

Разработка вяжущего вещества на основе фосфогипса, твердеющего по смешанному типу

Тамара Алексеевна Бахтина, Николай Владимирович Любомирский,
Александр Сергеевич Бахтин, Герман Русланович Биленко,
Иван Анатольевич Тюнюков

Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского (КФУ им. В.И. Вернадского);
г. Симферополь, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Создание безотходных технологий производства малоэнергоемких строительных материалов и изделий с вовлечением в повторную переработку вторичных сырьевых ресурсов является одним из приоритетных направлений развития экономики большинства стран. В связи с этим актуальной является задача разработки конкурентоспособных вяжущих веществ на основе фосфогипса (ФГ) с добавлением гидратной извести путем проектирования рациональных составов фосфогипсо-известковых композиций, твердеющих по смешанному типу.

Материалы и методы. В качестве вторичного сульфатсодержащего сырья использовали отвальный ФГ предприятия ООО «Титановые инвестиции», г. Армянск. Гидратную известь для исследований получали путем гашения комовой извести, производимой в шахтных печах известкового цеха АО «Крымский содовый завод», г. Красноперекоск. Анализ минералогического состава ФГ и искусственного камня на его основе проводили с помощью синхронного TG-DTA/DSC термического анализа на анализаторе STA 8000 (Perkin Elmer). Дисперсный состав ФГ и гидратной извести устанавливали методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размеров частиц Partica LA-960 (Horiba). Определение механических характеристик опытных образцов выполняли на базе консоли управления MCC8 (Controls).

Результаты. Результаты разработки составов на основе фосфогипсо-известковых композиций показали, что после принудительной карбонизации данных составов в течение 180 мин в воздушно-газовой среде с 50 %-ной концентрацией CO_2 можно получить водостойкий каменный материал (K_0 0,78–0,8) с прочностью при сжатии 28–32 МПа, средней плотностью 1750–1780 кг/м³ и водопоглощением по массе и объему 11–15 и 19–26 % соответственно.

Выводы. Вероятно, дополнительная оптимизация условий получения образцов (давление прессования, водосодержание смеси, введение заполнителя), режима принудительного карбонатного твердения (время твердения, концентрация CO_2) позволит еще повысить исследуемые свойства получаемого каменного материала. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что на основе предлагаемого вяжущего возможно производство определенной номенклатуры мелкоштучных стеновых изделий с учетом проведения дополнительных научных исследований в этой области.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фосфогипс, гидратная известь, принудительная карбонизация, смешанное твердение, прочность, водостойкость

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Бахтина Т.А., Любомирский Н.В., Бахтин А.С., Биленко Г.Р., Тюнюков И.А. Разработка вяжущего вещества на основе фосфогипса, твердеющего по смешанному типу // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19. Вып. 8. С. 1301–1316. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.8.1301-1316

Автор, ответственный за переписку: Александр Сергеевич Бахтин, aleserba@mail.ru.

Development of binder based on phosphogypsum hardening by mixed type

Tamara A. Bakhtina, Nikolay V. Lyubomirskiy, Aleksandr S. Bakhtin,
Herman R. Bilenko, Ivan A. Tyunyukov
V.I. Vernadsky Crimean Federal University; Simferopol, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Creation of waste-free technologies for production of low-energy building materials and products involving recycling of secondary raw materials is one of the priority areas of economic development in most countries. In this regard, the urgent task is to develop competitive binders based on phosphogypsum with the addition of hydrated lime by designing rational compositions of phosphogypsum-lime compositions hardening by mixed type.

Materials and methods. Waste phosphogypsum from Titanium Investments LLC, Armyansk, was used as a secondary sulfate-containing raw material. Hydrated lime for research was obtained by slaking lump lime produced in shaft furnaces

of the lime workshop of Crimean Soda Plant JSC, Krasnoperekopsk. Analysis of the mineralogical composition of phosphogypsum and artificial stone based on it was carried out using synchronous TG-DTA/DSC thermal analysis on an STA 8000 analyzer (Perkin Elmer). The dispersed composition of phosphogypsum and hydrated lime was determined by laser diffraction using a Partica LA-960 laser particle size analyzer (Horiba). The determination of the mechanical characteristics of the prototypes was carried out on the basis of the MCC8 control console (Controls).

Results. The results of the development of compositions based on phosphogypsum-lime compositions showed that after forced carbonization of these compositions for 180 minutes in an air-gas environment with a 50 % CO₂ concentration, it is possible to obtain a water-resistant stone material (K_f 0.78–0.8) with strength at compression 28–32 MPa, average density 1,750–1,780 kg/m³ and water absorption by mass and volume of 11–15 and 19–26 %, respectively.

Conclusions. Probably, additional optimization of the conditions of obtaining samples (pressure, water content of the mixture, introduction of filler), the regime of forced carbonate hardening (hardening time, CO₂ concentration) will further improve the studied properties of the resulting stone material. The obtained experimental data suggest that, based on the proposed binder, it is possible to produce a certain range of small-piece wall products, taking into account additional scientific research in this area.

KEYWORDS: phosphogypsum, hydrated lime, forced carbonization, mixed hardening, strength, water resistance

FOR CITATION: Bakhtina T.A., Lyubomirskiy N.V., Bakhtin A.S., Bilenko H.R., Tyunyukov I.A. Development of binder based on phosphogypsum hardening by mixed type. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2024; 19(8):1301-1316. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.8.1301-1316 (rus.).

Corresponding author: Aleksandr S. Bakhtin, aleserba@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях резкого роста нестабильности в мировой экономике и усиления признаков истощения первичных природных ресурсов все более отчетливо звучит призыв международных профильных ведомств к новой экономической модели. В процессе эволюции и диверсификации промышленная экономика практически никогда не выходила за рамки одной основной характерной черты, приобретенной ею на заре индустриализации: линейной модели потребления природных ресурсов, которая следует принципу «take – make – waste» (создать – использовать – утилизировать). Однако такая линейная модель производства и потребления в итоге привела к экологическим и климатическим проблемам в региональном и мировом масштабах. Отказ от линейных принципов хозяйствования наряду с декарбонизацией промышленного и энергетического секторов экономики служит одним из главных факторов, определяющих направление трансформации нынешней экономики, которая должна стать экологически устойчивой и укладывающейся в материальные рамки, существующие на нашей планете. В данном контексте следует подчеркнуть особую роль промышленности строительных материалов и изделий как наиболее материалоемкой среди других отраслей по объему и разнообразию потребления ресурсов как собственной, так и целого ряда других отраслей, и определяющей текущее состояние экономики и потенциал ее развития. Соответственно, создание безотходных технологий производства малоэнергоёмких строительных материалов и изделий с вовлечением в повторную переработку вторичных сырьевых ресурсов, в том числе газообразных, является одним из приоритетных направлений развития экономики большинства развивающихся стран. Такой подход обуславливает реализацию сразу двух принципов рационального природопользования: 1) происходит вовлечение в производственный цикл

вторичных сырьевых ресурсов, находящихся в отходах предприятий; 2) переработка этого вторичного сырья в определенные целевые продукты не сопряжена с выбросами углекислого газа в атмосферу, а также предполагает использование техногенного CO₂ в качестве сырьевого компонента с переводом его в термодинамически стабильные соединения, обладающие вяжущими свойствами и способствующие повышению, например, механических и гидрофизических свойств полученных материалов.

На современном этапе развития промышленное производство большинства строительных материалов и изделий связано с высокотемпературными технологическими процессами, которые в свою очередь служат источниками выбросов CO₂ или при сжигании топлива, или при выделении CO₂ из сырьевых компонентов в процессе их обжига, а также наложении указанных процессов друг на друга. При этом в качестве исходного сырья в производственных технологиях, как правило, используют первичное природное минеральное сырье, а применение и переработка вторичного сырья, способного заменить природное сырье без ухудшения качества конечного продукта, развито слабо. Суммарное количественное выделение CO₂ в технологической цепи «сырье – материалы – изделия» используется в расчете так называемого «углеродного следа» различных материалов. Естественно, чем ниже эмиссия CO₂ при производстве определенного материала, тем более «углеродпозитивным» считается полученный конечный продукт. Таким образом, для получения материалов с низкой эмиссией CO₂ в основном необходимо либо исключать высокотемпературные технологические процессы, либо оптимизировать исходный сырьевой состав для их производства, в том числе через использование вторичного сырья, подходящего по химическому и минералогическому составу для производства конкретного продукта. Также возможно применять сырьевые составы, интенсивное твердение которых

происходит за счет взаимодействия с газообразным CO_2 и переводом его в стабильные, термодинамически устойчивые соединения, обладающие вяжущими свойствами, т.е. использовать техногенный CO_2 в качестве сырьевого компонента, обуславливающего процессы твердения определенных неорганических веществ.

Перспективными с такой комплексной точки зрения являются, например, вяжущие вещества на основе фосфогипса (ФГ) и гидратной извести. Фосфогипс в отвалах предприятий в большом количестве накоплен на территории Российской Федерации. В частности, на территории Республики Крым за период работы с 1971 г. по настоящее время на предприятии Крымского государственного производственного объединения «ТИТАН» (КГПО «ТИТАН»), а в последующем ООО «Титановые инвестиции», г. Армянск, в отвалах накоплено порядка 22 млн т ФГ. Переработка данного вида вторичного сырья не производится, и происходит его планомерное накопление в отвалах предприятия.

Фосфогипс — промышленный отход, образующийся при мокром процессе производства фосфорной кислоты [1]. Постоянный рост производства фосфорных удобрений за последние десятилетия привел к резкому росту выбросов ФГ во многих странах мира [2]. В среднем из каждой тонны произведенной фосфорной кислоты образуется 4,5–5 т ФГ [3, 4]. В РФ ежегодно образуется 15 млн т ФГ, и масса отходов в накопителях промышленных предприятий превышает 400 млн т [5]. Накопленный ФГ преимущественно хранится на открытом воздухе, занимая много земли. По химическому составу он аналогичен природному гипсу и на долю $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приходится более 90 %, но вредные примеси в ФГ, такие как растворимый фосфор, растворимый фтор, эвтектический фосфор, а также следовые количества тяжелых металлов и радионуклиды, вызывают экологические проблемы — загрязнение воздуха, воды и почвы [6, 7]. При этом ежегодный комплексный коэффициент использования ФГ составляет всего около 10 %, а применяемые технологии и процессы не развиты полноценно [8, 9].

В настоящее время тремя основными направлениями использования ФГ являются сельское хозяйство, химическая промышленность и производство строительных материалов [10]. Применение ФГ в строительных материалах получило наибольшее распространение ввиду широкого использования гипсовых материалов. Основные направления разработок применения ФГ связаны с традиционными направлениями использования строительного гипса в качестве возможной замены последнего. Например, ведутся исследования по использованию ФГ в качестве замедлителя схватывания цемента [11–13], для производства гипсокартона [14], шпаклевок и краски [15], дорожного строительства и соз-

дания битумоминеральных композиций [16, 17]. Как показали исследования, прямое использование ФГ в качестве замедлителя схватывания затруднено из-за вредных примесей. Так, растворимый фосфор и растворимый фтор, присутствующие в ФГ, реагируют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующимся при гидратации цемента, и, в свою очередь, образуют осадки фосфата кальция и фторида кальция. Эти осадки покрывают поверхность частиц цемента, тем самым ограничивая гидратацию цемента и приводя к ухудшению характеристик цемента, таким как увеличение времени схватывания и низкая начальная прочность [11]. Поэтому для использования ФГ в качестве замедлителя схватывания цемента необходима его предварительная обработка, которая включает промывку водой, флотацию, шаровую мельницу и прокаливание [18]. На ОАО «Гомельский химический завод» для связывания примесей полугидрата ФГ предусмотрен ввод нейтрализующего реагента — порошкообразной гидратной извести [19]. Показано, что во время хранения нейтрализованного полугидрата ФГ происходит связывание водорастворимых фосфорных и фтористых соединений. К 14 суткам все водорастворимые фосфаты переходят в трехзамещенный фосфат кальция. Полного связывания водорастворимых фторидов не происходит, но в несколько раз снижается их содержание. При хранении в буртах происходит рост прочности нейтрализованного полугидрата ФГ и его свойства приближаются к свойствам природного гипса. Установлено, что динамика твердения цементов с использованием в качестве гипсового компонента искусственного камня на основе нейтрализованного полугидрата фосфогипса не отличается от таковой для цементов на основе природного гипсового камня как по скорости гидратации основных клинкерных минералов, так и по образованию гидрата оксида кальция и этtringита.

Помимо указанных направлений, в последние годы ведутся разработки по изготовлению стеновых материалов (кирпичей, блоков, плитки) с добавкой или на основе ФГ. Легкие плиты изготавливали из смеси ФГ и цемента, золы уноса и стекловолокна [20]. Было установлено, что оптимальное количество ФГ в сырьевой смеси составляет 5 %. При увеличении содержания ФГ прочность при сжатии снижается.

В работе [21] представлены исследования по применению ФГ для производства обожженных пустотелых керамических кирпичей. Фосфогипс вводили в различных массовых долях (от 5 до 40 %) в качестве замены песка в рецептуре кирпича. При содержании ФГ до 30 % мас. физико-механические свойства кирпичей удовлетворяли нормативным требованиям, дальнейшее увеличение количества ФГ приводит к снижению прочности кирпичей. Изучено изготовление необожженных кирпичей из ФГ методом гидратации-перекристаллизации [22, 23]. Определено, что оптимальным содержани-

ем компонентов смеси является 75,0 % ФГ, 19,5 % речного песка, 4,0 % портландцемента и 1,5 % гашеной извести, а соответствующие предел прочности при сжатии, водонасыщенном сжатии и изгибе кирпича в исходном состоянии составляют 21,8, 13,7 и 5,2 МПа.

На базе Воронежского государственного архитектурно-строительного университета разработана безобжиговая технология получения мелкоштучных стеновых материалов на линии производства силикатного кирпича [24]. Сырьевая смесь состояла из 10 % негашеной извести, 60 % ФГ и 30 % супеси песчаного карьера. Таким образом получали блоки со следующими характеристиками: прочность при сжатии — 3 МПа, плотность — 1700 кг/м³, водопоглощение — 23 %.

Проведенный литературный обзор показал, что крупнотоннажного производства вяжущих веществ или строительных изделий, основой которых являлся бы ФГ, не существует, а имеющиеся направления научных исследований в большинстве своем определяют роль ФГ как добавки в системах на основе портландцемента. Исключением могут быть труды [22–24], в которых основой композиционных вяжущих является ФГ, однако показатели прочности, водопоглощения и в особенности водостойкости материала полученных изделий требуют количественного улучшения. В качестве классических вариантов улучшение параметров указанных свойств, в особенности гидрофизических, возможно путем гидрофобизации изделий; введения в сырьевую смесь модифицирующих добавок, способствующих повышению плотности материала; снижения водопоглощения, а соответственно и снижения растворимости дигидрата сульфата кальция, за счет направленного формирования нерастворимых соединений на поверхности растворимых кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Актуально с этой точки зрения использование техногенного газообразного CO_2 в качестве сырьевого компонента, обуславливающего процессы карбонатного твердения определенных неорганических веществ (например, гидратной извести) в композиционном вяжущем на основе ФГ, что в конечном итоге будет способствовать получению прочного и водостойкого каменного материала и строительных изделий на его основе.

Таким образом, ФГ является одним из оптимальных вторичных материальных ресурсов, применение которого совместно с гидратной известью и техногенным CO_2 в комплексе будет способствовать снижению экологической нагрузки и получению малоэнергоемкого вяжущего вещества и строительных изделий на его основе с низким углеродным следом.

Цель исследования — разработка фосфогипсо-известкового вяжущего, твердеющего по смешанному типу, и изучение эффективности одновременного протекания в системе двух типов твердения — ги-

дратационного и карбонатного для сульфатсодержащего и известкового компонентов сырьевой смеси соответственно. Основная задача на данном этапе исследований — установление принципиальной возможности протекания в исследуемой системе двух типов твердения, в особенности карбонатного для гидратной извести, посредством установления эффективности улучшения механических и в особенности гидрофизических свойств материала в зависимости от качественного протекания химической реакции карбонизации известкового компонента разрабатываемого вяжущего.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве вторичного сульфатсодержащего сырья использовали отвальный ФГ предприятия ООО «Титановые инвестиции», г. Армянск, который получают в процессе переработки апатитового сырья Кольского п-ова при производстве фосфорной кислоты. Гипсовое вяжущее из ФГ получали путем его термической обработки в разработанном авторами лабораторном вращающемся сушильном барабане при температуре 120–140 °С и атмосферном давлении в течение 60 мин. После завершения термической обработки ФГ выгружался в герметичную емкость, в которой выдерживался в течение 24 ч. Далее полученный полуводный ФГ использовался совместно с высушенной гидратной известью в пропорциях, соответствующих принятому плану эксперимента. Общий вид мест отбора отвального ФГ и лабораторного вращающегося сушильного барабана представлен на рис. 1. Глубина отбора пробы ФГ составила не более 2,1 м.

Гидратную известь для исследований получали путем гашения комовой извести, производимой в шахтных печах известкового цеха АО «Крымский содовый завод», г. Краснопереконск. Продукт гашения с целью удаления примесей в виде «недожога» и непогасившихся зерен просеивали через сито с размером отверстий 1,25 мм. Полученную после просеивания гидратную известь сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Комовая известь характеризовалась следующими показателями: активность — 83 %; время гашения — 120 с; температура гашения — 97 °С.

Анализ минералогического состава ФГ проведен с помощью синхронного TG-DTA/DSC термического анализа на анализаторе STA 8000 (Perkin Elmer) в интервале температур 30–1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин, в динамической среде азота. Расчет изменения массы на TG кривой выполнили в программном комплексе Pyris 11 (Perkin Elmer) с помощью DTG кривой (для удобства визуального анализа на термограмме не представлена). Расчеты количественного содержания соответствующих минеральных фаз осуществили по стехиометрическим уравнениям. Для определения дисперсного состава ФГ и гидратной извести использовали ме-

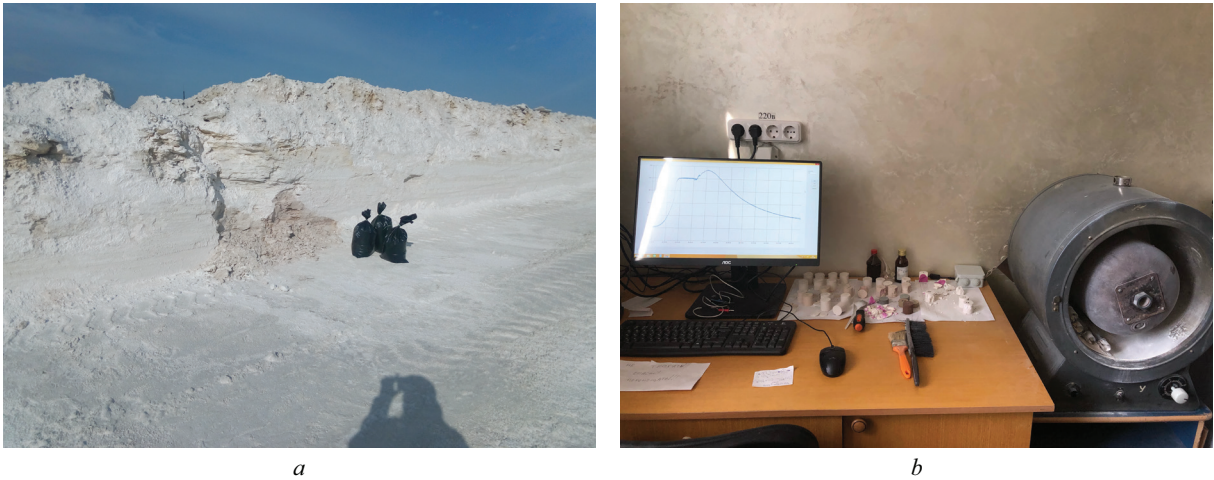


Рис. 1. Общий вид мест отбора отвального фосфогипса (а) и лабораторного вращающегося сушильного барабана (b)
Fig. 1. General view of the sites for collecting waste phosphogypsum (a) and the laboratory rotating drying drum (b)

тод лазерной дифракции на лазерном анализаторе размеров частиц Partica LA-960 (Horiba). Наличие вредных примесей в отвальном ФГ установили с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на ЭД-спектрометре Epsilon 3XLE (PANalytical). Определение удельной эффективной активности ЕРН ($A_{эфф}$) проводили методом гамма-спектрометрического анализа по ГОСТ 30108–94 в ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Крым и городе федерального значения Севастополе», г. Симферополь. Выявление механических характеристик опытных образцов осуществили с применением автоматической системы испытаний на базе консоли управления MCC8 (Controls). Гидрофизические свойства опытных образцов определяли по стандартным ме-

тодикам для строительных материалов. Качественное протекание реакции карбонизации устанавливали распылением 1 %-ного раствора фенолфталеина на скол образца.

Результаты термического анализа отвального ФГ представлены на рис. 2.

Согласно данным термического анализа (см. рис. 2), отвальный ФГ имеет несколько термических эффектов различной направленности. Эндотермический эффект в диапазоне температур 30–100 °С соответствует удалению свободной воды, характеризующей естественную влажность отвального ФГ на момент отбора пробы. Характерный эндотермический эффект в диапазоне температур 100–220 °С, характеризующийся раздвоением в диапазоне тем-

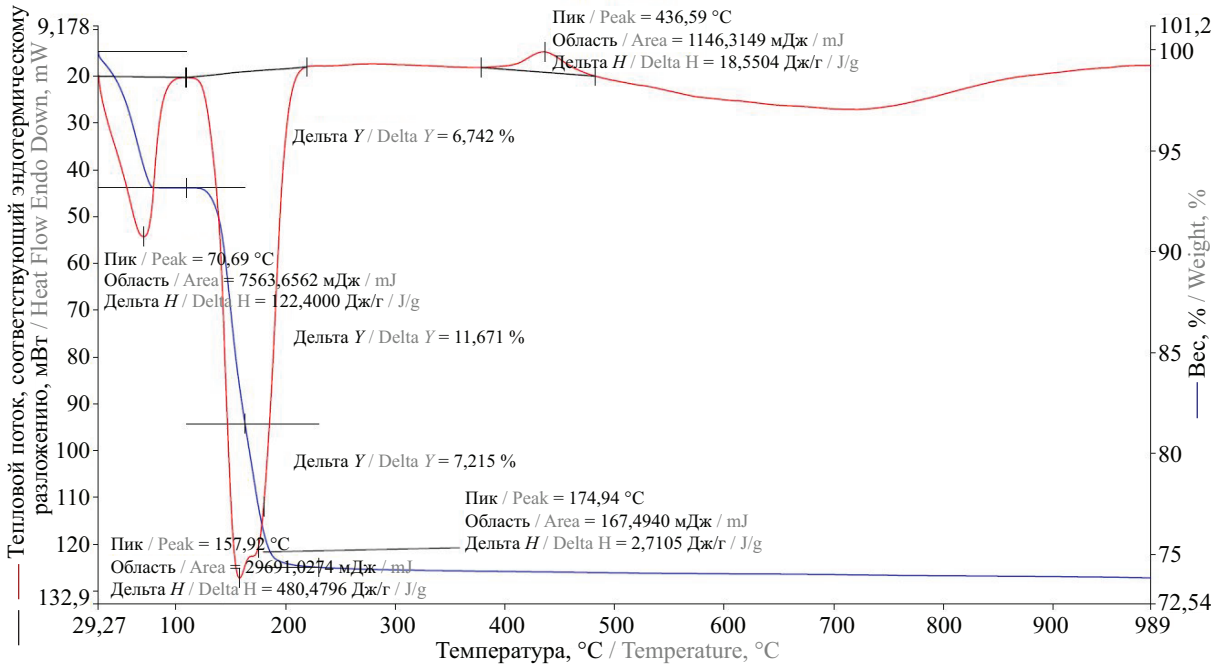


Рис. 2. Термограмма отвального фосфогипса
Fig. 2. Thermogram of the dump phosphogypsum

Табл. 1. Качественные показатели отвального фосфогипса

Table 1. Qualitative indicators of dump phosphogypsum

Наименование показателей, единицы измерения / Name of indicators, units of measurement	Результат / Result
Содержание кристаллизационной воды, % мас. / Crystallisation water content, % wt.	18,89
Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % мас. / $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ content, % wt.	90,27
Массовая доля общих фосфатов (P_2O_5) на сухое вещество, % / Mass fraction of total phosphates (P_2O_5) per dry substance, %	0,556
Массовая доля общих фторидов (в пересчете на F), % / Mass fraction of total fluorides (in terms of F), %	0,6
Массовая доля кадмия (Cd), мг/кг / Mass fraction of cadmium (Cd), mg/kg	0,00009
Массовая доля свинца (Pb), мг/кг / Mass fraction of lead (Pb), mg/kg	0,00021
Массовая доля мышьяка (As), мг/кг / Mass fraction of arsenic (As), mg/kg	0,0001
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов ($A_{\text{эфф}}$), Бк/кг / Specific effective activity of natural radionuclides (A_{eff}), Bq/kg	310,0

ператур 100–170 °С и 170–220 °С, соответствует дегидратации двухводного ФГ до полугидрата (100–170 °С) и полному обезвоживанию (170–220 °С). Экзотермический эффект в диапазоне температур 380–480 °С является характерным для гипсосодержащего сырья и соответствует перестройке кристаллической решетки в ангидритовую.

Таким образом, данные термического анализа стали основой для выбора температуры получения полуводного ФГ в лабораторном вращающемся сушильном барабане, которая составила 120–140 °С. Рассчитанное по результатам термического анализа количество кристаллизационной воды, а также дополнительные качественные характеристики отвального ФГ представлены в табл. 1.

Согласно данным, представленным в табл. 1¹, исследуемый отвальный ФГ можно отнести ко второму

¹ ГОСТ 4013–2019 «Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия».

сорт, удельная эффективная активность ЕРН $A_{\text{эфф}}$ соответствует I классу материалов. Согласно ГОСТ 125–2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия», данный отвальный ФГ пригоден для производства гипсовых вяжущих.

Кривые дифференциального и интегрального распределения размеров частиц ФГ и гидратной извести представлены на рис. 3. Согласно данным анализа, диапазон размеров частиц фосфогипса составил 5–450 мкм, средний размер частиц — 65 мкм. Для гидратной извести аналогичные показатели составили 1,7–345 мкм и 37 мкм соответственно.

Для определения зависимостей изменения свойств разрабатываемого вяжущего вещества на основе ФГ использовался ортогональный центральный композиционный план второго порядка. На основании предыдущих исследований [25] в качестве варьируемых факторов принимались — количество вводимой гидратной извести (X_1) и водосодержание сырьевой смеси (X_2). Количество вводимой гидратной извести варьировалось в пределах 10–50 %

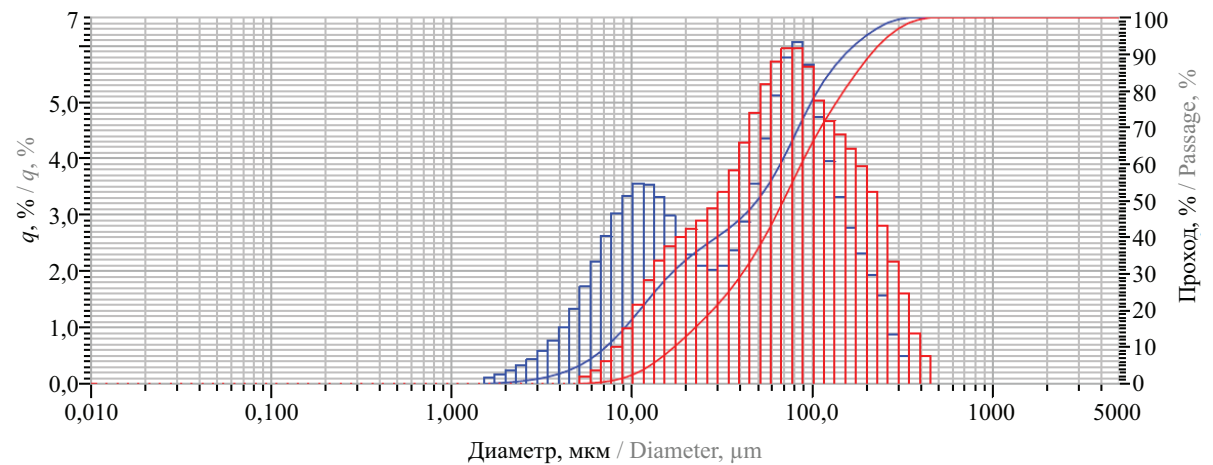


Рис. 3. Дисперсный состав отвального фосфогипса и гидратной извести: фосфогипс — красный цвет; гидратная известь — синий цвет

Fig. 3. Dispersed composition of waste phosphogypsum and hydrated lime: phosphogypsum — red colour; hydrated lime — blue colour

Табл. 2. Исходные данные и интервалы варьирования факторов

Table 2. Initial data and factor variation intervals

Факторы (наименование) Factors (designation)	Единица измерения Unit of measurement	Код Code	Уровни варьирования Variation levels			Интервал варьирования Variation interval
			–1	0	+1	
Количество вводимой извести Amount of lime input	%	X1	10	30	50	20
Водосодержание сырьевой смеси Water content of the raw material mixture	%	X2	18	23	28	5

от массы ФГ, водосодержание смеси — 18–28 % от массы сухой сырьевой смеси. Из увлажненной и перемешанной сырьевой смеси методом полусухого прессования (удельное давление прессования 30 МПа) изготавливали образцы-цилиндры диаметром и высотой 30 мм. Исходные данные и интервалы варьирования приведены в табл. 2.

В результате обработки опытных данных формируются экспериментально-статистические модели каждого исследуемого параметра, представляющие собой полиномы (уравнения) второго порядка, следующего вида:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i,l=1}^n b_{il} X_i X_l,$$

(1)

где b_0, b_i, b_{ii}, b_{il} — коэффициенты корреляции, определяемые в результате математически-статистической обработки экспериментальных данных; X_i, X_l — значение варьируемых рецептурно-технологических факторов.

В каждой точке плана образцы делили на две группы — 1-я группа естественного твердения и 2-я группа — принудительно карбонизированные. Образцы 1-й группы сразу после формования помещались в эксикатор и выдерживались в нем в течение 24 ч, после чего их помещали в сушильный шкаф и высушивали при температуре 43 °С до по-

стоянной массы, далее эти образцы подвергались испытаниям в соответствии с планом. Образцы 2-й группы сразу после формования помещали в эксикатор на 90 мин для прохождения реакции гидратации полуводного ФГ. По истечении этого времени данные образцы помещались в камеру принудительной карбонизации, где их выдерживали в течение 180 мин при 50 %-ной концентрации CO₂. Затем образцы высушивали до постоянной массы по методике, аналогичной для 1-й группы. Образцы из 2-й группы испытывали в возрасте 1 сут и дополнительно в 28 сут твердения. Испытания в 28 суток были запланированы для исследования стабильности свойств, полученных в возрасте 1 сут с течением времени. Образцы из 1-й группы испытывали только в возрасте 1 сут для получения сравнительных характеристик с целью подтверждения эффективности влияния карбонатного твердения на свойства полученного материала. Схема и общий вид разработанной авторами камеры принудительной карбонизации представлены на рис. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для установления эффективности одновременного протекания в системе двух типов твердения — гидратационного и карбонатного для сульфатсодержащего и известкового компонентов сырьевой смеси

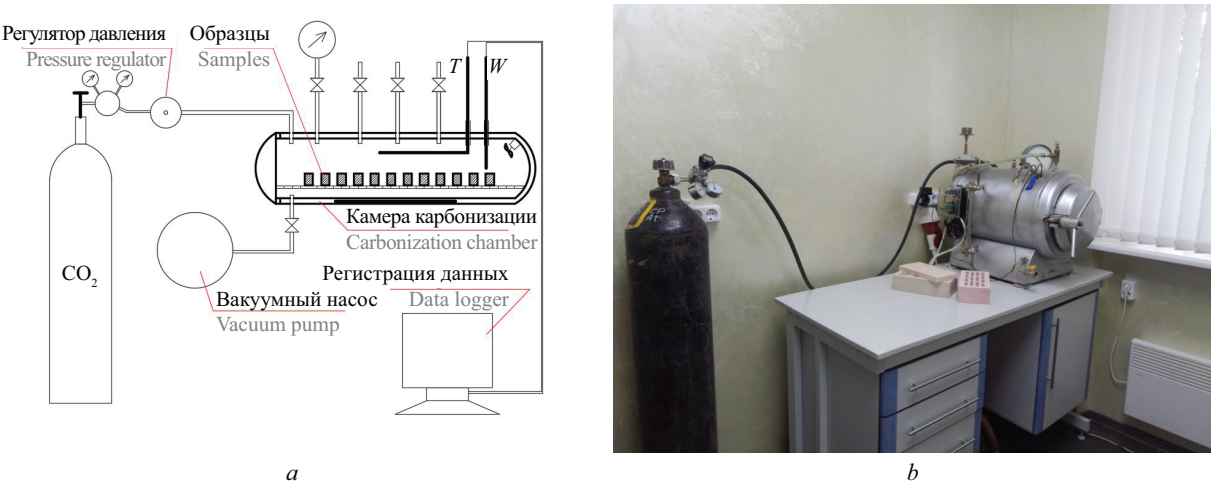


Рис. 4. Схема (a) и общий вид (b) камеры принудительной карбонизации

Fig. 4. Scheme (a) and general view (b) of the forced carbonization chamber

соответственно определяли физико-механические показатели опытных образцов цилиндров до и после карбонизации. В табл. 3, 4 представлены данные по экспериментальному определению физико-механических и гидрофизических свойств фосфогипсо-известковых образцов в зависимости от изменения варьируемых факторов — водосодержания сырьевой смеси и количества вводимой гидратной извести. Сравнивая полученные результаты, можно сделать вывод, что прочность при сжатии и водо-

Табл. 3. Матрица планирования и экспериментальные данные не карбонизированных фосфогипсо-известковых образцов-цилиндров

Table 3. Planning matrix and experimental data of non-carbonized phosphogypsum-calcareous cylinder samples

Кодированные значения факторов / Coded values of factors		Натуральные величины факторов Natural values of factors		Анализируемые параметры в зависимости от исследуемых факторов Analyzed parameters depending on the investigated factors				
		Количество вводимой извести, %, X1 Amount of lime input, %, X1	Водосодержание сырьевой смеси, %, X2 Water content of raw material mixture, %, X2	$R_{сж}, \text{МПа}$ $R_{comp}, \text{МПа}$	$\rho_o, \text{г/см}^3$ $\rho_o, \text{g/cm}^3$	K_p	$W_m, \%$	$W_o, \%$
X1	X2			1 сут day				
−1	−1	10	18	21,4	1683	0,61	14,1	22,8
+1	−1	50	18	13,8	1458	0,56	20,7	32,7
−1	+1	10	28	21,1	1703	0,55	12,1	18,1
+1	+1	50	28	20,2	1509	0,41	17,9	25,4
−1	0	10	23	29	1713	0,59	13,2	19,9
+1	0	50	23	20,3	1496	0,49	17,7	25,2
0	−1	30	18	17,3	1582	0,61	16,5	27,1
0	+1	30	28	24,5	1686	0,52	13,2	20,2
0	0	30	23	23,7	1619	0,55	14,3	23,3

Табл. 4. Матрица планирования и экспериментальные данные принудительно карбонизированных фосфогипсо-известковых образцов-цилиндров

Table 4. Planning matrix and experimental data of carbonized phosphogypsum-calcareous cylinder samples

Кодированные значения факторов Coded values of factors		Натуральные величины факторов Natural values of factors		Анализируемые параметры в зависимости от исследуемых факторов Analyzed parameters depending on the investigated factors									
		Количество вводимой извести, % X1 / Amount of lime input, %, X1	Водосодержание сырьевой смеси, % X2 / Water content of raw material mixture, %, X2	$R_{сж}, \text{ МПа}$ $R_{comp}, \text{ МПа}$		$\rho_o, \text{ г/см}^3$ $\rho_o, \text{ g/cm}^3$		K_p		$W_m, \%$		$W_o, \%$	
				1 сут / day	28 сут / day	1 сут / day	28 сут / day	1 сут / day	28 сут / day	1 сут / day	28 сут / day	1 сут / day	28 сут / day
X1	X2												
−1	−1	10	18	26,4	28,5	1748	1755	0,8	0,74	11,7	13,9	20,5	24,5
+1	−1	50	18	22	23,1	1658	1664	0,72	0,71	18,2	19,3	30,1	31,3
−1	+1	10	28	28,2	36,5	1750	1747	0,78	0,74	9,2	11,2	15,9	19,1
+1	+1	50	28	16,6	18,4	1568	1572	0,75	0,72	15,1	16,9	23,8	25,7
−1	0	10	23	31,7	36,4	1782	1776	0,71	0,66	10,2	12,5	18,4	22,1
+1	0	50	23	17,9	18,5	1606	1607	0,59	0,55	14,8	17,3	23,1	26,3
0	−1	30	18	31,1	33,6	1759	1752	0,7	0,67	14,1	15,1	24,8	26,2
0	+1	30	28	19	27,8	1700	1688	0,81	0,77	10,8	12,6	18,3	21,4
0	0	30	23	23,5	27,7	1714	1712	0,62	0,61	12,2	13,2	20,9	21,9

стойкость у карбонизированных образцов выше, чем у образцов, не подвергавшихся карбонизации. Прочность при сжатии карбонизированных фосфогипсо-известковых образцов выше на 4–10 МПа в зависимости от условий получения. Средняя плотность карбонизированных образцов также повышается (до 11 %) за счет связывания гидроксидом кальция углекислого газа и образования в системе карбоната кальция. Благодаря увеличению средней плотности снижаются водопоглощение по массе и объему карбонизированных образцов по сравнению с не карбонизированными. Исключение составляют только те точки, в составе сырьевой смеси которых присутствует максимальное количество гидратной извести — 50 % и минимальное количество воды — 18 %. Связано это, скорее всего, с недостаточной степенью прохождения реакции карбонизации для таких составов смеси, поскольку увеличение количества гидратной извести с более мелкими частицами способствует получению после прессования плотной структуры образца. В результате доступ CO_2 к внутреннему объему системы ограничивается и эффективность карбонатного твердения также снижается.

На основе экспериментальных данных о физико-механических и гидрофизических свойствах карбонизированных образцов-цилиндров (табл. 4) получены коэффициенты экспериментально-статистических моделей. Далее представлены уравнения регрессии изменения указанных свойств образцов после 1 сут твердения:

- прочность при сжатии:

$$R_{\text{сж}} = 24,3 - 9,9X_1 - 5,2X_2 - 0,8X_1^2 - 0,3X_2^2 - 3,6X_1X_2;$$
- средняя плотность: $\rho_0 = 1722,1 - 149,3X_1 - 49X_2 - 72,5X_1^2 - 1,5X_2^2 - 46X_1X_2;$
- коэффициент размягчения:

$$\rho_0 = 1722,1 - 149,3X_1 - 49X_2 - 72,5X_1^2 - 1,5X_2^2 - 46X_1X_2;$$
- водопоглощение по массе:

$$W_m = 11,9 + 5,6X_1 - 2,9X_2 + 1,5X_1^2 + 1,4X_2^2 - 0,3X_1X_2;$$
- водопоглощение по объему:

$$W_o = 20,5 + 7,4X_1 - 5,8X_2 + 1X_1^2 + 2,6X_2^2 - 0,8X_1X_2.$$

Анализ экспериментально-статистической модели основных свойств опытных образцов показал, что наибольшее влияние на формирование свойств карбонизированных фосфогипсо-известковых композиций оказывает количество вводимой гидратной извести (X_1). Увеличение содержания извести в составах формовочных смесей (коэффициент $b_1 = -9,9$) приводит к снижению прочностных показателей и уменьшению средней плотности материала, повышению водопоглощения по массе и уменьшает толщину карбонизированного слоя образцов, снижая их водостойкость.

В значительной степени формирование карбонатной структуры материала опытных образцов зависит от фактора начального водосодержания формовочных смесей X_2 (коэффициент $b_2 = -5,2$). С увеличением водосодержания в системе у фосфогипсо-известковых образцов уменьшается карбонизированный слой и снижается прочность на сжатие.

Коэффициент совместного влияния ($b_{12} = -3,6$) также показывает, что одновременное увеличение содержания извести и водосодержания формовочной смеси приводит к снижению прочности и водостойкости опытных образцов.

О степени карбонизации известковой составляющей в опытных фосфогипсо-известковых образцах косвенно можно судить по изменению величины карбонизированного слоя (рис. 5).

Из приведенных на рис. 5 данных видно, что образование карбонатного камня при карбонизационном твердении фосфогипсо-известкового вяжущего начинается с поверхности образцов, постепенно продвигаясь вглубь образца. Степень карбонизации фосфогипсо-известковой композиции зависит от всех исследуемых рецептурно-технологических факторов. С увеличением содержания гидратной извести толщина карбонизированного слоя в опытных образцах уменьшается. Введение большего количества мелкодисперсной гидратной извести приводит к уплотнению структуры, что затрудняет движение углекислого газа по порам в объеме материала. При увеличении водосодержания с 18 до 28 % также наблюдается снижение степени карбонизации. Таким образом следует, что одновременное увеличение количества извести и содержания воды приводит к уменьшению размера пор либо заполнению их водой и, как следствие, препятствует проникновению углекислого газа внутрь образца.

Подробный анализ полученных экспериментальных данных (см. табл. 3) позволил установить, что эффективное улучшение свойств исследуемых образцов на основе ФГ и гидратной извести наблюдается при увеличении содержания извести в смеси до 30 %. Дальнейшее увеличение извести до 50 % приводит к ухудшению исследуемых показателей. В связи с этим в качестве сравнительного анализа был проведен термический анализ карбонизированного слоя образцов из точки плана 1 и 7 (рис. 6).

Результаты проведенного термического анализа представлены на рис. 7, 8.

Термограмма пробы из точки № 1 имеет характерный эндотермический эффект в диапазоне температур 100–220 °С. Данный эндотермический эффект, наблюдаемый при температуре 100–220 °С, соответствует дегидратации двухводного гипса до полностью обезвоженного β -полугидрата. Суммарная потеря массы в этом температурном диапазоне составила 13,098 %, что соответствует примерно 90–92 % содержания двухводного гипса. Экзотермический эффект в диапазоне температур

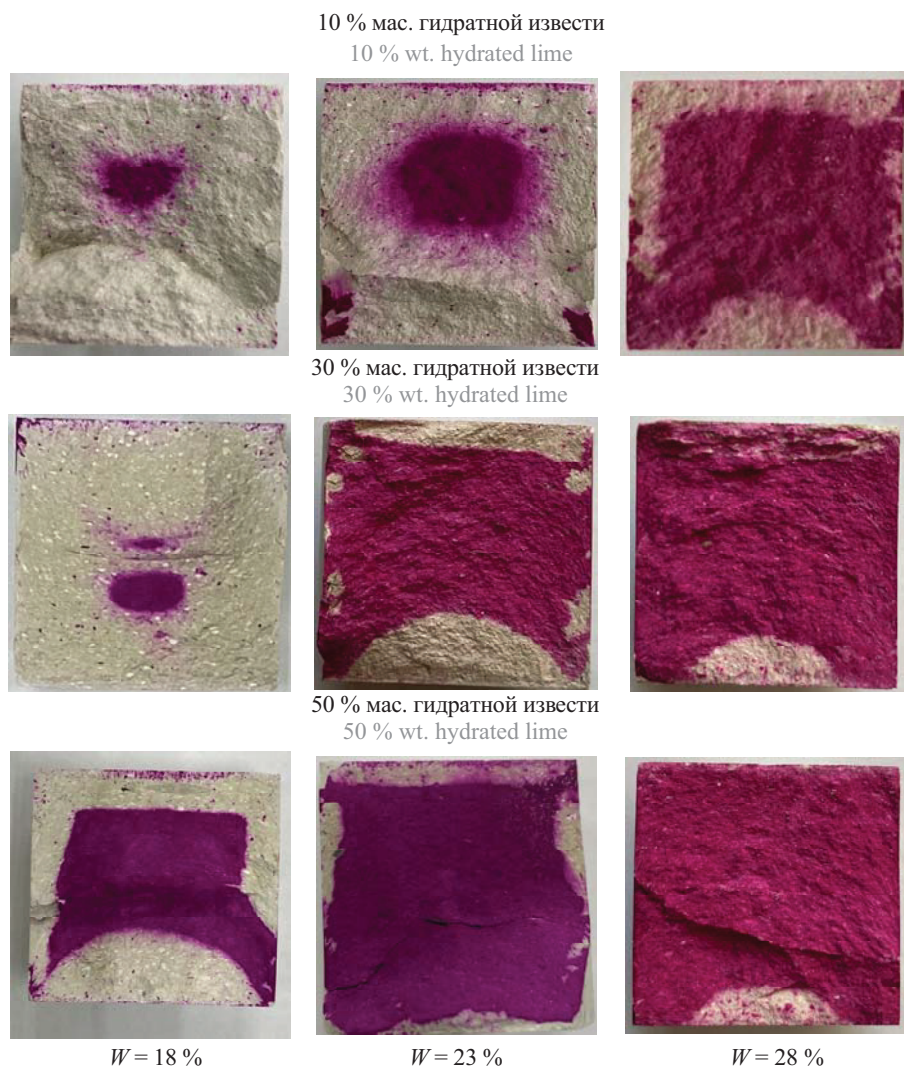


Рис. 5. Изменение толщины карбонизированного слоя опытных образцов на основе фосфогипсо-известковых композиций, полученных при давлении прессования 30 МПа, в зависимости от содержания гидратной извести и начального водосодержания формовочной смеси после 1 сут твердения W , % мас.

Fig. 5. The change in the thickness of the carbonized layer of prototypes based on phosphogypsum-lime compositions obtained at a pressing pressure of 30 MPa after 1 day of hardening, depending on the content of hydrated lime and the initial water content of the molding mixture W , % by weight

380–410 °C соответствует перестройке кристаллической решетки в ангидритовую. Эндоэффект в диапазоне температур 650–750 °C соответствует разложению CaCO_3 , образованного в результате химической реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2 . Суммарная потеря массы в этом температурном диапазоне составила 3,704 %, что соответствует примерно 8,5–9,0 % содержания CaCO_3 в системе. Таким образом, соотношение двухводного гипса к карбонату кальция соответствует 90:10 % и повторяет заданный состав из точки плана № 1, но уже в виде продуктов гидратации и карбонизации сульфатсодержащего и известкового компонентов сырьевой смеси соответственно, т.е. смешанного типа твердения.

Термограмма пробы из точки № 7 имеет характерный эндотермический эффект в диапазоне температур 100–220 °C. Данный эндотермический

эффект соответствует дегидратации двухводного гипса до полностью обезвоженного β -полугидрата. Суммарная потеря массы в этом температурном диапазоне составила 10,452 %, что соответствует примерно 70–73 % содержания двухводного гипса. Экзотермический эффект в диапазоне температур 380–410 °C соответствует перестройке кристаллической решетки в ангидритовую. Эндоэффект в диапазоне температур 680–820 °C соответствует разложению CaCO_3 , образованного в результате химической реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2 . Суммарная потеря массы в этом температурном диапазоне составила 12,223 %, что соответствует примерно 27–30 % содержания CaCO_3 в системе. Соотношение двухводного гипса к карбонату кальция соответствует 70:30 % и повторяет заданный состав из точки плана № 7, но уже в виде продуктов гидратации

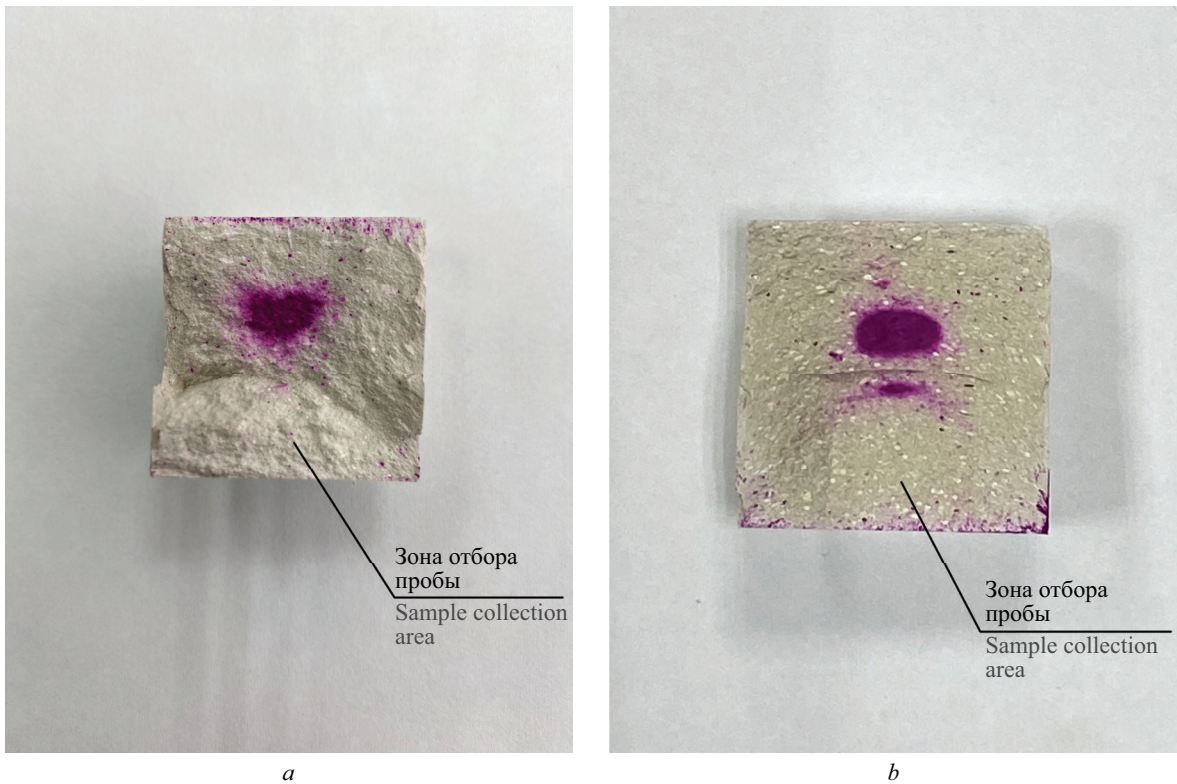


Рис. 6. Зоны отбора проб на сколах образцов для проведения термического анализа после 1 сут твердения: *a* — точка плана № 1 (см. табл. 4); *b* — точка плана № 7 (см. табл. 4)

Fig. 6. Sampling zones on chipped samples for thermal analysis after 1 day of hardening: *a* is the point of plan No. 1 (see Table 4); *b* is the point of plan No. 7 (see Table 4)

и карбонизации сульфатсодержащего и известкового компонентов сырьевой смеси соответственно, т.е. смешанного типа твердения. Следует отметить, что температурный интервал разложения CaCO_3 для точки № 7 сместился в зону более высоких значений, что также говорит о большем его количестве в системе.

Результаты термического анализа, а также физико-механических и гидрофизических испытаний подтверждают возможность последовательного про-

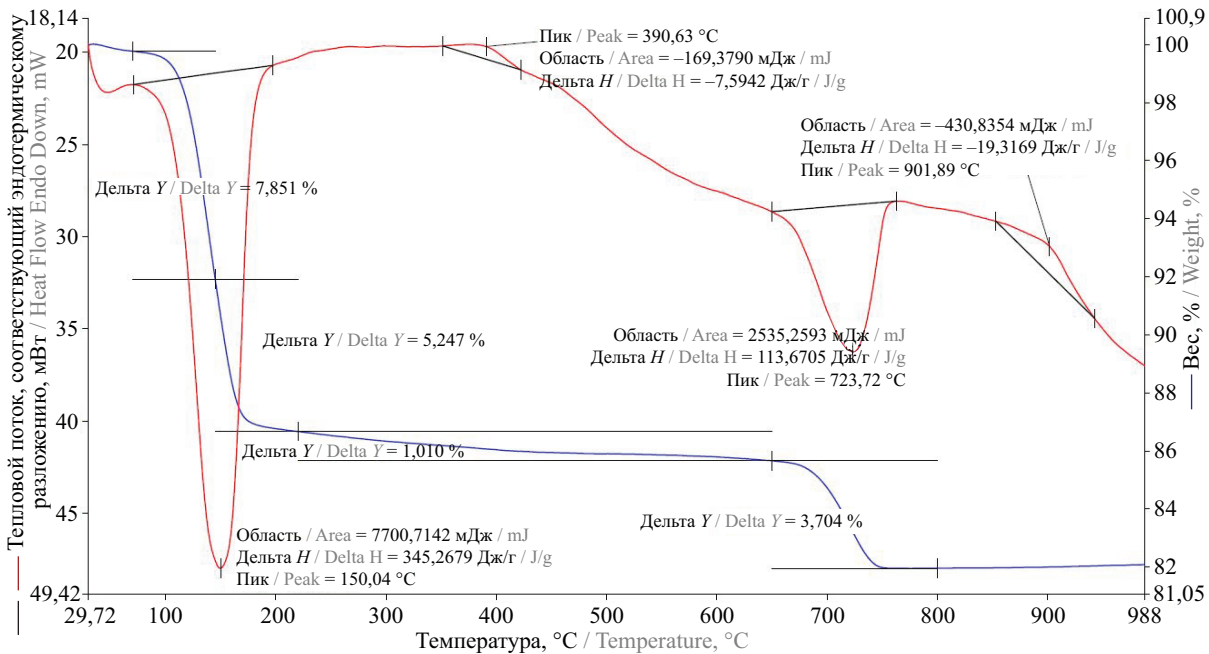


Рис. 7. Термограмма пробы из точки плана № 1 после 1 сут твердения

Fig. 7. Thermogram of the sample from plan point No. 1 after 1 day of hardening

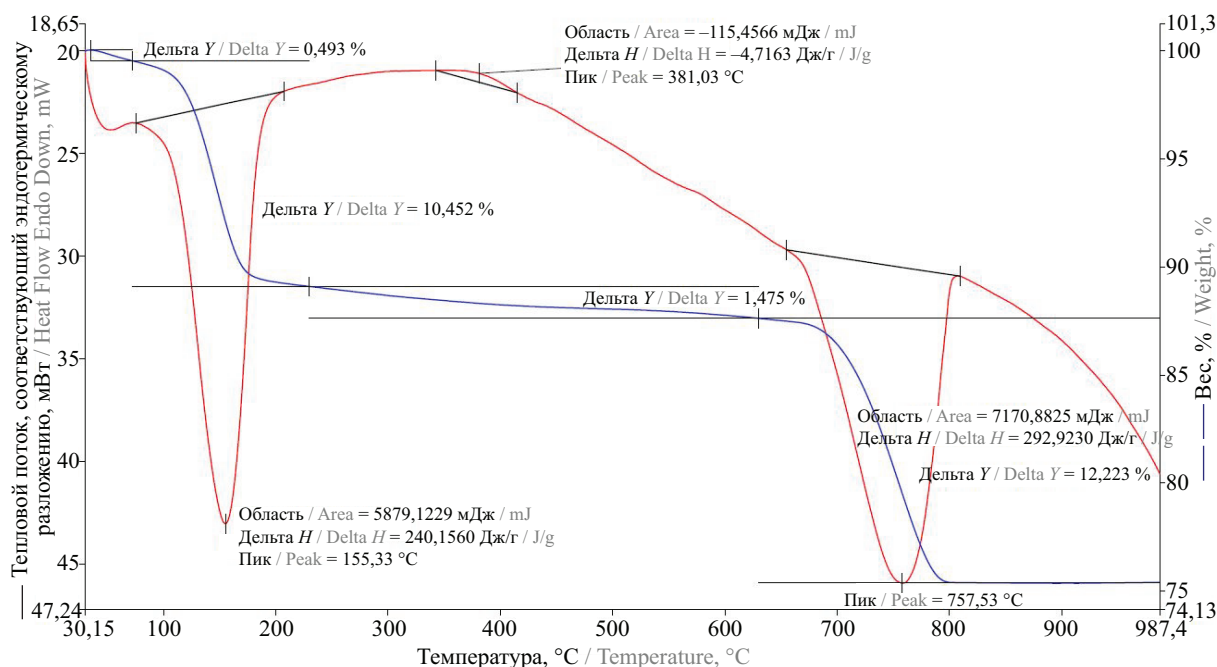


Рис. 8. Термограмма пробы из точки плана № 7 после 1 сут твердения

Fig. 8. Thermogram of the sample from plan point No. 7 after 1 day of hardening

текания гидратационного и карбонатного твердения для исследуемых сульфатсодержащего и известкового компонентов соответственно с получением искусственного прочного и водостойкого камня.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании экспериментально-статистического моделирования разработаны оптимальные составы формовочных смесей на основе фосфогипсо-известковых композиций, обеспечивающие значительную прочность на сжатие, а также водостойкость полученного искусственного камня смешанного типа твердения. Результаты разработки составов на основе фосфогипсо-известковых композиций показали, что после принудительной карбонизации данных составов в течение 180 мин в воздушно-газовой среде с 50 %-ной концентрацией CO_2 можно получить водостойкий каменный ма-

териал ($K_p = 0,78\text{--}0,8$) с прочностью при сжатии 28–32 МПа. В соответствии с указанной величиной коэффициента размягчения данный материал можно классифицировать как повышено водостойкий ($0,6 < K_p < 0,8$). При этом для получения обозначенных физико-механических характеристик оптимальное содержание гидратной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составах сырьевых смесей составляет 10–30 %.

Вероятно, дополнительная оптимизация условий получения образцов (давление прессования, водосодержание смеси, введение заполнителя), режима принудительного карбонатного твердения (время твердения, концентрация CO_2) позволит еще повысить исследуемые свойства получаемого каменного материала. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что на основе предлагаемого вяжущего возможно производство определенной номенклатуры мелкоштучных стеновых изделий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Murali G., Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials : review // Journal of Materials Research and Technology. 2023. Vol. 25. Pp. 960–987. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.05.272
2. Calderón-Morales B.R.S., García-Martínez A., Pineda P., García-Tenório R. Valorization of phosphogypsum in cement-based materials: limits and potential in eco-efficient construction // Journal of Building Engineering. 2021. Vol. 44. P. 102506. DOI: 10.1016/j.jobe.2021.102506
3. Rashad A.M. Phosphogypsum as a construction material // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 166. Pp. 732–743. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049
4. Wei Z.Q., Zhang Q., Li X.B. Crystallization kinetics of α -hemihydrate gypsum prepared by hydrothermal method in atmospheric salt solution medium // Crystals. 2021. Vol. 11. Issue 8. P. 843. DOI: 10.3390/cryst11080843
5. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Комплексная промышленная переработка хибинского апатитового концентрата // Повышение эффективности

производства и применения гипсовых материалов и изделий : мат. IX Междунар. науч.-практ. конф. 2018. С. 124–127.

6. Yang L., Zhang Y., Yan Y. Utilization of original phosphogypsum as raw material for the preparation of self-leveling mortar // *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 127. Pp. 204–213. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.04.054

7. Wei Z., Deng Z. Research hotspots and trends of comprehensive utilization of phosphogypsum: Bibliometric analysis // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2022. Vol. 242. P. 106778. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2021.106778

8. Macías F., Cánovas C.R., Cruz-Hernández P., Carrero S., Asta M.P., Nieto J.M. et al. An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 331. Pp. 99–108. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.02.015

9. Tian T., Yan Y., Hu Z., Xu Y., Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 115. Pp. 143–152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028

10. Li B., Li L., Chen X., Ma Y., Zhou M. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbide slag for use as cement retarder // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 338. P. 127630. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127630

11. Ильин А.П., Кочетков С.П., Брыль С.В., Рухлин Г.В. Проблемы и перспективы использования вторичных продуктов переработки природных фосфатов для получения строительных материалов // *Экология и строительство*. 2016. № 4. С. 21–29. EDN ZHLAPL.

12. Liu S., Fang P., Ren J., Li S. Application of lime neutralised phosphogypsum in supersulfated cement // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 272. P. 122660. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122660

13. Singh M. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture // *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32. Issue 7. Pp. 1033–1038. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00723-8

14. Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y. et al. Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 243. P. 118091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118091

15. Valančius Z., Vaickelionienė R., Vaickelionis G., Makčinskas P. Use of an industrial by-product phosphogypsum in the production of white textured paints // *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 380. P. 134888. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134888

16. Кочетков А.В., Янковский Л.В. Применение фосфогипса для строительства монолитных слоев дорожной одежды // *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2017. № 4. С. 91–102. DOI: 10.15593/24111678/2017.04.07. EDN YLBFDU.

17. Яшин С.О., Борисенко Ю.Г. Свойства битумоминеральных композиций, модифицированных фосфогипсом // *Строительные материалы*. 2011. № 1. С. 14–15. EDN NQTZXN.

18. Zhang H., Wencui C., Yijun C. Flotation separation of quartz from gypsum using benzyl quaternary ammonium salt as collector // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 576. P. 151834. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151834

19. Губская А.Г., Осипенко В.В. Влияние искусственного гипсового камня на основе фосфолугидрата ОАО «Гомельский химический завод» на свойства цемента // *Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий : мат. IX Междунар. науч.-практ. конф.* 2018. С. 64–68.

20. Muthukumar P., Shewale M., Asalkar S., Shinde N., Korke P., Anitha M. et al. Experimental study on light weight panel using phosphogypsum // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 49. Pp. 1852–1856. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.08.056

21. Ajam L., Ouedzou M.B., Felfoul H.S., Mensi R.E. Characterization of the Tunisian phosphogypsum and its valorization in clay bricks // *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. Issue 10. Pp. 3240–3247. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.05.009

22. Zhou J., Gao H., Shu Zh., Wang Y., Yan Ch. Utilization of waste phosphogypsum to prepare non-fired bricks by a novel Hydration–Recrystallization process // *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 34. Pp. 114–119. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.045

23. Zhou J., Sheng Z., Li T., Shu Zh., Chen Y., Wang Y. Preparation of hardened tiles from waste phosphogypsum by a new intermittent pressing hydration // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. Issue 6. Pp. 7237–7245. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.117

24. Абраменко А.А. Разработка безобжиговой технологии переработки фосфогипса с учетом раннего прогнозирования свойств композита // *Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий : мат. IX Междунар. науч.-практ. конф.* 2018. С. 7–17.

25. Lyubomirskiy N., Bakhtin A., Fic S., Szafraniec M., Bakhtina T. Intensive ways of producing carbonate curing building materials based on lime secondary raw materials // *Materials*. 2020. Vol. 13. Issue 10. P. 2304. DOI: 10.3390/ma13102304

Поступила в редакцию 9 октября 2023 г.

Принята в доработанном виде 11 декабря 2023 г.

Одобрена для публикации 29 января 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: **Тамара Алексеевна Бахтина** — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного инжиниринга и материаловедения, Институт «Академия строительства и архитектуры»; **Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского (КФУ им. В.И. Вернадского)**; 295000, г. Симферополь, ул. Киевская, д. 181; РИНЦ ID: 840822; Scopus: 57202813160; ResearcherID: N-8860-2016; ORCID: 0000-0002-5241-0074; t.bakhtina83@gmail.com;

Николай Владимирович Любомирский — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительного инжиниринга и материаловедения, Институт «Академия строительства и архитектуры»; **Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского (КФУ им. В.И. Вернадского)**; 295000, г. Симферополь, ул. Киевская, д. 181; РИНЦ ID: 779436; Scopus: 57202812296; ResearcherID: Y-4548-2019; ORCID: 0000-0001-6298-5077; niklub.ua@gmail.com;

Александр Сергеевич Бахтин — кандидат технических наук, доцент кафедры строительного инжиниринга и материаловедения, Институт «Академия строительства и архитектуры»; **Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского (КФУ им. В.И. Вернадского)**; 295000, г. Симферополь, ул. Киевская, д. 181; РИНЦ ID: 846523; Scopus: 57191596769; ResearcherID: N-9489-2016; ORCID: 0000-0001-6255-8948; aleserba@mail.ru;

Герман Русланович Биленко — аспирант кафедры строительного инжиниринга и материаловедения, Институт «Академия строительства и архитектуры»; **Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского (КФУ им. В.И. Вернадского)**; 295000, г. Симферополь, ул. Киевская, д. 181; РИНЦ ID: 1099392; ger-bilenko@yandex.ru;

Иван Анатольевич Тюнюков — аспирант кафедры строительного инжиниринга и материаловедения, Институт «Академия строительства и архитектуры»; **Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского (КФУ им. В.И. Вернадского)**; 295000, г. Симферополь, ул. Киевская, д. 181; utyunyukovv@mail.ru.

Вклад авторов:

Бахтина Т.А. — научное руководство, написание исходного текста, итоговые выводы.

Любомирский Н.В. — научное руководство, концепция исследования.

Бахтин А.С. — развитие методологии, написание и редактирование исходного текста, итоговые выводы.

Биленко Г.Р. — проведение лабораторных испытаний, обработка результатов, оформление текста.

Тюнюков И.А. — проведение лабораторных испытаний, обработка результатов, оформление текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Murali G., Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials: Review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023; 25:960-987. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.05.272
2. Calderón-Morales B.R.S., García-Martínez A., Pineda P., García-Tenório R. Valorization of phosphogypsum in cement-based materials: limits and potential in eco-efficient construction. *Journal of Building Engineering*. 2021; 44:102506. DOI: 10.1016/j.job.2021.102506
3. Rashad A.M. Phosphogypsum as a construction material. *Journal of Cleaner Production*. 2017; 166:732-743. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049
4. Wei Z.Q., Zhang Q., Li X.B. Crystallization kinetics of α -hemihydrate gypsum prepared by hydrothermal method in atmospheric salt solution medium. *Crystals*. 2021; 11(8):843. DOI: 10.3390/cryst1108-0843
5. Meshcheryakov Yu.G., Fedorov S.V. Complex industrial processing of Khibiny apatite concentrate. *Increasing the efficiency of production and use of gypsum materials and products : materials of the IX international scientific and practical conference*. 2018; 124-127. (rus.).
6. Yang L., Zhang Y., Yan Y. Utilization of original phosphogypsum as raw material for the preparation of self-leveling mortar. *Journal of Cleaner Production*. 2016; 127:204-213. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.04.054
7. Wei Z., Deng Z. Research hotspots and trends of comprehensive utilization of phosphogypsum: Bibliometric analysis. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2022; 242:106778. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2021.106778
8. Macías F., Cánovas C.R., Cruz-Hernández P., Carrero S., Asta M.P., Nieto J.M. et al. An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations. *Journal of Hazardous Materials*. 2017; 331:99-108. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.02.015
9. Tian T., Yan Y., Hu Z., Xu Y., Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete. *Construction and Building Materials*. 2016; 115:143-152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028
10. Li B., Li L., Chen X., Ma Y., Zhou M. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbide slag for use as cement retarder. *Construction and Building Materials*. 2022; 338:127630. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127630

11. Ilin A.P., Kochetkov S.P., Bryl S.V., Rukhlin G.V. Problems and prospects of usage of secondary products of processing of natural phosphates for construction materials. *Ecology and Construction*. 2016; 4:21-29. EDN ZHLAPL. (rus.).
12. Liu S., Fang P., Ren J., Li S. Application of lime neutralised phosphogypsum in supersulfated cement. *Journal of Cleaner Production*. 2020; 272:122660. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122660
13. Singh M. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. *Cement and Concrete Research*. 2002; 32(7):1033-1038. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00723-8
14. Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y. et al. Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum. *Construction and Building Materials*. 2020; 243:118091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118091
15. Valančius Z., Vaickelionienė R., Vaickelionis G., Makčinskas P. Use of an industrial by-product phosphogypsum in the production of white textured paints. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 380:134888. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134888
16. Kochetkov A.V., Yankovsky L.V. Application of phosphogypsum for the construction of indistinguishable layers of road pavement. *Transport facilities. Ecology*. 2017; 4:91-102. DOI: 10.15593/24111678/2017.04.07. EDN YLBFDU. (rus.).
17. Yashin S.O., Borisenko Yu.G. Properties of bitumen-mineral compositions modified with phosphogypsum. *Materials for Road Construction*. 2011; 1:14-15. EDN NQTZXN. (rus.).
18. Zhang H., Wencui C., Yijun C. Flotation separation of quartz from gypsum using benzyl quaternary ammonium salt as collector. *Applied Surface Science*. 2022; 576:151834. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151834
19. Gubskaya A.G., Osipenko V.V. The influence of artificial gypsum stone based on phosphohemihydrate OJSC “Gomel Chemical Plant” on the properties of cement. *Increasing the efficiency of production and use of gypsum materials and products : materials of the IX international scientific and practical conference*. 2018; 64-68. (rus.).
20. Muthukumar P., Shewale M., Asalkar S., Shinde N., Korke P., Anitha M. et al. Experimental study on light weight panel using phosphogypsum. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 49:1852-1856. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.08.056
21. Ajam L., Ouezdou M.B., Felfoul H.S., Mensi R.E. Characterization of the Tunisian phosphogypsum and its valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials*. 2009; 23(10):3240-3247. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.05.009
22. Zhou J., Gao H., Shu Zh., Wang Y., Yan Ch. Utilization of waste phosphogypsum to prepare non-fired bricks by a novel Hydration–Recrystallization process. *Construction and Building Materials*. 2012; 34:114-119. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.045
23. Zhou J., Sheng Z., Li T., Shu Zh., Chen Y., Wang Y. Preparation of hardened tiles from waste phosphogypsum by a new intermittent pressing hydration. *Ceramics International*. 2016; 42(6):7237-7245. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.117
24. Abramenko A.A. Development of non-firing technology for processing phosphogypsum, taking into account early prediction of the properties of the composite. *Increasing the efficiency of production and use of gypsum materials and products : materials of the IX International scientific and practical conference*. 2018; 7-17. (rus.).
25. Lyubomirskiy N., Bakhtina A., Fic S., Szafraniec M., Bakhtina T. Intensive ways of producing carbonate curing building materials based on lime secondary raw materials. *Materials*. 2020; 13(10):2304. DOI: 10.3390/ma13102304

Received October 9, 2023.

Adopted in revised form on December 11, 2024.

Approved for publication on January 29, 2024.

B I O N O T E S : **Tamara A. Bakhtina** — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Construction Engineering and Materials Science, Academy of Construction and Architecture; **V.I. Vernadsky Crimean Federal University**; 181 Kiyevskaya st., Simferopol, 295000, Russian Federation; ID RSCI: 840822; Scopus: 57202813160; ResearcherID: N-8860-2016; ORCID: 0000-0002-5241-0074; t.bakhtina83@gmail.com;

Nikolay V. Lyubomirskiy — Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Construction Engineering and Materials Science, Academy of Construction and Architecture; **V.I. Vernadsky Crimean Federal University**; 181 Kiyevskaya st., Simferopol, 295000, Russian Federation; ID RSCI: 779436; Scopus: 57202812296; ResearcherID: Y-4548-2019; ORCID: 0000-0001-6298-5077; niklub.ua@gmail.com;

Aleksandr S. Bakhtin — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Construction Engineering and Materials Science, Academy of Construction and Architecture; **V.I. Vernadsky Crimean Federal University**; 181 Kiyevskaya st., Simferopol, 295000, Russian Federation; ID RSCI: 846523; Scopus: 57191596769; ResearcherID: N-9489-2016; ORCID: 0000-0001-6255-8948; aleserba@mail.ru;

German R. Bilenko — postgraduate student of the Department of Construction Engineering and Materials Science, Academy of Construction and Architecture; **V.I. Vernadsky Crimean Federal University**; 181 Kiyevskaya st., Simferopol, 295000, Russian Federation; ID RSCI: 1099392; ger-bilenko@yandex.ru;

Ivan A. Tyunyukov — postgraduate student of the Department of Construction Engineering and Materials Science, Academy of Construction and Architecture; **V.I. Vernadsky Crimean Federal University**; 181 Kiyevskaya st., Simferopol, 295000, Russian Federation; utyunyukovv@mail.ru.

Contribution of the authors:

Tamara A. Bakhtina — scientific supervision, writing the original text, final conclusions.

Nikolay V. Lyubomirskiy — scientific leadership, research concept.

Aleksandr S. Bakhtin — development of methodology, writing and editing of the original text, final conclusions.

German R. Bilenko — conducting laboratory tests, processing results, formatting text.

Ivan A. Tyunyukov — conducting laboratory tests, processing results, formatting text.

The authors declare no conflict of interest.