

# СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-11-8-23

<sup>1</sup>Алфимова Н.И., <sup>1</sup>Пириева С.Ю., <sup>1</sup>Елистраткин М.Ю., <sup>1</sup>Кожухова Н.И., <sup>2</sup>Титенко А.А.<sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова<sup>2</sup>ООО «Инжиниринговый центр БелГУ»

\*E-mail: alfimovan@mail.ru

## ОБЗОРНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ИЗ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

**Аннотация.** Большой объём научных публикаций и аналитических материалов, посвящённых проблеме гипсосодержащих отходов (ГСО), создаёт понимание её огромных масштабов для многих государств, назревшей необходимости поиска решений, но также и возможностей, открывающихся при разработке и внедрении эффективных технологий утилизации ГСО в разных сферах строительной отрасли. В данной статье проведён анализ актуальных технологических подходов к переработке ГСО в рамках основного из возможных направлений утилизации – получения гипсовых вяжущих. В частности, установлено, что применительно к гипсосодержащим отходам использование традиционных технологий по синтезу вяжущих из природного сырья, в большинстве случаев не является приемлемым ввиду непостоянства их вещественного состава, содержания большого количества примесей и высокой дисперсности. По этой причине, наиболее прогрессивные из предложенных различными исследователями технологий предусматривают мероприятия по коррекции указанных недостатков сырья, либо предполагают синтез целевого продукта (высококачественного гипсового вяжущего) основанный на иных принципах – выращивание кристаллов благоприятной геометрии и свойств в солевых и кислотных растворах. Данные методы отличаются повышенной сложностью, вредностью для оборудования и персонала, ведут к образованию вторичных отходов, что снижает привлекательность их внедрения в широкую практику. Синтез вяжущих из ГСО методом прокаливания является технологически и организационно наиболее простым, однако сами вяжущие отличаются невысокими физико-механическими показателями. Важным ресурсом повышения их рентабельности и инвестиционной привлекательности представляется возможность обеспечения комплексной переработки сырья с получением на выходе не только вяжущих, но и других кондиционных продуктов, при минимальном образовании вторичных отходов. Создание такой технологии переработки ГСО и ее реализация в промышленных масштабах позволит существенно увеличить объёмы перерабатываемых гипсосодержащих отходов, решить не только экологические вопросы, но и расширять сырьевую базу регионов, где остро стоят данные вопросы.

**Ключевые слова:** гипсосодержащие отходы, фосфогипс, борогипс, цитрогипс,  $\alpha$ -полугидрат гипса,  $\beta$ -полугидрат гипса, автоклавная обработка, химические растворы.

**Введение.** Утилизация гипсосодержащих отходов (ГСО) различных промышленных производств является актуальной проблемой для многих регионов по всему миру. Существует большое количество доказанных научно и апробированных практически направлений утилизации ГСО [1], в частности, в цементной промышленности (компонент сырьевой смеси [2, 3] регулятор сроков схватывания [4–6]); дорожном строительстве (материал насыпи [7], компонент смеси для дорожного покрытия [8], модификатор битума [9]); при производстве строительных материалов (пенобетон [10], газобетон [11], серно-полимерный бетон [12], отделочная плитка [13, 14], штукатурные [15, 16] и тампонажные растворы [17] и др.); керамические материалы (плитка [18], кирпич [19], керамзит [20]) вяжущие вещества ( $\alpha$ -

$\beta$ - полугидрат кальция [21, 22 и др.], композиционные вяжущие гидратационного твердения [23–25], щелочеактивированные вяжущие [26, 27]).

Однако несмотря на такой большой объём изысканий различных научных групп по всему миру и опробованных возможных направлений утилизации, лишь порядка 15 % данного сырья перерабатывается, остальное по-прежнему накапливается в отвалах и шламбассейнах, приводя к отчуждению значительных территорий и нанося вред экологической обстановке регионов [1]. Организация производства вяжущих из ГСО в промышленных объёмах позволила бы существенно повысить процент утилизации данного сырья, а также расширить минерально-сырьевую базу ряда регионов.

Применение стандартных технологий, используемых при переработке природного гипсового камня, в случае использования ГСО, как

правило не является эффективным. Это обусловлено рядом особенностей отходов: во-первых, нестабильностью вещественного состава и наличием большого количества примесей, что требует поиска способов их очистки или внесения изменений в технологический режим; во-вторых, высокой дисперсностью сырья, которая отражается на качестве конечного продукта, что также требует разработки дополнительных мероприятий по решению данной проблемы [28–30 и др.]. Все это затрудняет разработку единого алгоритма и технологии получения высококачественных вяжущих на основе ГСО.

Связи с вышеизложенным, целью работы явился анализ возможных способов и подробное рассмотрение технологических переделов при производстве вяжущих из гипсосодержащих отходов различных производств, выявление их достоинств и недостатков и возможности использования данных способов для организации рентабельной технологии производства гипсовых вяжущих в промышленных объемах.

**Методология.** Литературный обзор проводился путем обработки, анализа и обобщения данных из открытых первоисточников, представленных на портале Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU; коллекции классических полнотекстовых журналов издательства Elsevier на платформе ScienceDirect; поисковой системы Google Scholar.

#### **Основная часть.**

##### **Способы синтеза гипсовых вяжущих**

Анализ литературных источников показал, что в Китае, занимающем первое место по объемам добычи фосфатов [31] в качестве способа синтеза  $\alpha$ -полугидрата из фосфогипса чаще всего рассматривается метод солевых растворов. Данный способ отличается большим количеством вариаций применяемых модификаторов, влияющих на скорость и морфологию образующихся кристаллов, и большая часть исследований направлена на оптимизацию процесса синтеза именно с этой позиции. Для данного способа характерны многостадийность, четкий пооперационный контроль и потребность в большом количестве химических реагентов.

Так авторами [21], рассмотрена возможность получения  $\alpha$ -полугидрата в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  под атмосферным давлением, а также исследовать влияние малеиновой кислоты, выступающей в качестве модификатора, на скорость дегидратации и морфологию кристаллов. В качестве объектов исследования выступал фосфогипс, полученный на заводе по производству фосфатных удобрений в провинции Гуйчжоу, Китай; сульфат натрия аналитического качества ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), оксид кальция ( $\text{CaO}$ ) и малеиновая кислота ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ )

производства Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Шанхай, Китай. Эксперименты проводились в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при разных температурах (85, 90, 95 и 97 °С) и молярных концентрациях. Сначала 1,5 л раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,35; 0,70; 1,06 и 1,41 М) и малеиновой кислоты (0,00, 1,44, 2,88, 4,32 и 5,76 мМ) предварительно разогревались на масляной бане после чего вводилось 500 г фосфогипса. По достижению заданной температуры, осуществлялось перемешивание суспензии со скоростью 200 об/мин. Во время реакции дегидратации производился отбор горячей суспензии через определенные промежутки времени и осуществлялась фильтрация. Полученный фильтрат трижды промывали кипящей водой и дважды чистым этанолом, перед 2-х часовой сушкой в сушильном шкафу при температуре 60 °С. Анализируя полученные результаты авторы сделали выводы, что  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  обладает хорошей обезвоживающей способностью, при этом время дегидратации сокращается с ростом концентрации и температуры раствора сульфата натрия. Был выявлен ингибирующий эффект малеиновой кислоты. При ее отсутствии в системе  $\alpha$ -полугидрат представлен столбчатыми кристаллами с доминирующими кристаллическими плоскостями (4 0 0) и (2 0 0). Увеличение концентрации  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  в системе приводит к уменьшению кристаллов в длину и росту их в ширину, с преимущественными кристаллическими плоскостями (2 0 4). Также выявлено, что кристаллическая плоскость (1 1 1) является наиболее стабильной для  $\alpha$ -полугидрата.

В работе [32] исследовалась возможность получения  $\alpha$ -полугидрата из фосфогипса (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Шанхай, Китай) в растворе  $\text{CaCl}_2$ , при этом качестве кристаллического модификатора для регулирования морфологии полугидрата была рассмотрена L-аспарагиновая кислота (L-Asp).

Процесс дегидратации осуществлялся в 1,5 л раствора  $\text{CaCl}_2$  (2,97 М) при 95 °С, концентрация L-Asp составила – 0,00; 0,63; 1,25; 1,88; 2,50 мМ. Приготовление суспензии, отбор проб осуществлялся аналогично, описанным в работе [21]. На основании полученных результатов авторы делают вывод об эффективности L-Asp как кристаллического модификатора. В частности, с увеличением концентрации L-Asp от 0,00 до 2,50 мМ, полугидрат становится преимущественно представлен кристаллами, укороченными в длину и увеличенными в ширину, соотношение сторон уменьшается с 5,74 до 1,21, при этом средняя ширина увеличивается с 11,04 до 27,63 мкм, что, по мнению авторов, способствует росту соотношения прочность на изгиб/сжатие от  $(6,2 \pm 0,6) / (13,1 \pm 1,1)$  МПа до  $(10,7 \pm 0,7) / (30,2 \pm 1,4)$  МПа соответственно. Так же авторы отмечают,

что гипсовый камень из вяжущего полученного с добавлением 2,50 мМ L-Asp отличается большей плотностью и однородностью новообразований по морфологии сравнении с гипсовым камнем из немодифицированного вяжущего.

Использованию  $\text{CaCl}_2$  в качестве среды для получения вяжущего из фосфогипса также посвящена работа [33]. В частности, авторами рассмотрена возможность многократного повторного использования раствора  $\text{CaCl}_2$  при изготовлении вяжущих и влияние рециркуляции на качество конечного продукта. В качестве объектов исследования использовался фосфогипс Hubei Yihua Fertiliser Co., Ltd (город Ичан, Китай), раствор  $\text{CaCl}_2$  (24 мас. %), в качестве модификатора для контроля морфологии кристаллов применялся сульфат натрия.

Вяжущее изготавливали путем смешения 500 г фосфогипса с 1000 г раствора  $\text{CaCl}_2$  (24 мас. %) трехгорлой колбе (2000 мл). Скорость перемешивания составляла  $60 \pm 5$  об/мин, температура протекания реакции –  $97 \pm 1$  °С, одновременно в систему вводился модификатор в нужной концентрации. Через определенные временные интервалы (10, 20, 30, 60, 120, 150 мин) осуществлялся отбор суспензии в количестве 5 мл с целью контроля процесса дегидратации. После завершения процесса производилось отделение твердой фазы от жидкой, полученное вяжущее промывалось и отправлялось на сушку при температуре 80 °С с последующим контролем морфологии новообразований и свойств. Отфильтрованный раствор возвращался в процесс производства, его потери компенсировались новым раствором аналогичной концентрации. Процесс рециркуляции повторялся несколько раз.

Авторами было установлено, что увеличение циклов рециркуляции раствора до 6 раз способствует росту соотношения параметров кристаллов длина/диаметр от 0,9 до 7,6. При этом 2-х часовая прочность на изгиб и 3-х дневная прочность на сжатие образцов, в сравнении с контрольными, полученными по автоклавной технологии, снизилась от  $4,7 \pm 0,2$  МПа до  $1,6 \pm 0,2$  МПа и от  $37,6 \pm 0,4$  МПа до  $5,6 \pm 0,2$  МПа соответственно. Однако контроль концентрации модификатора, вводимого после каждого цикла переработки способствовал образованию кристаллов со средним значением отношения длина/диаметр близким к 1, при этом наблюдалась убывающая тенденция данного параметра от цикла к циклу. Прочность при изгибе образцов в возрасте 2 ч составила от  $4,2 \pm 0,3$  МПа до  $5,1 \pm 0,1$  МПа, в возрасте прочность при сжатии в возрасте 3-х дней лежала в диапазоне от  $27,3 \pm 0,5$  МПа до  $41,2 \pm 0,1$ , что соответствует требованиям стандарта ИС/Т 2038-2010. Таким образом, авторы

приходят к общему выводу, что при определенных параметрах технологического процесса и его контроля, повторное многократное использование раствора  $\text{CaCl}_2$  (до 6 раз) является вполне приемлемым для получения, вяжущего, соответствующего требованиям стандарта.

Работа [34] также направлена на изучение синтеза  $\alpha$ -полугидрата из фосфогипса в растворе  $\text{CaCl}_2$ . При этом авторами рассмотрена возможность повышения качества конечного продукта за счет предварительной очистки фосфогипса (Hubei Yihua Fertiliser Co., Ltd, Китай) с применением « $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$  метода». Процесс синтеза вяжущего аналогичен ранее описанным (синтез, промывка и сушка). Анализ полученных результатов показал, что, не смотря на более продолжительный цикл синтеза, вяжущее, полученное из очищенного фосфогипса, в сравнении с контрольным из неочищенного, содержит значительно меньшее количество примесей, отличается большей белизной и показателями прочности на изгиб в возрасте 2 ч на 18 %, прочности на изгиб и сжатие в возрасте 3-х дней на 20 и 33 % соответственно.

Коллектив авторов Кафедры инженерной экологии (Университет Чжэцзян, Ханчжоу, Китай) в своих работах [35–37] рассмотрел возможность получения  $\alpha$ -полугидрата из гипса, образующегося в результате десульфуризации дымовых газов (FGD-гипс).

Так, в частности, в работе [35] эксперимент проводился с использованием лабораторного оборудования. В качестве дегидратационной среды выступала смесь  $\text{CaCl}_2$  (3,0 М),  $\text{MgCl}_2$  (1,0 М), а также  $\text{KCl}$ , концентрация которого варьировалась от 0 до 0,263 М. Дегидратация суспензии, полученной путем смешения 1 л предварительно нагретого солевого раствора и 324 г FGD-гипса осуществлялась в специальном стеклянном реакторе при температуре 95 °С ( $\pm 0,3$  °С). Твердые образцы 4 раза промывались кипящей деионизированной водой и один раз ацетоном, после чего осуществлялась сушка при температуре 60 °С в течение 2 ч. Комплексное исследование полученного вяжущего позволило установить, что скорость дегидратации увеличивалась, когда концентрация ионов  $\text{K}^+$  был на низком уровне (например, менее 0,035 М), в тоже время увеличение концентрации ионов  $\text{K}^+$  сильно замедляет зарождение и рост кристалла  $\alpha$ -полугидрата и вызвал осаждение ангидрита. При этом ионы  $\text{K}^+$  за счет своей адсорбции на границах кристаллов, положительно влияют на их морфологию.

В работе [36] авторы приводят данные по изучению морфологии кристаллов вяжущего, полученного из FGD-гипса (Электростанция

Hangzhou Banshan, Китай) в 1 л раствора электролита содержащего 30,0 мас. %  $\text{CaCl}_2$ ; 2,0 мас. %  $\text{MgCl}_2$ ; 0,50 мас. %  $\text{KCl}$  и определенное количество добавок тартрата калия-натрия ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  и  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М) или цитрата натрия ( $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-5}$  и  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М). Последовательность процесса, температурный режим и способы последующей обработки вяжущего были аналогичны описанным в работе [35]. На основании проведенных исследований авторы делают вывод о возможности получения  $\alpha$ -полуhydrата из FGD-гипса в растворе Ca–Mg–K–Cl без добавок при 95 °C и атмосферном давлении. Добавки тартрата калия-натрия и цитрата натрия при низкой концентрации оказывают значительное влияние на скорость дегидратации и морфологию кристаллов. В частности, введение тартрата калия-натрия ( $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $2,5 \cdot 10^{-2}$  М) уменьшает скорость обезвоживания и увеличивает у кристаллов соотношение длина/ширина, что неблагоприятно сказывается на прочности конечного продукта. В тоже время введение цитрата натрия ( $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,0 \cdot 10^{-5}$  М) незначительно увеличивает скорость обезвоживания и уменьшает отношение длина/ширина кристаллов, что благоприятно отражается на прочностных характеристиках вяжущего.

В работе [37], была рассмотрена возможность получения вяжущего из FGD-гипса (завод Xiaoshan Power, провинция Чжэцзян, Китай). Эксперимент проводился на пилотной установке, процесс производства состоял из нескольких этапов: 1 – приготовление солевого раствора из трех видов солей (25 мас.%  $\text{CaCl}_2$ , 2,0 мас.%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 1,0 мас.%  $\text{KCl}$ ); 2 – введение FGD-гипса в раствор и воды с целью получения 15-25 мас.% гипсовой суспензии; 3 – обработка паром с давлением 0,8 МПа и температурой 250 °C в специальной установке, с последующим поддержанием постоянной температуры 94 °C ( $\pm 2$  °C); 4 – введение модификаторов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ; 5 – отбор проб для промежуточного контроля до подтверждения факта получения  $\alpha$ -полуhydrата; 6 – перемещение продукта в циклон с целью разделения путем промывки и фильтрации. Далее солевой раствор возвращался в процесс производства, а вяжущее направлялось на сушку. Общая длительность процесса составляла 5–6 часов. 2-х часовая прочность на изгиб полученного вяжущего составляла 6,8–7,3 МПа, предел прочности при сжатии 12,2–23,3 МПа, в сухом состоянии – 29,6–37,9 МПа.

В работе [38] также рассмотрена возможность получения  $\alpha$ -полуhydrата из FGD гипса (Электростанция в провинции Чжэцзян, Китай) в солевом растворе 4,0 М Ca ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0, 8,75, 17,50, 43,75, 87,50 мМ) при температуре

95 °C и атмосферном давлении. Авторами было установлено, что при концентрации  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – 8,75 мМ фазовый переход заканчивается за 6,7 ч, а вяжущее на 98,23 % представлено  $\alpha$ -полуhydrатом, при этом двухчасовая прочность на сжатие составила – 17,2 МПа, на изгиб – 5,9 МПа, аналогичные показатели в возрасте 3-х дней составили 37,4 МПа на сжатие и 11,2 МПа на изгиб. Также авторы отмечают снижение риска коррозии в сравнении с вяжущими полученными в хлоридной системе ( $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{KCl}$ ).

Возможность синтеза, вяжущего в условиях повышенного атмосферного давления и температуры, была также рассмотрена в работе [39]. Вяжущее было получено из фосфогипса, образовавшегося при производстве фосфорной кислоты (заводе города Сяньфань Провинция Хубэй) путем обработки паром низкого давления – 0,12 МПа, 120 °C в течение 16 ч и при более высоком давлении пара – 0,8 МПа, температуре – 180 °C в течение 8 часов. После автоклавной обработки образцы 24 часа выдерживались в этаноле. Анализ полученных вяжущих показал, что при использовании первого режима кристаллическая фаза в основном превратилась из двуhydrата в полуhydrат, в то время как использование второго режима способствовало полной дегидратации с переходом двухводного гипса в ангидрит.

Авторами работы [40] был предложен состав многокомпонентного вяжущего полученного путем смешения гидратированной извести, летучей золы, гранулированного доменного шлака, мраморной пыли и химических добавок с  $\alpha$ -гипсом. Получение  $\alpha$ -полуhydrата осуществлялось в две стадии: на первой – производилась очистка фосфогипса (M/s Rashtriya Chemicals & Fertilizers, Mumbai) на экспериментальной установке (Центральный научно-исследовательский институт зданий, Рурки). Процесс очистки заключался в растворении примесей путем смешения с водой, мокром просеивании с помощью виброгрохота с целью удаления богатой примесями крупной фракции, после чего для удаления водорастворимых примесей суспензия центрифугировалась и высушивалась во вращающейся сушилке при температуре 110–120 °C.

После очистки фосфогипс смешивался в равном объеме с водой и для активации процесса дегидратации в систему вводился модификатор (сукцинат натрия, цитрат калия и сульфат натрия). Дегидратация осуществлялась в условиях повышенного давления пара (1,75 кгс/см<sup>2</sup>), длительность процесса составляла 1,5–2 часа. После чего гипс отфильтровывался и сушился при температуре 130 °C. В зависимости от вида и количества модификатора авторам удалось получить  $\alpha$ -полуhydrат с пределом прочности при

сжатии от 15,2 до 28,85 МПа, максимальные показатели были достигнуты при использовании 0,20 % сукцината натрия.

Авторами патента [41] предложен способ получения вяжущего из цитрогипса путем перекристаллизации в автоклаве. При этом отход предварительно подвергают репульсации, затем он проходит стадию очистки методом безреагентной флотации под воздействием полиакриламида, после чего в полученную пульпу добавляют смесь сульфата меди и сульфата натрия в соотношении 1:2 в количестве 1,2–1,5 кг/м<sup>3</sup> и отправляют в автоклав. Данным способом, в зависимости от количества сульфатов в смеси  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , авторами было синтезировано вяжущее с прочностью на изгиб в двухчасовом возрасте 3,4–5,4 МПа и прочностью при сжатии 5,8–12,5 МПа. Данный способ выступил в качестве прототипа для разработки метода получения вяжущего из борогипса [42]. Последовательность процесса включала в себя репульсацию ГСО; извлечение дигидрата сульфата кальция путем флотации в пенный продукт, в качестве флотационных агентов, в данном случае использовалась смесь натриевых солей жирных кислот (олеат натрия, стеарат натрия, пальметат натрия) и жидкого натриевого стекла добавляемых в определенных пропорциях; обезвоживание  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в автоклаве после обработки серной кислотой и гидроксидом кальция в интервале рН 2–7.

Сотрудниками Челябинского государственного университета предложен способ синтеза гипсовых вяжущих из гипсосодержащих шламов, получаемых при нейтрализации сточных вод машиностроительных и аналогичных предприятий [43]. Процесс изготовления предлагается проводить в три стадии: на первой осуществляется смешение гипсосодержащего шлама с гидролизной серной кислотой до достижения рН, равного 7...8, на второй – смешивают солянокислый раствор травления металла и доломитовую пыль уноса до рН, равного 7...8. Первые две стадии смешения осуществляются при температуре среды 70–80 °С. На третьей стадии смесь передается в сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 150–320 °С сушится и одновременно измельчается до размера частиц 10...15 мкм. Применение данного способа позволяет получить вяжущее с прочностью при сжатии 37,4–68,8 МПа.

В испытательной лаборатории ООО «ВНИИСТРОМ-НВ» проведены исследования по получению  $\alpha$ -полугидрата из фосфогипса методом автоклавной обработки [44]. Сущность метода заключалась в 4-х часовой выдержке сырья при давлении 1,3 атм, дальнейшей 2-х часовой выдержке при 4 атм., 12-ти часовой

сушке (105–120 °С), дроблении и помоле. При этом авторами разработки исследовалось влияние различных добавок на процессы кристаллообразования, скорость твердения и подвижность вяжущих как по отдельности, так и в комплексе. За счет оптимизации рецептурно-технологических параметров, авторами было получено вяжущее с прочностью до 60 МПа.

На базе Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, сотрудниками кафедры промышленной экологии под руководством Свергузовой С.В. был разработан способ получения гипсовых вяжущих из отходов производства лимонной кислоты – цитрогипс (ОАО «ЦитроБел», г. Белгород) [45–49], сущность которого заключалась в дегидратации ГСО в растворе серной кислоты с последующей обработкой СаО. Получаемое в ходе реакции дегидратации вяжущее было представлено полугидратом сульфата кальция и ангидритом, содержание которых в системе зависело от начальной температуры гипсосодержащих отходов и мольного соотношения  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ . Авторы разработки отмечают возможность получения данным способом вяжущего с прочностью до 30 МПа.

Данный способ был также апробирован при получении гипсового вяжущего из фосфогипса (Гебес, Тунис). В ходе эксперимента было получено вяжущее состоящее из полугидрата сульфата кальция и ангидрита с переделом прочности в возрасте 28 суток 6–10 МПа [50].

Существует достаточно большое количество исследований, направленных на изучение возможности получения, вяжущих методом прокаливания при различных температурах. В частности, в работе [22] авторы рассматривают возможность получения  $\beta$ -полугидрата из фосфогипса (Завод удобрений Уберабы, Штат Минас-Жерайс, Бразилия) обжиговым способом, при этом варьируемыми параметрами в исследовании выступают время пребывания в печи (1 час, 2 часа и 5 ч) и температура (120 °С, 150 °С и 200 °С), а выходными контролируемыми – процент содержания  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в конечном продукте и энергозатраты. В ходе исследований авторами установлено, что при минимальных затратах электроэнергии при температуре 120 °С и длительности процесса 1 ч, переход двугидрата в полугидрат не обеспечивается. Оптимальными параметрами с точки зрения энергоэффективности являются температура 150 °С и длительность обработки 1 ч, при этом содержание полугидрата в конечном продукте составило – 73 %. Увеличение длительности процесса до 2 ч привело к росту энергопотребления на 28 % и содержанию полугидрата до 91 %; при 5 часовом прокаливании

расход энергии увеличился еще на 84 % в сравнении с 2-х часовым при том же содержании полу-гидрата – 91 %.

Исследователями в работе [51] показана возможность получения вяжущего из фосфогипса путем обжига в течении 2-х часов при температуре 180 °С. Полученное вяжущее на 75,24 % состоит из  $\beta$ -полу-гидрата и обладает прочностью на сжатие 9,6 МПа. Также авторами была рассмотрена возможность повышения прочности вяжущих за счет использования трех видов суперпластификаторов на основе поликарбоневой кислоты, нафталина (FDN) и лигнина. В ходе исследования было выявлено, что использование суперпластификаторов в количестве 0,7 % от массы позволило повысить прочность гипсового вяжущего при использовании поликарбоневой кислоты до 15 МПа, нафталина – до 14,8 МПа и лигнина – до 13,9 МПа.

Авторами работы [52] было рассмотрено влияние на технологические свойства  $\beta$ -полу-гидрата, синтезируемого из фосфогипса, взятого из открытых штабелей завода по производству удобрений (AB Lifosa, Литва), температуры воздействия в диапазоне от 100 °С до 180 °С с интервалом 20 °С, а также двух видов суперпластификаторов: на основе лигносульфоната BV 3М (Sika) и на основе канифольной смолы Vinmix (Vincents Polyline). В ходе исследований было установлено, что с ростом температуры (до 160–180 °С) закономерно сокращается время разложения (до 4 ч) фосфогипса до полу-гидрата, при этом незначительно увеличивается начало схватывания вяжущего. Введение в систему суперпластификаторов позволило снизить водогипсовое соотношение с 0,8 до 0,43, при этом введении BV 3М (Sika) способствовало увеличению сроков начала и конца схватывания. Использование суперпластификаторов способствовало росту прочности при сжатии в возрасте 2 ч до 15 МПа. Максимальные показатели прочности в возрасте 14 суток (29 МПа) были получены у образцов вяжущего из фосфогипса, обожженного при температуре 180 °С и содержащего в своем составе суперпластификатор на основе канифольной смолы.

Авторы работы [53] показали возможность изготовления звукоизоляционного материала, на основе  $\beta$ -полу-гидрата сульфата кальция, полученного путем прокаливании при температуре 160 °С фосфогипса (завод удобрений Hubei Yihua Fertilizer Inc. Китай). Прочность при изгибе вяжущего в возрасте 2-х часов составляла 2,6 МПа, в

сухом состоянии 4,4 МПа, прочность при сжатии в возрасте 2-х часов во влажном и сухом состоянии – 5,8 и 13,6 МПа соответственно.

УП «НИИСМ» [54] была предложена технология нейтрализации примесей фосфогипса Гомельского химического завода с последующим синтезом  $\alpha$ - и  $\beta$ -полу-гидрата сульфата кальция. Технологический процесс очистки состоит из трех стадий: на первой в фосфогипс вводится известковое молоко (1–1,5 % CaO от массы фосфогипса); на второй – суспензия фосфогипса пропускается через мельницу мокрого помола; третья стадия – кондиционирование при прессовании высушенного до влажности 5–7 % фосфогипса. Далее в зависимости от необходимости получения той или иной модификации вяжущего выбирается тепловой агрегат для дегидратации. Авторы отмечают возможность получения вяжущего марки от Г-7 до Г-13 и выше при использовании автоклавов. В данном случае технология производства включает в себя: нейтрализацию, автоклавную обработку, совмещенную сушку и диспергирование  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ .

Группа исследователей [13, 14] при изготовлении штукатурной плитки – аналога гипсокартона, в качестве вяжущего использовала  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , полученный из фосфогипса (город Ичан, провинции Хубэй, Китай) путем предварительной промывки и прокаливании при температуре 150 °С [13] и 170 °С [14]. Особенностью технологии является то, что процесс изготовления изделий осуществлялся путем прессования (20 МПа) в водной среде предварительно изготовленных путем увлажнения вяжущего гранул. Применение такого режима формования, значительно повысило эффективность использования вяжущего и обеспечило получение изделий с пределом прочности на изгиб 18,9 МПа [13] и 14,7 МПа [14].

О повышении эффективности использования вяжущих, полученных путем прокаливании цитрогипса (ОАО «ЦитроБел», г. Белгород) при температуре 120–140 °С за счет применения метода полусухого прессования при изготовлении изделий на их основе, свидетельствуют данные представленные в патентах [55, 56]. Прочность на сжатие изделий в сухом состоянии составила 19–20 МПа [55] и 20–24 МПа [56].

Таким образом, можно выделить три основным способа переработки гипсосодержащих отходов в вяжущее. Каждый из которых имеет большое количество вариаций, а также обладает рядом достоинств и недостатков (табл. 1)

Таблица 1

**Достоинства и недостатки способов производства гипсовых вяжущих из отходов промышленности**

Способ производства	Достоинства	Недостатки
Синтез при повышенных температурах и атмосферном давлении	Возможность получения высокопрочного вяжущего ( $\alpha$ -полугидрата)	Высокие энергозатраты, потребность в специальном оборудовании, длительность процесса
Метод прокаливания при низких температурах	Доступность оборудования, простота процесса производства	Возможность получения только низкосортного вяжущего ( $\beta$ -полугидрата)
Химический метод (солевые растворы, кислоты)	Низкие энергозатраты, возможность получения высокопрочного вяжущего ( $\alpha$ -полугидрата)	Потребность в химических реагентах, сложность процесса, поэтапный контроль и отбор проб, создание неблагоприятных условий труда, быстрый износ оборудования

**Организация промышленных производств.**

Согласно данным представленным в докладе Бабкина В.В. [57] в конце двадцатого века были попытки организовать и даже функционировали предприятия по производству гипсовых вяжущих из фосфогипса. Так в частности в 1982 году был введен комплекс на базе Воскресенского ОАО «Минудобрения», который состоял из трех линий, укомплектованных импортным оборудованием фирмы «Бабок» общей мощностью 360 тыс.т/год, что позволило осуществлять частичную утилизацию фосфогипса и достигнуть годовой производительности 250 тыс. т гипса. На настоящий момент данная технология устарела и не соответствует современным требованиям, кроме того нейтрализация фосфогипса осуществлялась в растворе, в результате чего формировался поток загрязнённой жидкости и возникал вопрос относительно необходимости ее переработки.

В 1992 г. была предпринята попытка организации линии по переработки фосфогипса для Балаковского АО «Иргиз», мощностью – 216 тыс.т./год гипсового вяжущего. Технология была разработана фирмой «Salzgitter» ее отличительной особенностью являлось сухая нейтрализация фосфогипса, без образования побочных продуктов. Однако по ряду причин линия так и не была запущена.

В этом же докладе Бабакиным В.В. отмечает факт организации опытно-промышленных установок на предприятиях, где накоплены значительные запасы фосфогипса (Воскресенский филиал НИУИФ, Кингисепп, Волхов, Лермонтов), а также наличия разработок в данной области в НИУИФе, ЛенНИИГИПРОХИМе, ЛТИ им. Ленсовета, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Большое количество работ в данном направлении было сделано под руководством доктора технических наук Мещерякова Ю.Г. основные

результаты нашли отражение в монографии [58], в которой наиболее полно представлены результаты многолетней работы, направленной на изучение свойств, разработку технологии и организацию опытно-промышленного производства гипсовых вяжущих и изделий на их основе из фосфогипса Волховского алюминиевого завода.

Необходимо отметить, что в литературных источниках не было найдено информации об организации или апробации производства вяжущих из гипсосодержащих отходов кроме фосфогипса, что объясняется крупнотоннажностью данного сырья.

По мнению Бабкина В.В. наиболее перспективный путь решения проблемы накопления фосфогипса заключается в переработке его на месте образования в серную кислоту с попутным получением вяжущих (цемента, извести) или использования в качестве наполнителя для дорожного строительства. При этом он отмечает, что наиболее оптимальной, на его взгляд, технологией переработки фосфогипса в вяжущие и изделия на их основе, является метод созданный фирмой «Knauf» [57], который имеет три варианта в зависимости от областей дельнейшего использования, получаемого вяжущего [59].

В условиях существующих реалий и ориентации на максимальное импортозамещение, возникает необходимость разработки и собственных технологических линий по переработке гипсосодержащих отходов. Накопленный научный и практический опыт в области возможных способов переработки гипсосодержащих отходов и направлений их использования дает основания говорить о возможности реализации данной идеи.

Наиболее показательным положительным примером комплексной переработки фосфогипса с получением на выходе нескольких видов товарной продукции (гипсовое вяжущее, редкоземельные элементы) является технология ГК

«Скайград». Согласно данным приведенным на сайте компании, на первой стадии технологического цикла осуществляется извлечение РЗЭ, на второй – получение гипсовых вяжущих (Г-3...Г-5). путем дегидратации в гипсоварочных котлах Авторы отмечают, что технология рентабельна только при комплексном подходе к переработке фосфогипса [60].

#### **Выводы:**

– применительно к гипсосодержащим отходам использование традиционных технологий, используемых для синтеза вяжущих из природного сырья, зачастую является не приемлемым, что обусловлено спецификой данного сырья, в частности: непостоянство их вещественного состава и содержание большого количества примесей, требующие разработки дополнительных мероприятий по очистке или корректировке технологического режима; высокая дисперсность ГСО, отрицательно сказывающаяся на свойствах вяжущего и требующая принятия корректирующих мер (введение активаторов процесса кристаллизации, суперпластификаторов, прессование, механическое воздействие и пр.);

– метод автоклавной обработки позволяет синтезировать вяжущие с хорошими физико-механическими характеристиками –  $\alpha$ -полугидрат, однако он отличается большими энергетическими затратами и необходимостью приобретения и обслуживания специального оборудования. Наличие большого количества вариаций данного способа с дополнительным использованием методов очистки, химических реагентов для создания гидратационной среды и прочего, только увеличивают себестоимость конечного продукта и усложняют возможность организации получения вяжущего данным способом в промышленных объемах;

– способ получения, вяжущего в растворах солей, предполагает – синтез вяжущего в особых условиях, его промывку и сушку, при этом обязательным является использование различных модификаторов, обеспечивающих синтез кристаллов вяжущего необходимой морфологии, позволяющей обеспечить получение гипсового камня с физико-механическими характеристиками, отвечающими требованиям стандартов. В случае использования фосфогипса, его предварительная очистка способствует повышению качества конечного продукта, однако вносит дополнительные сложности в процесс производства и увеличивает стоимость конечного продукта. В сравнении с автоклавным, данный способ является менее энергозатратным, однако, требует большого количества химических реагентов, а также строго промежуточного контроля и оперативного корректирования процесса синтеза вяжущего,

что значительно усложняет сам процесс производства;

– синтез вяжущего в кислотах по показателям эффективности схож с методом солевых растворов, к его дополнительным недостаткам можно отнести создание неблагоприятных условий труда, а также быстрый выход из строя оборудования под воздействием агрессивной среды;

– синтез гипсовых вяжущих из ГСО методом прокаливания является технологически и организационно наиболее простым, однако сами вяжущие отличаются невысокими физико-механическими показателями. Основным способом повышения эффективности использования вяжущих, изготовленных данным способом, является применение суперпластификаторов различной природы или специальных приемов формования изделий (полусухое прессование, прессование в водной среде), нивелирующих недостатки вяжущего и позволяющие получать изделия с высокими показателями прочности при изгибе и сжатии;

– не смотря на большое количество исследований, в настоящее время в России нет действующего производства, направленного на переработку гипсосодержащих отходов с синтезом вяжущего в промышленных объемах. Научные результаты, полученные большим количеством исследователей, в основном направлены на сам факт установления возможности переработки того или иного сырья, незначительная часть таких разработок прошла промышленную апробацию в условиях существующих заводов по производству гипсовых вяжущих, также есть сведения об организации небольших опытных производств, основная часть из которых направлена на переработку фосфогипса, как наиболее крупнотоннажного и повсеместно распространенного вида ГСО;

– основным условием создания рентабельной технологии переработки ГСО, представляется возможность комплексной переработки сырья с получением на выходе не только вяжущих, но и других кондиционных продуктов с минимальным образованием вторичных побочных продуктов. Создание такой технологии и ее реализация в промышленных масштабах позволит существенно увеличить объемы перерабатываемых гипсосодержащих отходов, что позволит решить не только экологические вопросы, но и расширять сырьевую базу регионов, где остро стоят данные вопросы.

***Благодарность.** Работа выполнена в рамках реализации деятельности Научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в АПК», Соглашение № 050, от 07.08.2020*



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 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
2. Huang Y., Qian J., Kang X., Yu J., Fan Y., Dang Y., Zhang W., Wang S. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and F on the clinker formation and cement performances // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 203. Pp. 432–442. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.112>
3. Kacimi L., Simon-Masseron A., Ghomari A., Derriche Z. Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 137. Pp. 129–137. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.053
4. Islam G.M.S., Chowdhury F.H., Raihan, M.T., Amit S.K.S., Islam M.R. Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 171. Pp. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.440>
5. Huang Y., Qian J., Lu L., Zhang W., Wang S., Wang W., Cheng X. Phosphogypsum as a component of calcium sulfoaluminate cement: Hazardous elements immobilization, radioactivity and performances // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 248. Pp. 119287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119287>
6. Sevim U.K., Tumen Y. Strength and fresh properties of borogypsum concrete // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 48. Pp. 342–347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.054>
7. Amrani M., Taha Y., Kchikach A., Benzaazoua M., Hakkou R. Phosphogypsum recycling: New horizons for a more sustainable road material application // *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 30. Pp. 101267. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101267>
8. Shen W., Zhou M., Ma W., Hub J., Cai Z. Investigation on the application of steel slag–fly ash–phosphogypsum solidified material as road base material // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 164. Pp. 99–104. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.125
9. Cuadri A.A., Navarro F.J., García-Morales M., Bolívar J.P. Valorization of phosphogypsum waste as asphaltic bitumen modifier // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 279. Pp. 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.058>
10. Tian T., Yun Y., Hu Z.H., Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete // *Constr. Build. Mater.* 2016. Vol. 115. Pp. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028>
11. Vaicūkytė D., Nizevičiūtė D., Kiele A., Janavičius E., Pupeikis D. Effect of phosphogypsum on the stability upon firing treatment of alkali-activated slag // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 184. Pp. 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.213>
12. López F.A., Gázquez M., Alguacil F.J., Bolívar J.P., García-Díaz I., López-Coto I. Microencapsulation of phosphogypsum into a sulfur polymer matrix: physico-chemical and radiological characterization // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 192. Pp. 234–245. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.010
13. Zhou J., Sheng Z., Li T., Shu Z., Wang Y. Preparation of hardened tiles from waste phosphogypsum by a new intermittent pressing hydration // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, Iss. 61. Pp. 7237–7245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.117>
14. Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y., Shen X. Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 243. Pp. 118091. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118091>
15. Romero-Hermida M.I., Borrero-López A.M., Alejandro F.J., Flores-Alés V., Santos A., Franco J.M., Esquivias L. Phosphogypsum waste lime as a promising substitute of commercial limes: A rheological approach // *Cement and Concrete Composites*. 2019. Vol. 95. Pp. 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.007>
16. Винниченко В.И., Костюк Т.А., Мокренко Н.Н., Иващенко Т.Г. Строительные материалы на основе фосфогипса // *Сухие строительные смеси*. 2014. №3. С. 18–19
17. Tian T., Yun Y., Hu Z.H., Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete // *Constr. Build. Mater.* 2016. Vol. 115. Pp. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028>
18. Contreras M., Teixeira S.R., Santos G.T.A., Gázquez M.J., Romero M., Bolívar J.P. Influence of the addition of phosphogypsum on some properties of ceramic tiles // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 175. Pp. 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.131>
19. Türkel S., Aksin E. A comparative study on the use of fly ash and phosphogypsum in the brick production // *Sadhana*. 2012. Vol. 37. Pp. 595–607. <https://doi.org/10.1007/s12046-012-0099-8>
20. Василенко Т.А., Али Салех-Жафер Физико-механические свойства керамзитового графия, полученного с использованием кальцийсодержащих техногенных материалов // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 1-

2. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=19899> (дата обращения: 04.05.2020).
21. Li X., Zhang Q., Ke B., Wang X., Li L., Li X., Mao S. Insight into the effect of maleic acid on the preparation of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from phosphogypsum in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution // *Journal of Crystal Growth*. 2018. Vol. 493. Pp. 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.04.025>
22. Geraldo R.H., Costa A.R.D., Kanai J., Silva J.S., Souza J.D., Andrade H.M.C., Gonçalves J.P., Fontanini P.S.P., Camarin G. Calcination parameters on phosphogypsum waste recycling // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 256. 119406. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119406>
23. Baoguo, Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Effect of calcium sulphoaluminate cement on mechanical strength and waterproof properties of beta-hemihydrate phosphogypsum // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 242. 118198. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118198>
24. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.054>
25. Черныш Л.И. Повышение эффективности строительных композитов, полученных с использованием техногенных отходов // *Экология и промышленность*. 2014. № 4 (41). С. 87–89.
26. Liu S., Wang L., Yu B. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 21430. Pp. 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.052>
27. Liu S., Ouyang J., Ren J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 24320. 118226. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118226>
28. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей редакцией А.В. Ферронской. Изд-во АСВ, 2004. 488 с.
29. Cánovas C.R., Macías F., Pérez-López R., Basallote M.D., Millán-Becerro R. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol.17410. Pp. 678–690. doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.293
30. Moalla R., Gargouri, M., Khmiri F., Kamoun L., Zairi M. Phosphogypsum purification for plaster production: A process optimization using full factorial design // *Environmental Engineering Research*. 2018. Vol. 23. Iss. 1. Pp. 36–45. doi:10.1016/j.tca.2018.01.011
31. Mineral Commodity Summaries, 2020. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Pp. 122–123. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2020.pdf>
32. Li X., Zhang Q., Shen Z., Li L., Li X., Ma S. L-aspartic acid: A crystal modifier for preparation of hemihydrate from phosphogypsum in  $\text{CaCl}_2$  solution // *Journal of Crystal Growth*. 2019. 511. Pp. 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.01.027>
33. Lu W., Ma B., Su Y., He X., Jin Z., Qi H. Preparation of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from phosphogypsum in recycling  $\text{CaCl}_2$  solution // *Construction and Building Materials*. 2019. 214. Pp. 399–412. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.148>
34. Ma B., Lu W., Su Y., Li Y., Gao C., He X. Synthesis of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 195. 396e405. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.228>
35. Guan B., Yang L., Wu Z., Shen Z., Ma X., Qingqing Ye Preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in K, Mg-containing concentrated  $\text{CaCl}_2$  solution under mild conditions // *Fuel*. 2009. Vol. 88. Pp. 1286–1293. doi:10.1016/j.fuel.2009.01.004
36. Shen Z.X., Guan B.H., Fu H.L., Yang L. Effect of Potassium Sodium Tartrate and Sodium Citrate on the Preparation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate from Flue Gas Desulfurization Gypsum in a Concentrated Electrolyte Solution // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009. Vol. 92 (12). Pp. 2894–2899. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03330.x
37. Guan B., Kong B., Fu H., Yu J., Jiang G., Yang L. Pilot scale preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in Ca–K–Mg aqueous solution under atmospheric pressure // *Fuel*. 2012. Vol. 98. Pp. 48–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.032>
38. Jiang G., Wang H., Chen Q., Zhang X., Wu Z., Guan B. Preparation of alpha-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in chloride-free  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution under mild conditions // *Fuel*. 2016. Vol. 174. Pp. 235–241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.073>
39. Yang J., Liu W., Zhang L., Xiao B. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum // *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. Pp. 687–693. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011>
40. Garg M., Jain N., Singh M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders // *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. Pp. 3138–3143. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.06.024
41. Патент на изобретение 2210540, РФ, Способ получения гипсового вяжущего / Мясников Н.Ф., Бершаков Н.Г., Козлов В.П., Наумов Е.Г.,

Шевченко Н.Н., заявитель и патентообладатель Мясников Н.Ф., Бершаков Н.Г., Козлов В.П., Наумов Е.Г., Шевченко Н.Н. № 2002113559/12; заявл. 27.05.2002; опубл. 20.08.2003, Бюл. №23.

42. Патент на изобретение 2324654, РФ, Способ переработки гипсосодержащего сырья / Семлёв В.С., Реутов В.А., Кондриков Н.Б., заявитель и патентообладатель Дальневосточный гос. универ. 2006127319/15; заявл. 27.07.2006; опубл. 20.05.2008, Бюл. №14.

43. Патент на изобретение 2703644, РФ, Способ получения гипсового вяжущего из гипсосодержащего шлама / Добровольский И.П., Бархатов В.И., Капкаев Ю.Ш., Головачев И.В., заявитель и патентообладатель Челяб. гос. универ. 2019118370; заявл. 13.06.2019; опубл. 21.10.2019, Бюл. №30.

44. Сапелин Н.А., Хохлов В.Н. Получение гипсового вяжущего  $\alpha$ -модификации из природного сырья и фосфогипса // Сухие строительные смеси. 2012. №1. С. 25–27.

45. Свергузова С.В., Чернышева Н.В., Черныш Л.И., Шамшуров А.В. Влияние условий обработки цитрогипса на состав получаемого гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2010. № 7. С. 31–32.

46. Свергузова С.В., Тарасова Г.И., Бубнова Н.Ю. Перспективные технологии переработки цитрогипса // Экология и промышленность России. 1998. № 8. С. 20–24.

47. Свергузова С.В., Бубнова Н.Ю., Тарасова Г.И. Утилизация гипсосодержащих отходов по энергосберегающей технологии // Наука – производству. 2001. № 3. С. 41–43.

48. Свергузова С.В., Чернышева Н.В., Черныш Л.И., Шамшуров А.В. Влияние условий обработки цитрогипса на состав получаемого гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2010. № 7. С. 31–32.

49. Свергузова С.В., Тарасова Г.И., Чернышева Н.В., Черныш Л.И. Теоретическое обоснование возможности безобжиговой дегидратации цитрогипса // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2010. № 2. С. 117–121.

50. Чернышева Н.В., Свергузова С.В., Тарасова Г.И. Получение гипсового вяжущего из фосфогипса Туниса // Строительные материалы. 2010. №7. С. 28–30.

51. Zheng, S.-C., Yu, Q., Ning, P., Ma, J.-B., Zheng, Y.-L. Preparation of  $\beta$ -hemihydrate gypsum with phosphogypsum // Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry. 2015. Vol. 35, Iss. 5. Pp. 60–63

52. Bumanis G., Zorica J., Bajare D., Korjakins A. Technological properties of phosphogypsum binder obtained from fertilizer production waste // Energy Procedia. 2018. Vol. 147. Pp. 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.096>

53. Ma B., Jin Z., Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material // Construction and Building Materials. 2020. Vol. 234. 117346. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117346>

54. Губская А.Г., Подлuzский Е.Я., Меленько В.С. Производство гипсового вяжущего и изделий из природного и техногенного сырья в Республике Беларусь // Строительные материалы. 2018. №3. С. 73–75.

55. Патент на изобретение 2693808, РФ, Сырьевая смесь для изделий из модифицированного цитрогипса и способ их изготовления / Алфимова Н.И., Титенко А.А., Никулин И.С., Галдун Ю.В., Пириева С.Ю., Елистраткин М.Ю.; заявитель и патентообладатель Белг. гос. тех. универ. им. В.Г. Шухова – № 2018126092; заявл. 13.07.2018; опубл. 04.07.2019, Бюл. №19 (П.ч.) 5 с.

56. Патент на изобретение 2695313 РФ. Сырьевая смесь для опилкобетона и способ изготовления изделий из опилкобетона / Алфимова Н.И., Титенко А.А., Никулин И.С., Галдун Ю.В., Пириева С.Ю., Чепурных А.А.; заявитель и патентообладатель Белг. гос. тех. универ. им. В.Г. Шухова – № 2018126082; заявл. 13.07.2018; опубл. 23.07.2019, Бюл. №21(П.ч.) 5 с

57. Бабкин В.В. Успенский Д.Д. Новая стратегия: Химия 2030. Высокие переделы сырья. Кластеризация. Химизация индустрии. РФ. М.: Изд-во «Лика», 2015. 222 с.

58. Деревянко В.Н., Тельянов В.А. Технологии производства гипсовых вяжущих материалов из фосфогипса // Вісник ПДАБА. 2010. №2-3. С. 143–144

59. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса. СПб.: Изд-во «Стройиздат СПб», 2007. 104 с.

60. Сайт ГК «Скайград» Интернет ресурс: <http://sky-grad.ru/>

#### Информация об авторах

**Алфимова Наталия Ивановна**, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: [alfimovan@mail.ru](mailto:alfimovan@mail.ru). Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, Костюкова, д. 46.

**Пириева Севда Юнисовна**, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: [p-sevda@mail.ru](mailto:p-sevda@mail.ru). Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, Костюкова, д. 46.

**Елистраткин Михаил Юрьевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: mr.elistratkin@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, Костюкова, д. 46.

**Кожухова Наталья Ивановна**, кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных и железных дорог. E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85.

**Титенко Алексей Анатольевич**, инженер. E-mail: krovvelshik31@mail.ru. ООО «Инжиниринговый центр» НИУ «БелГУ». Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85.

Поступила 28.10.2020

© Алфимова Н.И., Пириева С.Ю., Елистраткин М.Ю., Кожухова Н.И., Титенко А.А., 2020

<sup>1,\*</sup>*Alfimova N.I., <sup>1</sup>Pirieva S.Yu., <sup>1</sup>Elistratkin M.Yu., <sup>1</sup>Kozhuhova N.I. <sup>2</sup>Titenko A.A.*

<sup>1</sup>*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

<sup>2</sup>*Engineering Center NRU "BelSU"*

*\*E-mail:alfimovan@mail.ru*

## PRODUCTION METHODS OF BINDERS CONTAINING GYPSUM-BEARING WASTES: A REVIEW

**Abstract.** *A large amount of research publications and analytical data, concerning gypsum-bearing wastes (GSW) gives an understanding of their huge volumes in many countries, as well as the urgent need to find solutions and opportunities that open up in the development and implementation of effective technologies for the disposal of GSW in various areas of the construction industry. In this paper, the review of actual technological approaches for recycling of GSW in the framework of such field of utilization as a gypsum binder production. It was found, that application of traditional technologies of synthesis of binders, containing natural raw materials is not reasonable for GSW-bearing binders due to variation in component composition, high concentration of impurities, and high dispersion. For this reason, the most advanced technologies proposed by various researchers provide for measures to correct these shortcomings or involve the synthesis of the final product - a high-quality gypsum binder, which is based on different principles - growing crystals of the desired geometry and properties in salt and acid solutions. These technologies are characterized by complexity, a negative impact on equipment, and personnel. In addition, they lead to the formation of secondary waste, which reduces the attractiveness of their practical implementation. Synthesis of GSW-bearing binders using the method of calcining is the simplest technologically and organizationally, but the binders are characterized by unsatisfactory physical and mechanical properties. The desired way to increase their profitability and investment attractiveness is the possibility of providing comprehensive processing of raw materials, where the final product will be not only binders but also other conditioned products, taking into account the minimum formation of secondary waste. The development of such technology of GSW recycling and its implementation on a commercial scale will allow increasing the volume of GSW recycling as well as to solve the ecological aspects and to expand the raw materials source base in regions where this problem is actual*

**Keywords:** *gypsum-bearing wastes, phosphogypsum, borogypsum, citrogypsum,  $\alpha$ -hemihydrate of gypsum,  $\beta$ -hemihydrate of gypsum, autoclave treatment, chemical solutions*

### REFERENCES

1. 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

2. Huang Y., Qian J., Kang X., Yu J., Fan Y., Dang Y., Zhang W., Wang S. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and F on the clinker formation and cement performances. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 203. Pp. 432–442. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.112>

3. Kacimi L., Simon-Masseron A., Ghomari A., Derriche Z. Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 137. Pp. 129–137. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.053

4. Islam G.M.S., Chowdhury F.H., Raihan, M.T., Amit S.K.S., Islam M.R. Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement. *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 171. Pp. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.440>

5. Huang Y., Qian J., Lu L., Zhang W., Wang S., Wang W., Cheng X. Phosphogypsum as a component of calcium sulfoaluminate cement: Hazardous elements immobilization, radioactivity and performances. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 2481. 119287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119287>
6. Sevim U.K., Tumen Y. Strength and fresh properties of borogypsum concrete. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 48. Pp. 342–347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.054>
7. Amrani M., Taha Y., Kchikach A., Benzaazoua M., Hakkou R. Phosphogypsum recycling: New horizons for a more sustainable road material application. *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 30. 101267 <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101267>
8. Shen W., Zhou M., Ma W., Hub J., Cai Z. Investigation on the application of steel slag–fly ash–phosphogypsum solidified material as road base material. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 164. Pp. 99–104. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.125
9. Cuadri A.A., Navarro F.J., García-Morales M., Bolívar J.P. Valorization of phosphogypsum waste as asphaltic bitumen modifier. *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 27930. Pp. 11–16 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.058>
10. Tian T., Yun Y., Hu Z.H, Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete. *Constr. Build. Mater*. 2016. Vol. 115. Pp. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028>
11. Vaic̃iukyniene D., Nizevic̃iene D., Kiele A., Janavicius E., Pupeikis D. Effect of phosphogypsum on the stability upon firing treatment of alkali-activated slag. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 184. Pp. 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.213>
12. López F.A., Gázquez M., Alguacil F.J., Bolívar J.P., García-Díaz I., López-Coto I. Microencapsulation of phosphogypsum into a sulfur polymer matrix: physico-chemical and radiological characterization. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 192. Pp. 234–245. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.010
13. Zhou J., Sheng Z., Li T., Shu Z., Wang Y. Preparation of hardened tiles from waste phosphogypsum by a new intermittent pressing hydration. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, Iss. 61. Pp. 7237–7245 <https://doi.org.ezproxy.libfl.ru/10.1016/j.ceramint.2016.01.117>
14. Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y., Shen X. Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 243. 118091. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118091>
15. Romero-Hermida M.I., Borrero-López A.M., Alejandro F.J., Flores-Alés V., Santos A., Franco J.M., Esquivias L. Phosphogypsum waste lime as a promising substitute of commercial limes: A rheological approach. *Cement and Concrete Composites*. 2019. Vol. 95. Pp. 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.007>
16. Vinnichenko V.I., Kostyuk T.A., Mokrenko N.N., Ivaschenko T.G. The possibility of obtaining building materials based on phosphogypsum [Stroitel'nye materialy na osnove fosfogipsa]. *Dry building mixes*. 2014. No. 3. Pp. 18–19. (rus)
17. Tian T., Yun Y., Hu Z.H, Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete. *Constr. Build. Mater*. 2016. Vol. 115. Pp. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028>
18. Contreras M., Teixeira S.R., Santos G.T.A., Gázquez M.J., Romero M., Bolívar J.P. Influence of the addition of phosphogypsum on some properties of ceramic tiles. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 17530. Pp. 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.131>
19. Türkel S., Aksin E. A comparative study on the use of fly ash and phosphogypsum in the brick production. *Sadhana*. 2012. Vol. 37. Pp. 595–607. <https://doi.org/10.1007/s12046-012-0099-8>
20. Vasilenko T.A., Ali Saleh-Jafer Physical and mechanical properties of expanded clay gravel obtained using calcium-containing technogenic materials [Fiziko-mekhanicheskie svoystva keramzitovogo graviya, poluchennogo s ispol'zovaniem kal'cijsoderzhashchih tekhnogennyh materialov]. *Modern problems of science and education*. 2015. No. 1-2. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=19899> (accessed on 04.05.2020). (rus)
21. Li X., Zhang Q., Ke B., Wang X., Li L., Li X., Mao S. Insight into the effect of maleic acid on the preparation of a-hemihydrate gypsum from phosphogypsum in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Journal of Crystal Growth*. 2018. Vol. 493. Pp. 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.04.025>
22. Geraldo R.H., Costa A.R.D., Kanai J., Silva J.S., Souza J.D., Andrade H.M.C., Gonçalves J.P., Fontanini P.S.P., Camarin G. Calcination parameters on phosphogypsum waste recycling. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 256. 119406. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119406>
23. Baoguo, Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Effect of calcium sulphoaluminate cement on mechanical strength and waterproof properties of beta-hemihydrate phosphogypsum. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 242. 118198. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118198>

24. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.054>
25. Chernysh L.I. Improving the efficiency of building composites obtained using industrial waste [Povyshenie effektivnosti stroitel'nykh kompozitov, poluchennykh s ispol'zovaniem tekhnogennykh otdodov]. *Ecology and Industry*. 2014. No. 4 (41). Pp. 87–89. (rus)
26. Liu S., Wang L., Yu B. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 21430. Pp. 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.052>
27. Liu S., Ouyang J., Ren J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 24320. 118226. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118226>
28. Plaster materials and products (production and use). Directory [Gipsovye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye). Spravochnik]. Edited by A.V. Ferronskaya. Publishing House ASV, 2004. 488 p. (rus)
29. Cánovas C.R., Macías F., Pérez-López R., Basallote M.D., Millán-Becerro R. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 17410. Pp. 678–690. doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.293
30. Moalla R., Gargouri, M., Khmiri F., Kamoun L., Zairi M. Phosphogypsum purification for plaster production: A process optimization using full factorial design. *Environmental Engineering Research*. 2018. Vol. 23. Iss. 1. Pp. 36–45. doi:10.1016/j.tca.2018.01.011
31. Mineral Commodity Summaries, 2020. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Pp. 122–123. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2020.pdf>
32. Li X., Zhang Q., Shen Z., Li L., Li X., Ma S. L-aspartic acid: A crystal modifier for preparation of hemihydrate from phosphogypsum in  $\text{CaCl}_2$  solution. *Journal of Crystal Growth*. 2019. 511. Pp. 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.01.027>
33. Lu W., Ma B., Su Y., He X., Jin Z., Qi H. Preparation of a-hemihydrate gypsum from phosphogypsum in recycling  $\text{CaCl}_2$  solution. *Construction and Building Materials*. 2019. 214. Pp. 399–412. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.148>
34. Ma B., Lu W., Su Y., Li Y., Gao C., He X. Synthesis of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 195. 396e405. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.228>
35. Guan B., Yang L., Wu Z., Shen Z., Ma X., Qingqing Ye Preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in K, Mg-containing concentrated  $\text{CaCl}_2$  solution under mild conditions. *Fuel*. 2009. Vol. 88. Pp. 1286–1293. doi:10.1016/j.fuel.2009.01.004
36. Shen Z.X., Guan B.H., Fu H.L., Yang L. Effect of Potassium Sodium Tartrate and Sodium Citrate on the Preparation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate from Flue Gas Desulfurization Gypsum in a Concentrated Electrolyte Solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009. Vol. 92 (12). Pp. 2894–2899. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03330.x
37. Guan B., Kong B., Fu H., Yu J., Jiang G., Yang L. Pilot scale preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in Ca–K–Mg aqueous solution under atmospheric pressure. *Fuel*. 2012. Vol. 98. Pp. 48–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.032>
38. Jiang G., Wang H., Chen Q., Zhang X., Wu Z., Guan B. Preparation of alpha-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in chloride-free  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution under mild conditions. *Fuel*. 2016. Vol. 174. Pp. 235–241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.073>
39. Yang J., Liu W., Zhang L., Xiao B. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. Pp. 687–693. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011>
40. Garg M., Jain N., Singh M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. Pp. 3138–3143. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.06.024
41. Myasnikov N.F., Bershakov N.G., Kozlov V.P., Naumov E.G., Shevchenko N.N. Method of producing gypsum binder. Patent RF, no. 22105408, 2003.
42. Semlyov V.S., Reutov V.A., Kondrikov N.B. Method for processing gypsum-containing raw materials. Patent RF, no. 22105408, 2008
43. Dobrovolsky I.P., Barkhatov V.I., Kapkaev Yu.Sh., Golovachev I.V. Method of producing gypsum binder from gypsum-containing sludge Patent RF, no. 2703644, 2019.
44. Sapelin N.A., Khokhlov V.N. Obtaining a gypsum binder  $\alpha$ -modification from natural raw materials and phosphogypsum [Poluchenie gipsovogo vyazhushchego  $\alpha$ -modifikacii iz prirodnogo syr'ya i fosfogipsa]. *Dry construction mixtures*. 2012. No. 1. Pp. 25–27. (rus)
45. Sverguzova S.V., Chernysheva N.V., Chernysh L.I., Shamshurov A.V. The influence of the

processing conditions of citrogypsum on the composition of the obtained gypsum binder [Vliyanie usloviy obrabotki citrogipsa na sostav poluchaemogo gipsovogo vyazhushchego]. Building Materials. 2010. No. 7. Pp. 31–32. (rus)

46. Sverguzova S.V., Tarasova G.I., Bubnova N.Yu. Promising technologies for the processing of citrogypsum [Perspektivnye tekhnologii pererabotki citrogipsa]. Ecology and Industry of Russia. 1998. No. 8. Pp. 20–24. (rus)

47. Sverguzova S.V., Bubnova N.Yu., Tarasova G.I. Utilization of gypsum-containing waste by energy-saving technology [Utilizatsiya gip-sosoderzhashchih othodov po energosberegayushchej tekhnologii]. Science - production. 2001. No. 3. Pp. 41–43. (rus)

48. Sverguzova S.V., Chernysheva N.V., Chernysh L.I., Shamshurov A.V. The influence of the processing conditions of citrogypsum on the composition of the obtained gypsum binder [Vliyanie usloviy obrabotki citrogipsa na sostav poluchaemogo gipsovogo vyazhushchego]. Building Materials. 2010. No. 7. Pp. 31–32. (rus)

49. Sverguzova S.V., Tarasova G.I., Chernysheva N.V., Chernysh L.I. Theoretical substantiation of the possibility of non-fired dehydration of citrogypsum [Teoreticheskoe obosnovanie vozmozhnosti bezobzhigovoj degidratsii citrogipsa]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2010. No. 2. Pp. 117–121. (rus)

50. Chernysheva N.V., Sverguzova S.V., Tarasova G.I. Obtaining a gypsum binder from phosphogypsum of Tunisia [Poluchenie gipsovogo vyazhushchego iz fosfogipsa Tunisa]. Building Materials. 2010. No. 7. Pp. 28–30. (rus)

51. Zheng, S.-C., Yu, Q., Ning, P., Ma, J.-B., Zheng, Y.-L. Preparation of  $\beta$ -hemihydrate gypsum with phosphogypsum. Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry. 2015. Vol. 35, Iss. 5. Pp. 60–63

52. Bumanis G., Zorica J., Bajare D., Korjamins A. Technological properties of phosphogypsum

binder obtained from fertilizer production waste. Energy Procedia. 2018. Vol. 147. Pp. 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.096>

53. Ma B., Jin Z., Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material. Construction and Building Materials. 2020. Vol. 234. 117346. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117346>

54. Gubskaya A.G., Podluzsky E.Ya., Melenko V.S. Production of gypsum binder and products from natural and technogenic raw materials in the Republic of Belarus [Proizvodstvo gipsovogo vyazhushchego i izdelij iz prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya v Respublike Belarus']. Building materials. 2018. No. 3. Pp. 73–75. (rus)

55. Alfimova N.I., Titenko A.A., Nikulin I.S., Galdun Yu.V., Pirieva S.Yu., Elistratkin M.Yu. Raw mix for products from modified citrogypsum and method for their manufacture. Patent RF, no. 2693808, 2018.

56. Alfimova N.I., Titenko A.A., Nikulin I.S., Galdun Yu.V., Pirieva S.Yu., Chepurnyh A.A. Raw mix for sawdust concrete and a method of manufacturing products from sawdust concrete. Patent RF, no. 2695313, 2018.

57. Babkin V.V., Uspensky D.D. New strategy: Chemistry 2030. High conversion of raw materials. Clustering. Chemical industry. RF. [Novaya strategiya: Himiya 2030. Vysokie peredely syr'ya. Klasterizatsiya. Himizatsiya industrii. RF.] M.: Publishing house "Lika", 2015. 222 p. (rus)

58. Derevianko V.N., Telyanov V.A. Technologies for the production of gypsum binders from phosphogypsum [Tekhnologii proizvodstva gipsovyh vyazhushchih materialov iz fosfogipsa]. Bulletin PDABA. 2010. No. 2–3. Pp. 143–144. (rus)

59. Meshcheryakov Yu.G., Fedorov S.V. Industrial processing of phosphogypsum [Promyshlennaya pererabotka fosfogipsa]. SPb.: Publishing house "Stroyizdat SPb", 2007. 104 p. (rus)

60. Site of GC "Skygrad" Internet resource: <http://sky-grad.ru/>

#### Information about the authors

**Alfimova, Nataliya I.** PhD, Associate professor. E-mail: [alfimovan@mail.ru](mailto:alfimovan@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

**Pirieva, Sevda Yu.** Postgraduate student. E-mail: [p-sevda@mail.ru](mailto:p-sevda@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

**Elistratkin, Mihail Yu.** PhD, Associate professor. E-mail: [mr.elistratkin@yandex.ru](mailto:mr.elistratkin@yandex.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

**Kozhuhova, Natalia I.** PhD, Associate professor. E-mail: [kozuhovanata@yandex.ru](mailto:kozuhovanata@yandex.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

---

**Titenko, Aleksey A.** Engineering Center NRU «BelSU». Belgorod, 2a/712, Koroleva st., Belgorod, 308015, Russia.

*Received 28.10.2020*

**Для цитирования:**

Алфимова Н.И., Пириева С.Ю., Елистраткин М.Ю., Кожухова Н.И., Титенко А.А. Обзорный анализ способов получения вяжущих из гипсосодержащих отходов промышленных производств // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 11. С. 8–23. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-11-8-23

**For citation:**

Alfimova N.I., Pirieva S.Yu., Elistratkin M.Yu., Kozhuhova N.I., Titenko A.A. Production methods of binders containing gypsum-bearing wastes: a review. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 11. Pp. 8–23. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-11-8-23