12] и методы термической обработки [13, 14]. В качестве традиционного метода

предварительной обработки порошка при его использовании в цементной промышленности широко применяется измельчение в шаровой мельнице при приготовлении или модификации цемента [15–17]. Однако химическое измельчение в шаровой мельнице является вторичным методом, при котором для ФСГ или строительного гипса используются химические и «водные» методы, например промывка. Li [18] изучал влияние времени измельчения в шаровой мельнице на удельную площадь, распределение частиц по размерам, потребление воды, прочность образцов. Результаты показали, что наилучшие характеристики строительного гипса были получены, когда время измельчения в шаровой мельнице составило 3 мин. Если время измельчения увеличить, то характеристики строительного гипса не будут улучшены. Xiong [19] получил строительный гипс обжигом и старением молотого ФСГ. Результаты эксперимента продемонстрировали, что строительный гипс имел наилучшие характеристики, когда время измельчения в шаровой мельнице было равно 20 мин, а размер частиц составлял 25,5 мкм, но и в этом случае длительное время измельчения в шаровой мельнице отрицательно сказывалось на характеристиках строительного гипса. Предыдущие исследования были сосредоточены на изучении изменения водопотребности строительного гипса после его измельчения. В других экспериментах анализировались характеристики фосфогипсового строительного гипса после помола с использованием физико-механических показателей затвердевшего камня [20, 21]. В центре работ [21, 22] было влияние времени измельчения на дисперсность строительного гипса, постоянство физико-механических свойств в отношении водопотребности и достижения нормальной консистенции и влияния фиксированного расхода воды. Установлено воздействие помола в шаровой мельнице на физико-механические свойства изученного строительного гипса. Результаты получены с учетом требований стандарта GB/T 9775-2008. В работе [23] установлено, что HPO_4^{2-} ускоряет раннюю гидратацию полугидрата фосфогипса, сокращает время схватывания камня и улучшает механические свойства затвердевшей структуры. Отрицательные эффекты вызывает растворимый P_2O_5 , присутствующий в форме HPO_4^{2-} .

Данная работа посвящена исследованию возможности получения модифицированного вяжущего с улучшенными эксплуатационными и физико-механическими характеристиками (повышенной прочностью и оптимальной плотностью) на основе фосфогипсовых отходов и комплекса модифицирующих добавок. Целью работы являлось установление взаимосвязи между характеристиками сырьевых компонентов и физико-механическими свойствами твердеющего модифицированного фосфогипсового камня, а также выявление механизма влияния микроармирующих и пластифицирующих добавок. В качестве основного компонента композиционного вяжущего был взят фосфогипсовый порошок (полугидрат сульфата кальция) с Воскресенского завода минеральных удобрений (рис. 1).

В качестве структурообразующей добавки применялось гипсовое вяжущее марки Г-16 Самарского гипсового комбината со следующими характеристиками:

- остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм не более 1 %;
- сроки схватывания: начало 4,5 мин; конец схватывания 20 мин;
- предел прочности при сжатии 6 МПа, при изгибе 7 МПа.



Рис. 1. Фосфогипс

В качестве минеральных добавок в исследуемых композициях использовались синтетический этtringит, известь гашеная. Пластифицирующей добавкой являлся гиперпластификатор РС1021 (рис. 2), произведенный в Китае.



Рис. 2. Гиперпластификатор РС1021

Исследуемые составы композиционного гипсового вяжущего оценивались по результатам испытаний образцов-балочек с размерами 40x40x160 мм (рис. 3), изготовленных литьевым способом. Твердение образцов осуществлялось в воздушно-сухих условиях при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 7 сут. Испытания физико-механических свойств – пределов прочности при сжатии и изгибе – проводились согласно

требованиям ГОСТ 23789-2018. Содержание компонентов составов 1 и 2 представлено в таблице.



Рис. 3. Образцы-балочки на основе фосфогипсовых смесей

Состав фосфогипсовых смесей

Номер состава	Содержание компонентов				
	Г-16	Фосфогипс	Синтетический этtringит	Известь	РС1021
1	+	+	+	+	+
2	+	+	–	–	+

По результатам проведенных испытаний были получены следующие физико-механические характеристики фосфогипсового камня: предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе, средняя плотность (рис. 4, 5).

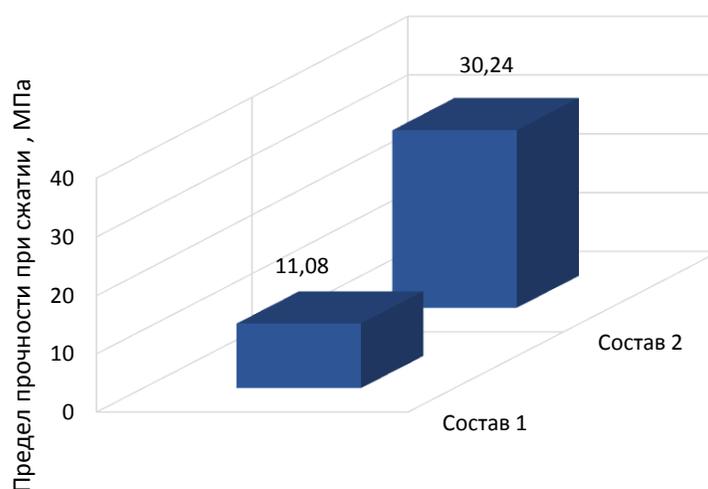


Рис. 4. Сравнительные данные по прочности при сжатии фосфогипсового камня

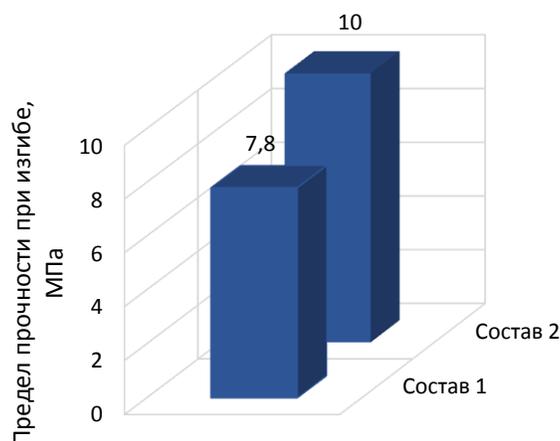


Рис. 5. Сравнительные данные по прочности при изгибе фосфогипсового камня

Сравнительный анализ данных показал, что наилучшими прочностными характеристиками обладает состав 2 (предел прочности на сжатие 30,24 МПа, при изгибе 10 МПа), в то время как у состава 1 предел прочности на сжатие 11,08 МПа, что в 2,72 раза меньше, чем у состава 1, а при изгибе 7,8 МПа, что в 1,28 меньше, чем у состава 1. Снижение прочности при сжатии и изгибе для состава 1 обусловлено, по-видимому, негативным комплексным воздействием многокомпонентного модифицирующего комплекса из добавок. Положительное воздействие извести на структуру твердеющего фосфогипса, известное из литературных источников, вероятно, нивелировалось присутствием синтетического этtringита.

Исследования средней плотности фосфогипсового камня продемонстрировали, что наименьшие в этой серии показатели средней плотности имеют образцы состава 1 ($1\,576,6\text{ кг/м}^3$), тогда как у состава 2 средняя плотность составляет $1\,879,11\text{ кг/м}^3$. Полученные данные по средней плотности фосфогипсового камня соотносятся с данными по прочности и не противоречат известным закономерностям.

Расчетные значения удельной прочности фосфогипсового камня показали, что для состава 1 значение этой прочности равно 7,08 МПа, а для второго состава – 16,09 МПа, что в 2,3 раза превысило этот показатель для состава 1.

Таким образом, благодаря проведенным исследованиям было установлено, что совместное введение добавок извести и синтетического этtringита отрицательно сказывается на свойствах фосфогипсового камня. Возможно, это обусловлено негативным результатом взаимодействия извести и высокоосновных гидросульфалоюминатов кальция в твердеющей композиции на основе дигидрата, что приводит к некоторой деструкции гипсового камня. Пластифицирующая добавка способствовала снижению водопотребности сырьевых смесей. Однако выявление оптимального процентного содержания пластификатора и воздействие этtringита требует дальнейшего изучения. Установление закономерностей изменения физико-механических и структурных характеристик фосфогипсового камня при введении минеральных модификаторов необходимо сочетать с использованием данных физико-химического анализа.

Полученные составы с разным содержанием модифицирующих добавок могут быть использованы при создании целого ряда листовых строительных материалов и конструкций, например аквапанели. Утилизация фосфогипсовых отходов в качестве замены основной части гипсового вяжущего в производстве строительной продукции повышает ее экономическую эффективность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q., Cui Y., Xue J.F. Study on the improvement of the waterproof and mechanical properties of hemihydrate phosphogypsum based foam insulation materials // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 230. Pp. 1–12.
2. Yelizaveta C., Elena Y., Viktoriia C., Hyne R. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11. Pp. 1575.
3. Cui Y., Wang Q., Xue J.F. Novel foam insulation material produced by calcined phosphogypsum and H₂O₂ // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2020. Vol. 32. No. 12.
4. Yang L., Zhang Y., Yan Y. Utilization of original Phosphogypsum as raw material for the preparation of selfleveling mortar // *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 127. Pp. 204–213.
5. Yang L., Cao J., Li C. Enhancing the hydration reactivity of hemi-hydrate Phosphogypsum through a morphologycontrolled preparation technology // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2016. Vol. 24. No. 9. Pp. 1298–1305.
6. Huang Y., Qian J., Kang X. et al. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: influence of P₂O₅ and F on the clinker formation and cement performances // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 203. Pp. 432–442.
7. Singh M. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster // *Construction and Building Materials*. 2005. Vol. 19. No. 6. Pp. 480–486.
8. He S.Y., Shi Y., Li Q.Y. Effect of particle gradation on properties of phosphogypsum-based cement paste backfill. *Proceedings of the 2nd International Conference on Sustainable Energy and Environment Protection*. Mongolia, China, November 2017.
9. Liu L.Z., Chen D.Y., Liu Y.H. Study on the pretreatment technology and preparing construction gypsum of phosphogypsum // *Non-Met Allc Mines*. 2014. Vol. 3. Pp. 30–32.
10. Wang J., Dong F., Wang Z. A novel method for purification of phosphogypsum // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2020. Vol. 56. No. 5. Pp. 975–983.
11. Al-Hwaiti M.S. Assessment of the radiological impacts of treated phosphogypsum used as the main constituent of building materials in Jordan // *Environmental Earth Sciences*. 2015. Vol. 74. No. 54. Pp. 1–11.
12. Zhang L.C., Zhang A.L., Li K., Wang Q. Research on the pretreatment and mechanical performance of undisturbed phosphogypsum // *Case Studies in Construction Materials*. 2020. Vol. 13.
13. Xiong C.Y., Li S.Z., Niu Y.H. Preparation of building gypsum from phosphogypsum in sichuan and its properties // *Non-Met Allc Mines*. 2020. Vol. 43. No. 3. Pp. 33–36.
14. Qudoos A., Kakar E., Rehman A., Jeon I.K. Influence of milling techniques on the performance of wheat straw ash in cement composites // *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10.

15. Lemougna P.N., Yliniemi J., Nguyen H. Utilization of glass wool waste and mine tailings in high performance building ceramics // *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 31. Pp. 101383.
16. Ravaszov'a S., Dvořák K., Gazdič D. Impact of the grinding process on the granulometric properties of dicalcium silicate // *Solid State Phenomena*. 2019. Vol. 296. Pp. 57–63.
17. Peuker U.A. Synthesis of high performance geopolymers by wet milling of blast furnace slags // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 959. Pp. 177–182.
18. Li X., Wang Y., Wan H.W., Wang P.Q. Experimental study on the gypsum preparation by the phosphogypsum // *Journal of Wuhan University of Technology*. 2015. Vol. 37. No. 12. Pp. 40–46.
19. Xiong C.Y. Study on preparation and performance of building gypsum by phosphogypsum microwave method, southwest university of science and technology. China: Mianyang, 2020.
20. Yan N.R. Processes and effects of mechanochemistry (I) // *Journal of Building Materials*. 2000. Vol. 3. No. 1. Pp. 19–26.
21. Yan N.R. Processes and effects of mechanochemistry (II) // *Journal of Building Materials*. 2000. Vol. 3. No. 2. Pp. 93–97.
22. Петропавловская В.Б., Бурьянов А.Ф., Новиченкова Т.Б., Петропавловский К.С. Самоармированные гипсовые композиты. М.: Де Нова, 2015. 163 с.
23. Zhang J., Wang X., Jin B., Liu C., Zhang X., Li Z. Effect of soluble P₂O₅ form on the hydration and hardening of hemihydrate phosphogypsum // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2022. Vol. 2022.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БАБАЕВ Даниил Дмитриевич – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: dr.d1708@yandex.ru

ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ Кирилл Сергеевич – кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kspetropavlovsky@gmail.com

ДАНЯКИН Вадим Александрович – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ Виктория Борисовна – доктор технических наук, профессор кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: victoriapetrov@gmail.com

НОВИЧЕНКОВА Татьяна Борисовна – кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tanovi.69@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Бабаев Д.Д., Петропавловский К.С., Данякин В.А., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б. Утилизация фосфогипса в производстве строительных изделий // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2023. № 1 (17). С. 5–13.

**UTILIZATION OF PHOSPHOGYPSUM IN THE MANUFACTURE
OF BUILDING PRODUCTS**

**D.D. Babaev, K.S. Petropavlovskii, V.A. Danyakin, V.B. Petropavlovskaya,
T.B. Novichenkova**
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. In the article we considered the possibility of using industrial waste from the chemical industry – phosphogypsum – as part of raw mixtures with a complex of modifying additives. These additives were introduced in order to improve the physical, mechanical and operational characteristics of the composite binder based on phosphogypsum. It has been established that the introduction of mineral additives affects the properties of phosphogypsum stone – strength and average density. The strength of the hardened stone increases if a rationally selected composition of the raw material mixture with a plasticizing additive is used. It helps to reduce the water demand of the composite binder and increase its strength.

Keywords: phosphogypsum, gypsum binder, modifier, hyperplasticizer, strength. water demand.

REFERENCES

1. Wang Q., Cui Y., Xue J.F. Study on the improvement of the waterproof and mechanical properties of hemihydrate phosphogypsum based foam insulation materials. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 230, pp. 1–12.
2. Yelizaveta C., Elena Y., Viktoriia C., Hyne R. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects. *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11, pp. 1575.
3. Cui Y., Wang Q., Xue J.F. Novel foam insulation material produced by calcined phosphogypsum and H₂O₂. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2020. Vol. 32. No. 12.
4. Yang L., Zhang Y., Yan Y. Utilization of original Phosphogypsum as raw material for the preparation of selfleveling mortar. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 127, pp. 204–213.
5. Yang L., Cao J., Li C. Enhancing the hydration reactivity of hemi-hydrate Phosphogypsum through a morphologycontrolled preparation technology. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2016. Vol. 24. No. 9, pp. 1298–1305.
6. Huang Y., Qian J., Kang X. et al. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: influence of P₂O₅ and F on the clinker formation and cement performances. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 203, pp. 432–442.
7. Singh M. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster. *Construction and Building Materials*. 2005. Vol. 19. No. 6, pp. 480–486.
8. He S.Y., Shi Y., Li Q.Y. Effect of particle gradation on properties of phosphogypsum-based cement paste backfill. *Proceedings of the 2nd International Conference on Sustainable Energy and Environment Protection*. Mongolia, China, November 2017.
9. Liu L.Z., Chen D.Y., Liu Y.H. Study on the pretreatment technology and preparing construction gypsum of phosphogypsum. *Non-Met Alluvial Mines*. 2014. Vol. 3, pp. 30–32.
10. Wang J., Dong F., Wang Z. A novel method for purification of phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2020. Vol. 56. No. 5, pp. 975–983.
11. Al-Hwaiti M.S. Assessment of the radiological impacts of treated phosphogypsum used as the main constituent of building materials in Jordan. *Environmental Earth Sciences*. 2015. Vol. 74. No. 54, pp. 1–11.

12. Zhang L.C., Zhang A.L., Li K., Wang Q. Research on the pretreatment and mechanical performance of undisturbed phosphogypsum. *Case Studies in Construction Materials*. 2020. Vol. 13.
13. Xiong C.Y., Lv S.Z., Niu Y.H. Preparation of building gypsum from phosphogypsum in sichuan and its properties. *Non-Met Allie Mines*. 2020. Vol. 43. No. 3, pp. 33–36.
14. Qudoos A., Kakar E., Rehman A., Jeon I.K. Influence of milling techniques on the performance of wheat straw ash in cement composites. *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10.
15. Lemougna P.N., Yliniemi J., Nguyen H. Utilization of glass wool waste and mine tailings in high performance building ceramics. *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 31, pp. 101383.
16. Ravaszov'a S., Dvo'r'ak K., Gazdi'c D. Impact of the grinding process on the granulometric properties of dicalcium silicate. *Solid State Phenomena*. 2019. Vol. 296, pp. 57–63.
17. Peuker U.A. Synthesis of high performance geopolymers by wet milling of blast furnace slags. *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 959, pp. 177–182.
18. Li X., Wang Y., Wan H.W., Wang P.Q. Experimental study on the gypsum preparation by the phosphogypsum. *Journal of Wuhan University of Technology*. 2015. Vol. 37. No. 12, pp. 40–46.
19. Xiong C.Y. Study on preparation and performance of building gypsum by phosphogypsum microwave method. China: Mianyang, 2020.
20. Yan N.R. Processes and effects of mechanochemistry (I). *Journal of Building Materials*. 2000. Vol. 3. No. 1, pp. 19–26.
21. Yan N.R. Processes and effects of mechanochemistry (II). *Journal of Building Materials*. 2000. Vol. 3. No. 2, pp. 93–97.
22. Petropavlovskaya V.B., Buryanov A.F., Novichenkova T.B., Petropavlovskii K.S. Samoarmirovannye gipsovye kompozity [Self-reinforced gypsum composites]. M.: De Nova, 2015. 163 p.
23. Zhang J., Wang X., Jin B., Liu C., Zhang X., Li Z. Effect of soluble P₂O₅ form on the hydration and hardening of hemihydrate phosphogypsum. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2022. Vol. 2022.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

BABAEV Daniil Dmitrievich – master's student, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: dr.d1708@yandex.ru

PETROPAVLOVSKII Kirill Sergeevich – candidate of technical sciences, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: kspetropavlovsky@gmail.com

DANYAKIN Vadim Aleksandrovich – graduate student, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

PETROPAVLOVSKAYA Viktoriya Borisovna – doctor of technical sciences, professor of the department of building materials and structures, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: victoriapetrop@gmail.com

NOVICHENKOVA Tatiana Borisovna – candidate of technical sciences, associate professor of the department of production of building products and structures, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: tanovi.69@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Babaev D.D., Petropavlovskii K.S., Danyakin V.A., Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B. Utilization of phosphogypsum in the manufacture of building products // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2023. No. 1 (17), pp. 5–13.