

DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-18-30

Назирова Р.А., Жжонных А.М., Новиков Н.С., Веде П.Ю., *Алиев С.А.

Сибирский федеральный университет

*E-mail: Saliev@sfu-kras.ru

МОДИФИКАЦИЯ НЕЙТРАЛИЗОВАННОГО ФТОРГИПСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ДОБАВКИ-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ГИПСА

Аннотация. Статья посвящена изучению возможности использования техногенного фторгипса в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих. В работе проведен сравнительный анализ фазового состава, морфологии и термического поведения образцов фторгипса и природного гипсового камня с применением комплекса методов: рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и синхронного термического анализа и состава отходящих газов (ДТА/ТГ). Установлено, что при нагреве свежесобраных проб фторгипса в диапазоне температур 325 °С...475 °С выделяется HF. На основе данных РФА определена оптимальная температура обжига фторгипса, при которой достигается максимальное содержание полуводного гипса. Проведены физико-механические испытания полученного вяжущего в соответствии с ГОСТ, включая определение нормальной плотности, сроков схватывания, прочности на сжатие и изгиб, в том числе, с использованием товарной добавки-преобразователя гипса. Добавка преобразователя гипса СВВ-500 эффективно повышает его прочностные характеристики на всех стадиях твердения. Показано, что полуводный гипс, полученный путем обжига, при твердении в составе фторгипсового вяжущего обладает более высокой удельной активностью по сравнению с полуводным гипсом в составе товарного строительного гипса. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования фторгипса для создания качественных строительных материалов.

Ключевые слова: фторгипс, гипс, термическая обработка, гидравлическая активность, физико-механические свойства, прочность.

Введение. Фторгипс представляет собой крупнотоннажный промышленный отход, образующийся при разложении плавикового шпата серной кислотой нейтрализованные при производстве HF [1]. Масштабы его накопления представляют собой серьезную глобальную проблему: производство одной тонны фторсодержащих химических продуктов приводит к образованию примерно четырех тонн фторгипса [2]. Ежегодно в мире производится более 200 миллионов тонн фторгипса, большая часть которого хранится на свалках без дальнейшей переработки [3]. Эта проблема актуальна как для зарубежных [4], так и российских предприятий [5].

Валоризация техногенных гипсов, то есть их превращение в ценные строительные материалы, признана критически важной задачей, полностью соответствующей принципам циркулярной экономики [6]. Этот подход способствует сокращению промышленных отходов, сохранению природных ресурсов и снижению загрязнения окружающей среды [7].

Практические исследования подтверждают высокий потенциал фторгипса. Он может успешно заменять природный гипсовый камень при помоле цементного клинкера, превосходя его по качественным показателям [5]. На его основе создаются эффективные композитные вяжущие: смеси с доменным шлаком показывают прочность свыше 17,7 МПа [3], а составы с золой-уноса демонстрируют удовлетворительную

прочность и долговечность [8]. На его основе изготавливают сухие строительные смеси и блоки с прочностью на сжатие до 20,0 МПа [9].

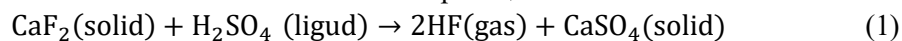
Для раскрытия полного потенциала фторгипса необходимо увеличить скорость гидратации его основной составляющей – ангидрита (CaSO_4) [10]. Для этого применяются различные методы активации, среди которых ключевую роль играет комплексный подход, сочетающий термическую и химическую модификацию. Термообработка позволяет целенаправленно управлять фазовым составом материала. Исследования показывают, что нагрев в диапазоне 140–200 °С приводит к дегидратации дигидрата и образованию химически активных форм – полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) и ангидрита III [11, 12]. Оптимальным режимом считается выдержка при температуре ~160 °С, что позволяет получить вяжущее с высокой реакционной способностью [13].

Улучшение строительно-технических свойств достигается за счет введения специальных добавок. Например, лимонная кислота действует как эффективный замедлитель схватывания, что критически важно для обеспечения технологичности строительных смесей, и одновременно влияет на механические свойства конечного продукта [14]. По данным публикации [15] современные карбоксилаты (поликарбоксилат-

ные суперпластификаторы) значительно улучшают реологию смесей и повышают механические характеристики затвердевшего фторгипса.

Природное сырье для производства вяжущих материалов должно соответствовать ГОСТ 4013-2019. В соответствии с этим нормативным документом содержание $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ в гипсовом камне не должно быть менее 70 %, в гипсоангидритовом (для производства цемента) – гипса и ангидрита в пересчете на $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ не менее 80 %. При этом ГОСТ 125-2018 не ограничивается применением только природного сырья и допускает изготовление вяжущих из фосфогипса – отхода сернокислотной переработки фосфатных руд для получения фосфорной кислоты, являющейся основным сырьем для производства фосфорных удобрений, а также добавок при условии обеспечения требований стандарта.

По качественному содержанию основных компонентов ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$; $\text{C}\bar{\text{S}}$), аналогичный фосфогипсу состав, имеют наиболее массовые гипсосодержащие отходы химической промышленности: фторогипс, борогипс, титаногипс, ДДГ гипс – отход десульфуризации дымовых газов и др. Однако соотношение двухводного гипса и ангидрита в этих материалах зависит не только от технологии производства основного вида продукции, но и может изменяться во времени в период хранения на шламовых отвалах [16].



При этом образуется $\text{C}\bar{\text{S}}$ с остатками серной кислоты который нейтрализуют, в зависимости от принятой на предприятии технологии, гидроксидами или карбонатами щелочных или щелочно-земельных металлов, далее разбавляют водой до получения пульпы которую насосами транспортируют на шламовые поля. С течением времени, несмотря на низкую гидравлическую активность, ангидрит реагирует с водой и превращается в двухводный гипс, зачастую превосходящим по свойствам природное гипсовое сырье [5].

Хранение больших объемов отходов на открытых отвалах несет потенциальные экологические риски (пыление, вымывание компонентов атмосферными осадками), даже с учетом их дальнейшего использования. Длительный период хранения для стабилизации состава (месяцы, годы) увеличивает общий производственный цикл переработки отходов и требует выделения значительных площадей под шламовые отвалы. При этом превращение ангидрита в двухводный гипс в отвалах – это пассивный процесс, не позволяющий целенаправленно использовать специфические свойства ангидрита в композициях.

Таким образом, возникает необходимость в разработке составов и технологии переработки

Основой повышения самостоятельной гидравлической активности техногенного сульфаткальциевого сырья является его термическая обработка. Вследствие особенностей кристаллической решетки дегидратация двухводный гипс происходит ступенчато до стабильных на первом этапе полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$), являющегося основным компонентом строительного гипса; на втором – до ангидрита CaSO_4 . Дальнейшая термообработка ангидрита приводит к модификации кристаллической структуры, изменяющей его гидравлическую активность. В связи с этим различают низкообжиговое (600–750 °C) и высокообжиговое (800–950 °C) ангидритовые вяжущие [17]. При этом, чем больше полуводного гипса в послеобжиговом продукте, тем выше прочность через 2 часа твердения – нормируемом ГОСТ 125-2018 сроке твердения.

Состав фторгипсовых отходов определяет потенциальные перспективные направления его переработки, а целенаправленное сочетание термообработки и химической модификации позволяет превратить фторгипс из отхода в высококачественное сырье для производства различного вида гипсовых и гипсоангидритовых вяжущих широко используемых в строительной практике. Технология производства HF основывается на химической реакции:

Состав фторгипсовых отходов, исключая длительный цикл хранения в отвалах, для обеспечения стабильности свойств сырья и конечной продукции, сокращения производственного цикла и логистических издержек, минимизации экологических рисков и рационального использования всего потенциала компонентов отхода (включая ангидрит) для создания высококачественных материалов.

Целью работы является получение вяжущего на основе фторгипсовых отходов, исключая их длительное хранение в отвалах.

Методы и материалы. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha$ излучении. Рентгенограммы снимали в диапазоне углов 2θ от 5° до 70° с шагом 0,03 град., скорость сканирования 1,5 град/мин. Рентгенофазовый анализ выполнен по программе информационно-поисковой системы (ИПС) РФА с использованием базы данных рентгенофазовых стандартов минералов PDF2 для идентификации фаз и количественного РФА по мультирефлексному методу «корундовых чисел».

Электронно-микроскопические исследования выполнены на базе сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega III SBH (Tescan, Чехия) с интегрированной системой энерго-дисперсионного микроанализа Oxford X-Act (Oxford Instruments, Англия). В качестве вспомогательного оборудования использовали систему пробоподготовки образцов (пост напыления) Quorum Q150RES; форвакуумный насос PFEIFFERDUO 6M. Электронно-микроскопические исследования выполнены согласно ГОСТ Р ИСО 22309-2015 «Микроанализ электронно-зондовый». Для исследования фрагменты проб ЗУ помещали на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч и покрывали слоем углерода толщиной около 20 нм. Также фрагменты пробы помещали в цилиндрическую форму, заливали эпоксидной смолой и выдерживали под разрежением до отвердевания компаунда. Полученные эпоксидные «шашки» шлифовали и полировали. Готовые «шашки» исследовали на электронном микроскопе.

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDT Q600 совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet380 с TGA/FT-IR интерфейсом (приставка для анализа газовой фазы). Данный комплекс позволял одновременно получать данные ДТА, ТГ и состав выделяющейся газовой фазы. Съемку термограмм осуществляли при нагревании со скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха, скорость продувки воздуха 50 мл/мин. Съемку ИК-спектров осуществляли непрерывной серией сканов в течении съемки термограммы в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹. Далее проводили обработку серии сканов в программе Omnic 7 с построением временной зависимости оптической плотности выделяющихся газов.



Физико-механические испытания гипсовых вяжущих проводили соответствии с методикой ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

Для оценки гидравлической активности полуводного гипса использована величина удельной активности SA – отношение прочности (на сжатие или изгиб) к количеству полуводного гипса в составе исследуемых проб:

$$SA=R/m \quad (2)$$

где R – прочность (на сжатие или изгиб), МПа; m – количество полуводного гипса, масс. %.

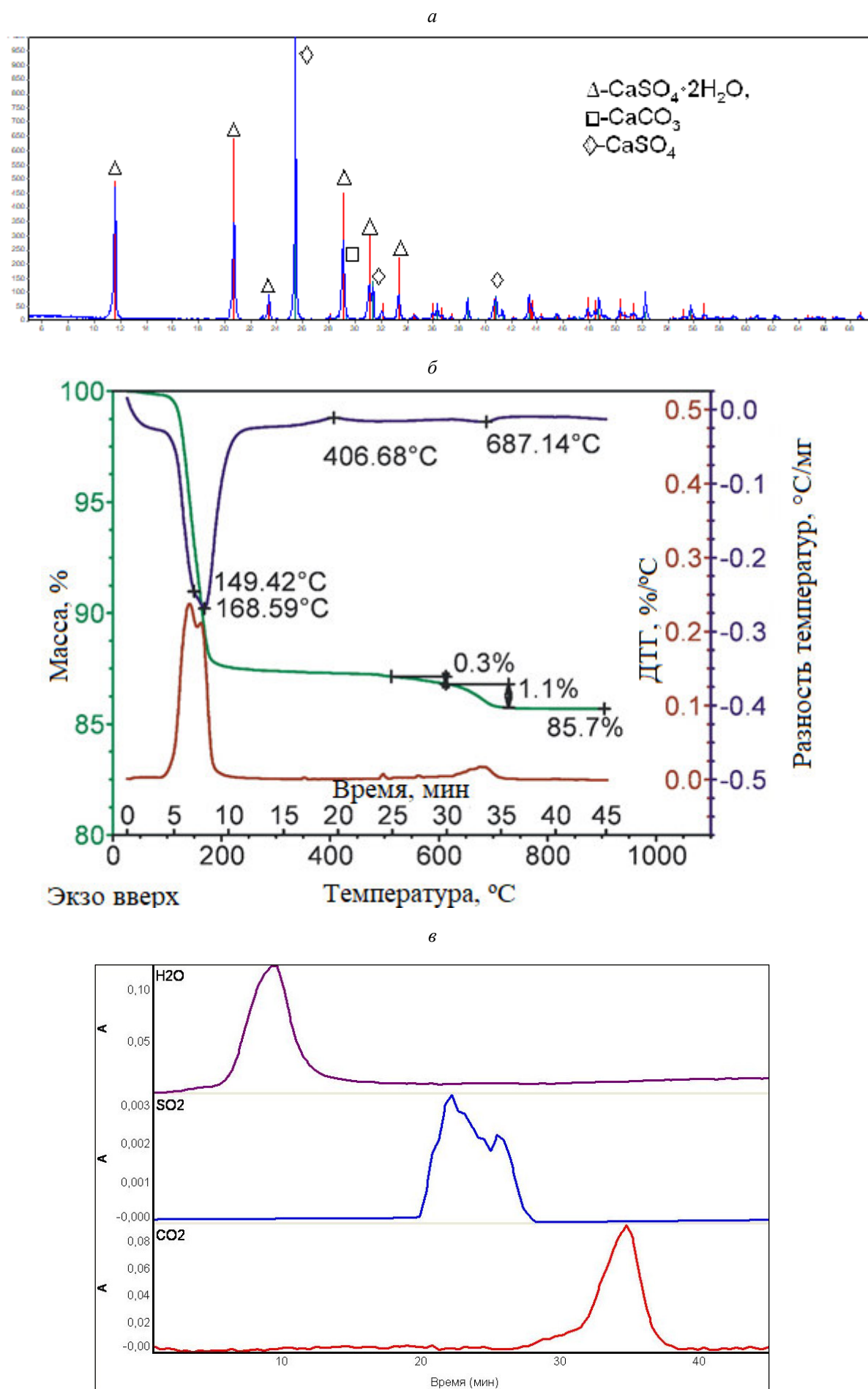
В качестве добавки-активатора твердения был выбран преобразователь гипса товарной марки СВВ-500 (ТУ 08.11.20-013-53855500-2017) представляющий собой сбалансированную смесь, содержащую активатор твердения гипса, гиперпластификатор и пеногаситель. При рекомендуемой дозировке в количестве 3-5% позволяет существенным образом повысить прочность гипсового вяжущего.

Для выявления особенностей состава и структуры фторгипсового сырья в сравнении с природным сырьем проведены параллельные исследования природного гипсоангидритового камня (ГАК) Заларинского месторождения (Иркутская обл.), применяемого в качестве сырьевого компонента на Красноярском цементном заводе и фторгипса (НФ) являющегося продуктом смешивания кислой пульпы содержащей фтор-ион, кремневую кислоту и прочие побочные продукты разложения шпата, нейтрализованной NaOH при производстве плавиковой кислоты на АО «Сибирский химический комбинат».

На рис. 1 представлен внешний вид принятых к исследованию проб. Результаты физико-химического анализа представлены на рис. 2 и 3.



Рис. 1. Внешний вид проб: а – гипсоангидритовый камень (ГАК) Заларинского месторождения; б – нейтрализованный фторгипс (НФ)

Рис. 2. Результаты физико-химического анализа пробы ГАК: *a* – РФА; *б* – ДТА; *в* – ТГА

На диффрактограмме ГАК (рис. 2, а) четко идентифицируются дифракционные максимумы и аналитические пики двухводного гипса, ангидрита и кальцита. В результате нагревания гипсового камня в области температур 100–200 °С происходит выделение воды в количестве 12,5 %, что соответствует содержанию двухводного гипса 59,7 %. В диапазоне температур 400–550 °С выделяется незначительное количество диоксида

серы, обусловленное по всей видимости, процессом разложения сульфата/сульфида железа. При 620–750 °С наблюдается выделение диоксида углерода в количестве 1,1 % обусловленное диссоциацией CaCO_3 , что соответствует содержанию последнего в количестве 2,5 % (рис. 2, б, в). По результатам РФА и ДТА минералогический состав ГАК представлен двухводным гипсом в количестве 59,7 %; ангидритом – 38,3 % и кальцитом – 2,5 %.

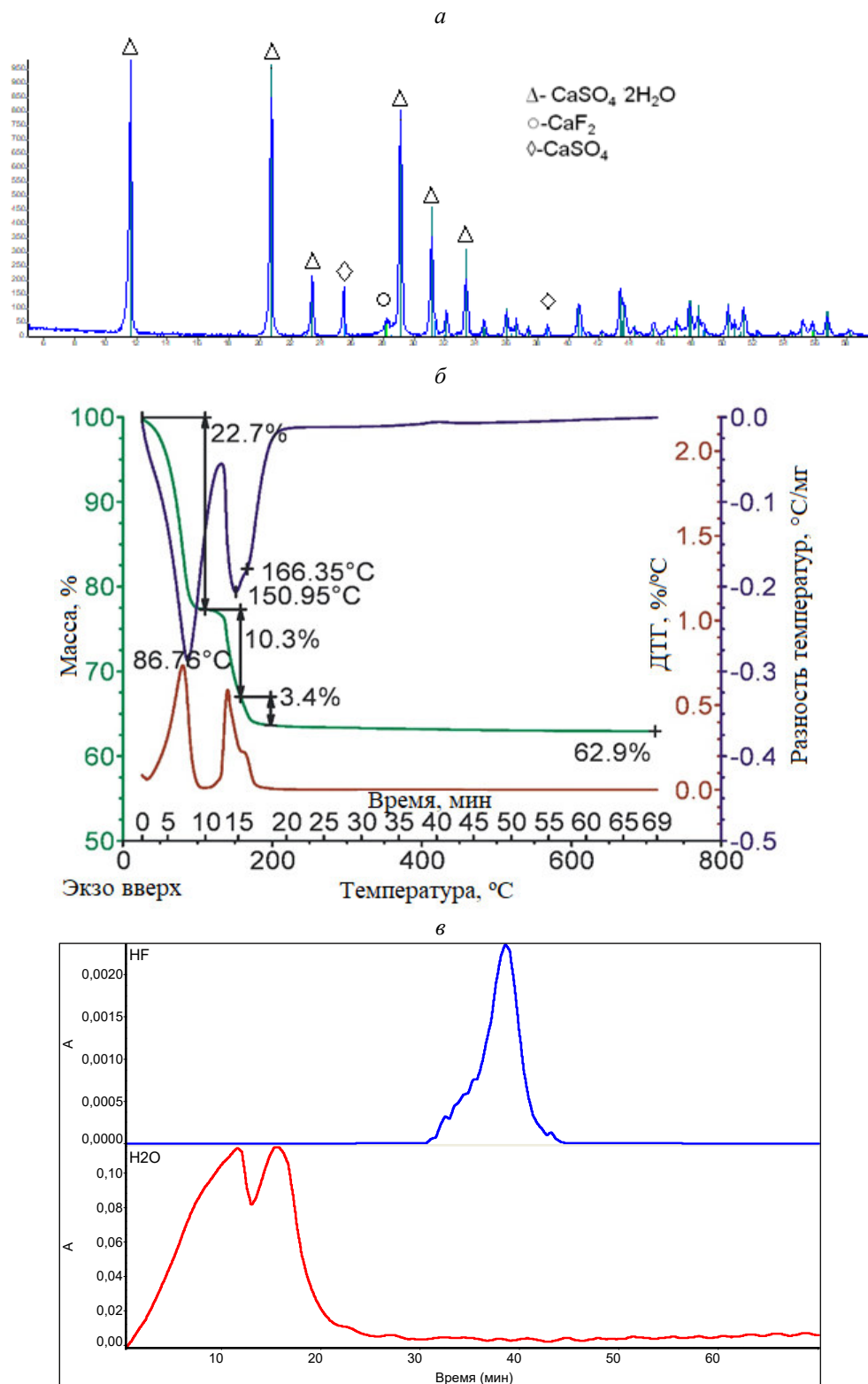


Рис. 3. Результаты физико-химического анализа пробы НФ: а – РФА; б – ДТА; в – ТГА

По результатам РФА минералогический состав пробы НФ в основном представлен двухводным гипсом, ангидритом и флюоритом (рис. 3, а). Уменьшение массы пробы на 22,7 % обусловлено испарением свободной влаги из пульпы. Потери воды 10,3 и 3,4 % характеризуют двухстадийный процесс дегидратации двухводного гипса. Это подтверждается наличием двух пиков выделения водяных паров, свидетельствующих о последовательной ступенчатой дегидратации двухводного гипса до ангидрита: $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2 \rightarrow \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5} \rightarrow \text{C}\bar{\text{S}}$. По результатам РФА и ДТА проба НФ представлена на 82,92 % $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$; 14,7 % $\text{C}\bar{\text{S}}$ и 2,27 % CF_2 .

При 420°C наблюдается выделение НФ (рис. 3-б,в). Принимая во внимание генезис отхода, можно предположить, что эффект выделения НФ обусловлен взаимодействием остатков серной кислоты с оставшимся непрореагировавшим флюоритом. Повторным дифференциально-термическим анализом авторами установлено, что приблизительно через 5 месяцев хранения в нормальных условиях эффект выделения НФ исчезает.

Проба ГАК представляет из себя плотный полиминеральный агрегат, состоящий из ангидрита и двухводного гипса. Размер и форма индивидуальных зерен ангидрита не устанавливается, ввиду «сливной» структуры ангидритового агрегата. В пределах прожилков ангидрит замещается гипсом с образованием обломочных и цементных структур, где ангидрит представлен «обломками» различной формы и размера, а гипс развивается по трещинам, замещая ангидрит и цементируя его реликты (рис. 4, а).

В пробе отмечены крупные жилы (желваки), центральные части которых сложены карбонатом магния и кальция, по периферии этих желваков идет зона гипса, а после нее сливной агрегат ангидрита (рис. 4, б). Довольно часто в пределах карбонатных участков встречаются ксеноморфные зерна целестина. Реже целестин отмечается в виде включений в гипсе или ангидрите (рис. 4, б). Выраженные границы между вмещаемым минералом и целестином свидетельствует о более позднем его образовании в пористом пространстве.

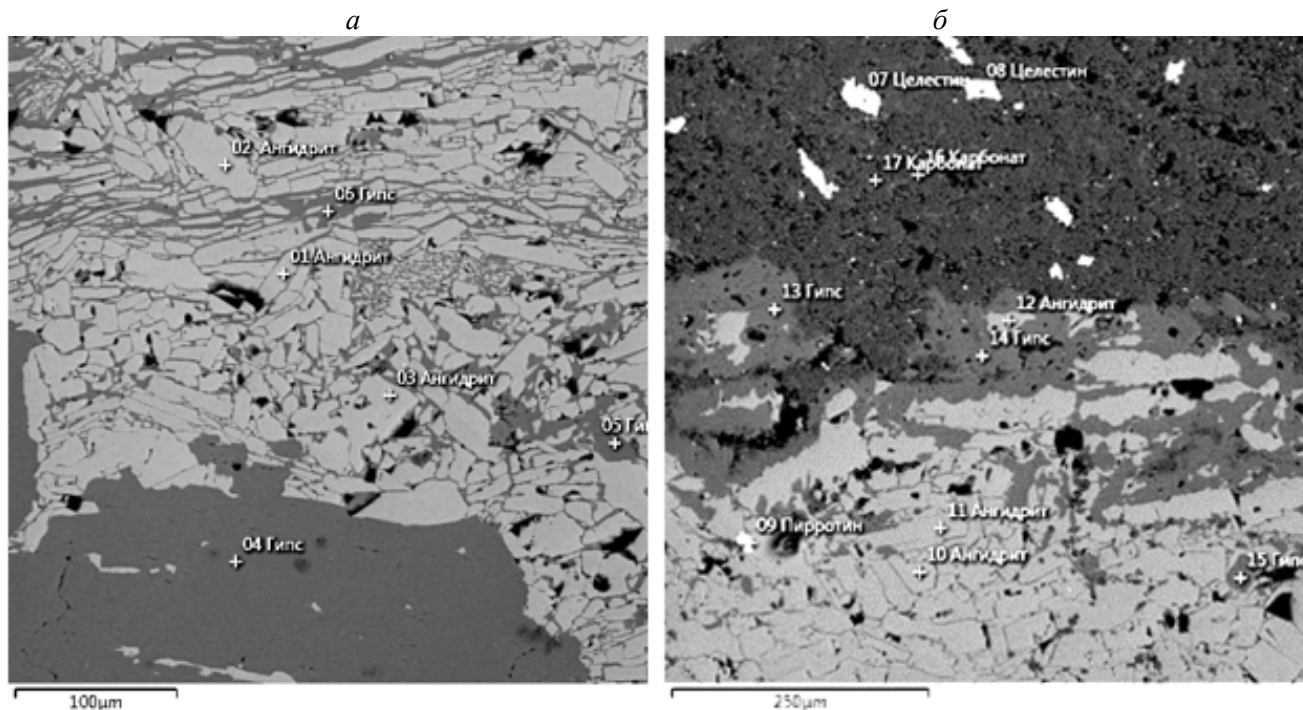


Рис. 4. Проба ГАК: а – замещение ангидрита двухводным гипсом в пределах прожилков; б – фрагмент желвака карбоната кальция с включениями целестина и строение его границы

В отличие от пробы природного происхождения, НФ характеризуется наличием зерен и кристаллов гипса-ангидрита (рис. 5, а). По форме это от неправильных до призматических зерна и кристаллы, размером от десятка мкм до 0,3–0,5 мм (рис. 5, б). В пробе отмечаются участки развития с преобладанием мелких зерен и участки развития крупных зерен. Почти все кристаллы сульфатов кальция являются, по всей видимости, псевдоморфозами гипса по ангидриту. Ангидрит сохраняется лишь в виде реликтов

в центральных частях кристаллов (рис. 5, б). Помимо гипса-ангидрита в пробе отмечаются ксеноморфные зерна флюорита, которые развиты как в виде отдельных зерен (рис. 5, а), так и в виде включений в крупных кристаллах гипса-ангидрита (рис. 5, б).

В ходе работы для сравнения характеристик полученных модифицированных вяжущих использовали строительный гипс марки Г5 производства ООО «Диола» (г. Новосибирск).

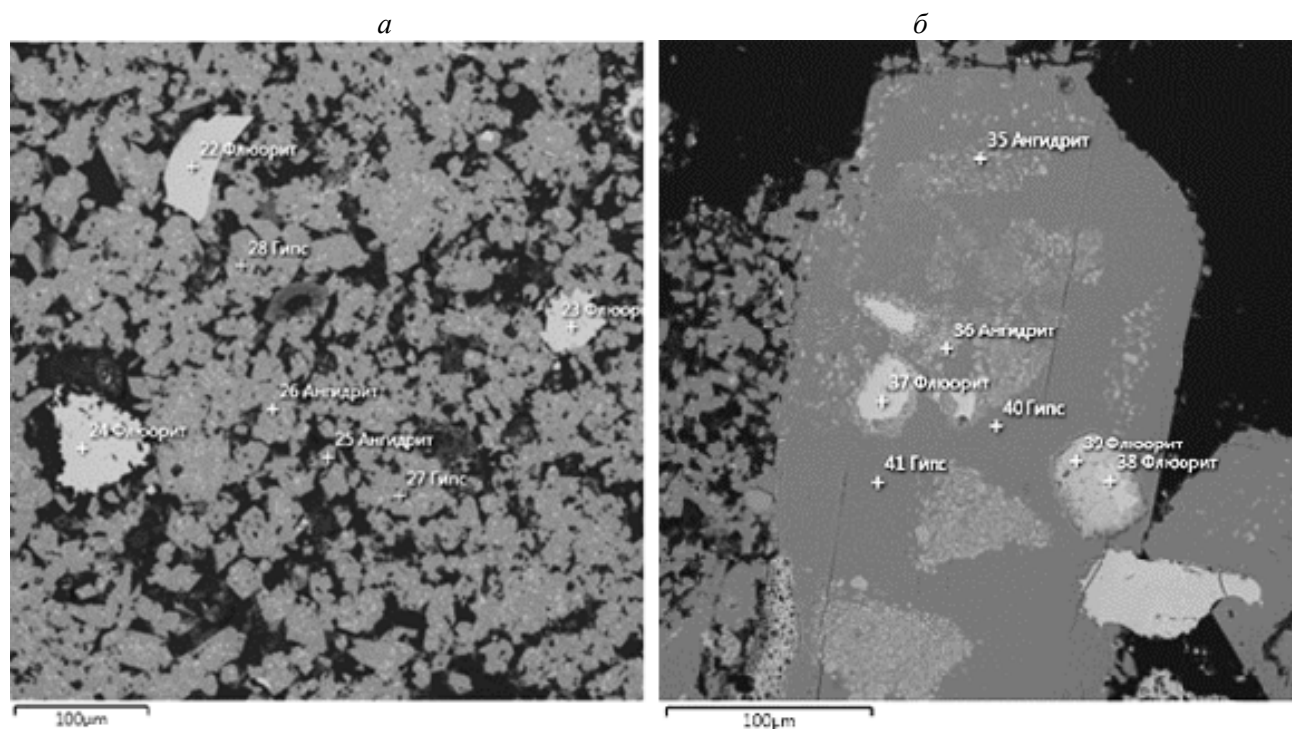


Рис. 5. Проба НФ: а – зерна кристаллов гипса, ангидрита и флюорита; б – зерно гидратированного ангидрита с включением флюорита

Основная часть. Влияние термической обработки пробы НФ, содержащей в своем составе максимальное количество двухводного гипса – потенциального сырья для получения гипсового вяжущего, определяли методом РФА и ДТА.

Результаты РФА сведены в таблицу 1. По этим данным построены графики (рис. 6) изменения фазового состава сульфатсодержащих фаз при нагревании пробы. Содержание двухводного гипса заметно начинает уменьшаться при температуре $>110^{\circ}\text{C}$, а при температуре $\sim 130^{\circ}\text{C}$ практически полностью исчезает. Анализ хода кривых содержания CSH_2 и $\text{CSH}_{0,5}$ позволяет констатировать, что содержание в пробе двухводного гипса изменяется почти пропорционально увеличению полуводного. На кривой образования $\text{CSH}_{0,5}$ наблюдается экстремум. При температуре $>130^{\circ}\text{C}$ количество двухводного гипса начинает

резко уменьшаться (рис. 6, а). Увеличение количества ангидрита обусловлено одновременной дегидратацией $\text{CSH}_{0,5}$ и CSH_2 до CS и носит практически сбалансированный характер (рис. 6, б).

Определение оптимальной температуры обжига пробы НФ. Под оптимальной температурой обжига принято значение температуры, при которой при дегидратации пробы образовывалось максимальное количество $\text{CSH}_{0,5}$. На графике (рис. 7), построенном по данным таблицы 1 при $110^{\circ}\text{C} \dots 150^{\circ}\text{C}$ хорошо видно, что изменение количества двухводного гипса в зависимости от температуры почти идеально описывается параболой, координаты экстремума которой легко находятся расчетным путем. По результатам расчетов установлено, что максимальное количество полуводного гипса в количестве 62,5 % получено при температуре $134,6^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1

Количественный состав при нагревании пробы НФ

Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	Минералогический состав, масс. %				
	Полуводный гипс ($\text{CSH}_{0,5}$)	Двуводный гипс (CSH_2)	Ангидрит (CS)	Флюорит (CF_2)	Кварц (SiO_2)
20	0	71,3	23,3	4,62	0,65
80	0	71,3	23,3	4,62	0,65
110	8,25	62,4	26,6	2,86	0
130	60,8	0	36,2	2,86	0
150	41,6	0	53,7	4,62	0

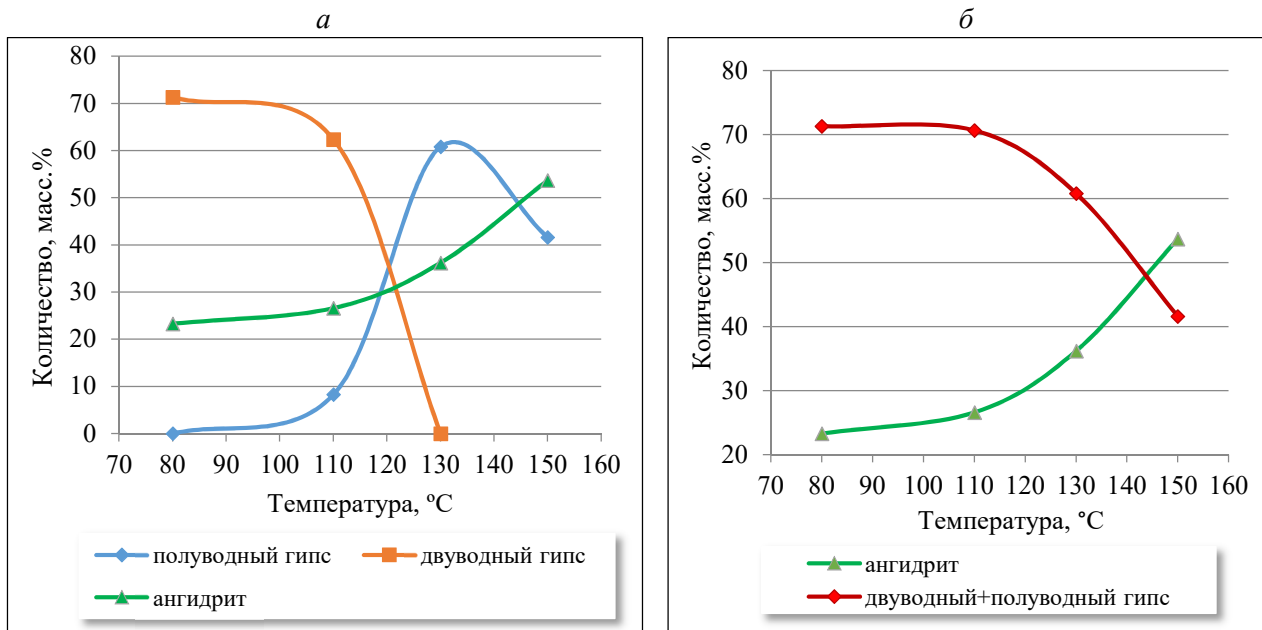


Рис. 6. Изменение количественного состава сульфатсодержащих фаз при различных температурах обжига:
 а – экстремальный характер изменения содержания полуводного гипса;
 б – сбалансированная диссоциация водосодержащих сульфатсодержащих фаз в ангидрит

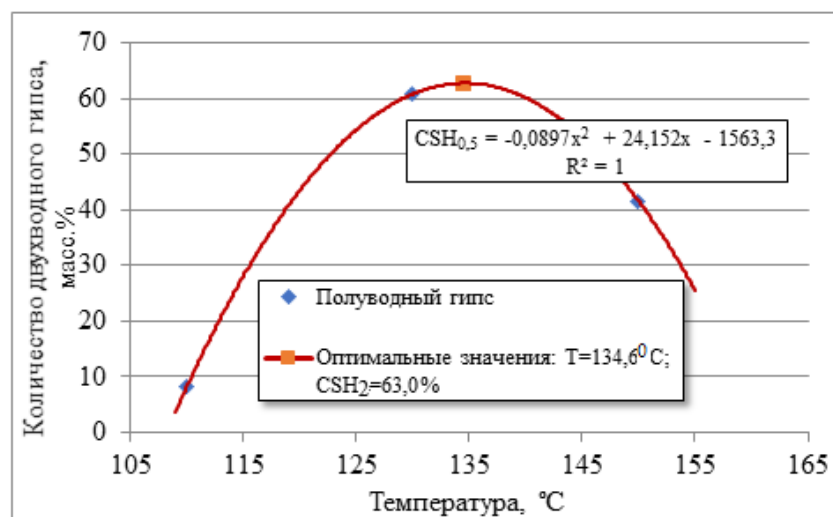


Рис. 7. Изменение содержания двуводного гипса в зависимости от температуры

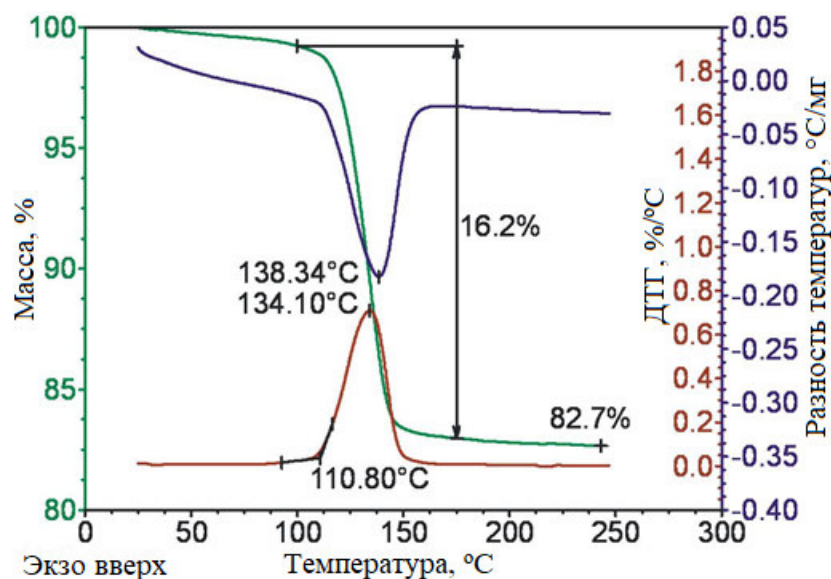


Рис. 8. Термограмма пробы НФ при нагреве со скоростью 4 К/мин

Высокие скорости нагрева могут увеличивать инерционность системы измерения, поэтому были проведены дополнительные испытания при нагреве пробы со скоростью в 2,5 раза меньшей, чем та на основе которой был построен график на рис. 7. Процесс обезвоживания начинается уже при 110,8 °С, при этом максимальная скорость дегидратации оказалась равной 0,75 %/°С и наблюдается при 134,1 °С. В процессе дегидратации выделилось 16,2 % воды (рис. 8). Это величина соответствует содержанию в пробе $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2 = \frac{16,2}{20,93} \cdot 100\% = 77,4\%$. Эта величина на 6,1 % больше установленному ранее значению 71,3 % (табл. 1) методом рентгенофазового анализа. По-

следнее обстоятельство непосредственно свидетельствует об отсутствии грубых ошибок в постановке и реализации экспериментов.

Испытания полуводного фторгипса. Для испытаний фторгипсовые вяжущие получали путем обжига НФ при различных температурах (135 и 150 °С) с последующим измельчением в шаровой мельнице до остатка на сите №02 не более 1 % (согласно ГОСТ 125-2018). Минералогический состав, принятого для сравнения товарного гипса марки Г5, и обожженного при различной температуре фторгипса представлен в таблице 2.

Для определения прочности на сжатие и изгиб из теста нормальной густоты формовались стандартные образцы-балочки размером 40×40×160 мм (рис. 9).

Таблица 2

Сравнительный фазовый состав проб гипса до гидратации

Формула	Название минерала	Гипс строительный товарный Г5	Фторгипс, обожженный при температуре, °С	
			135	150
CaSO_4	Ангидрит	5,65	47,4	52,2
CaF_2	Флюорит	0	5	4,47
$\text{CaS O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гипс	0	0	0
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Бассанит	87,7	47,5	43,2
SiO_2	Кварц	1,06	0	0
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Доломит	2,07	0	0
CaCO_3	Кальцит	3,43	0	0



Рис. 9. Образцы-балочки размером 40×40×160 мм, изготовленные из обожженного и измельченного НФ

Результаты испытаний по стандартным методикам гидратированного НФ, полученного путем термической обработки и, для сравнения, товарного строительного гипса марки Г-5, представлены в таблице 3.

Добавка СВВ-500, являясь активатором твердения гипсовых вяжущих, существенным образом повышает прочность гипсового камня, в том числе, за счет снижения водопотребности гипсовых смесей и одновременно увеличивает сроки схватывания. Из полученных данных видно, что прочность образцов изготовленных из фторгипса ниже, чем у товарного строительного гипса как с добавкой, так и без добавки, что главным образом обусловлено более низким (\approx в 2 раза) содержанием гидравлически активного $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$ в пробах фторгипса в сравнении товарным строительным гипсом (табл. 4).

Таблица 3

Результаты испытаний образцов-балочек через 2 часа твердения

Температура обжига, °С	Наличие добавки	НГ	Сроки схватывания, мин*	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа		Марка по прочности
					на изгиб	на сжатие	
135	–	0,52	6/7	1559	2,0	3,2	Г-3
	СВВ-500	0,41	8/11	1639	3,6	10,4	Г-7
150	–	0,53	3/4	1523	2,8	4,1	Г-4
	СВВ-500	0,40	6/7	1777	5,5	12,4	Г-10
Строительный гипс марки Г5							
–	–	0,65	4/6	1367	3,2	5,2	Г-5
	СВВ-500	0,35	5/7	1640	7,8	19,7	Г-19

*в числителе начало схватывания, в знаменателе конец схватывания.

С целью сравнительной оценки гидравлической активности $\overline{CSH}_{0,5}$, находящегося в составе товарного гипса и полуводного гипса в составе

обожженного НФ, проведены расчеты удельной активности SA по формуле (2). Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Расчет удельной активности SA

Характеристика пробы		Содержание $\overline{CSH}_{0,5}$, масс. %	Прочность			
			на сжатие		на изгиб	
Наименование	Температура обжига		R, МПа	SA, МПа/%	R, МПа	SA МПа/%
Строительный гипс Г-5	–	87,7	5,2	0,059	2	0,023
НФ	135 °С	47,5	3,2	0,067	2,8	0,059
НФ	150 °С	43,2	4,1	0,095	3,2	0,074

Выводы. Использование преобразователя СВВ-500 в количестве 3 % обеспечивает значительное повышение прочностных характеристик гипсового вяжущего.

На основе нейтрализованного фторгипса получено гипсовое вяжущее с содержанием полуводного гипса ~45 % марки Г-4 без добавки и Г-10 с добавкой СВВ-500.

Полуводный гипс при гидратации в составе НФ обладает большей гидравлической активностью, чем $\overline{CSH}_{0,5}$ в составе товарного гипса, полученного обжигом ГАК. При этом наибольшую удельную гидравлическую активность проявляет $\overline{CSH}_{0,5}$, полученный обжигом при 150 °С.

Полуводный гипс при гидратации в составе товарного строительного гипса марки Г-5 имеет наименьшую удельную активность, так как несмотря на высокое общее содержание, его вклад в прочность на единицу массы наименьший.

Наблюдаемый эффект выделения НФ с максимумом при 420 °С может представлять значительную опасность из-за его высокой токсичности и коррозионной активности, требует строгих мер контроля выбросов и защиты персонала при термообработке таких отходов в указанном диапазоне температур. Выявленное обстоятельство требует углубленного изучения этого эффекта с позиции возникновения, динамики его изменения на стадии хранения фторгипсовых отходов и разработке перспективных технологий переработки фторгипса.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2023-0009.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федеральный классификационный каталог отходов, утвержденный приказом Росприроднадзора № 242 от 22.05.2017, в редакции от 02.11.2018

2. Huang X., Jiang M., Zhao X., Tang C. Mechanical properties and hydration mechanisms of high-strength fluorogypsum blast furnace slag based hydraulic cementitious binder // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 127. Pp. 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.152>.

3. Rakhadilov B., Kengesbekov A., Kylyshkanov M., Bayatanova L., Amangeldyevna A.S., Bayandinova M. Environmental Benefits of Fluorogypsum Reuse in the Production of Construction Materials // Buildings. 2024. Vol. 14, No 11. P. 3618. DOI: 10.3390/buildings14113618.

4. Yan P., Yang W.Y., Xiao Q., You Y. The microstructure and properties of the binder of flyash fluorogypsum portland cement // Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, No. 3. Pp. 349–354. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00214-2.

5. Кузьмин М.П., Ларионов Л.М., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г. Промышленное использование фторгипса – отхода производства плавиковой кислоты // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2019. Т. 9, № 2(29). С. 324–333. DOI: 10.21285/2227-2917-2019-2-324-333.

6. Голик В.И., Разоренов Ю.И., Вагин В.С., Ляшенко В.И. Исследование и разработка составов твердеющей смеси на основе нетрадиционных отходов производства // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2021. № 3. С. 13–27. DOI: 10.21440/0536-1028-2021-3-13-27.

7. Кравченко П.А., Куликова О.А., Волгарева Е.А., Костылев А.А., Лещенко М.И. Перспективы исследований фосфогипса как материала для строительства // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2024. Т. 21, № 1. С. 7–21. DOI: 10.20295/1815-588X-2024-01-7-21.

8. Bigdeli Y., Barbato M., Gutierrez-Wing M.T., Lofton C.D., Rusch K.A., Jung J., Jang J. Development of new pH adjusted fluorogypsum cement fly ash blends: Preliminary investigation of strength

and durability properties // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 182. Pp. 646–656. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.086.

9. Ковалев Я.Н., Яглов В.Н., Чистова Т.А., Гирицкий В.В. Применение фосфогипса в дорожном строительстве // Наука и техника. 2021. Т. 20, № 6. С. 493–498. DOI: 10.21122/2227-1031-2021-20-6-493-498.

10. Flores-Vélez L.M., Valle H., García G., Torres R., Lomelí M., Domínguez O. Mechanical properties of composite mortars using fluorgypsum and PVC particles // Materials Sciences and Applications. 2014. Vol. 5, No. 4. Pp. 212–222. DOI: 10.4236/msa.2014.54026.

11. Krejsová J., Kužel R., Keppert M., Scheinherrová L., Vimmrová A. New insight into the phase changes of gypsum // Materials and Structures. 2024. Vol. 57, No. 5. Pp. 128. <https://doi.org/10.1617/s11527-024-02404-z>.

12. Sayyed N., Dongre M., Nandanwar R.S., Wadibhasme A., Hatwar R., Hatmode D., Rangari S., Dhoke S. Review on Flooring Tiles from Fluoro Gypsum // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2021. Vol. 10, No. 6. Pp. 6074–6076. DOI: 10.15680/IJRSET.2021.1006038.

13. Doleželová M., Scheinherrová L., Vimmrová A. Study of gypsum composites with fine solid aggregates at elevated temperatures // Science and Engineering of Composite Materials. 2021. Vol. 28, No. 1. Pp. 237–248. DOI: 10.1515/secm-2021-0025.

14. Lanzón M., García Ruiz P.A. Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 28, No. 1. Pp. 506–511. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.06.072.

15. Fan L., Xiong S., Wang W., Zeng L. Effect of Polycarboxylate Admixture on the Performance of Fluorogypsum Based Self Leveling Material // Applied Sciences. 2023. Vol. 13, No 23. P. 12802. DOI: 10.3390/app132312802.

16. Yang J., Dong S., Ma L., Dai Q., Zheng D., Huang B., Yan X. Review on high-value utilization of phosphogypsum: Utilization of calcium and oxygen resources present in phosphogypsum // Separation and Purification Technology. 2024. Vol. 344. Pp. 127246. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127246.

17. Bayatanova L., Rakhadilov B., Kengesbekov A., Kylyshkanov M., Abdulina S., Adilkanova M., Sagdoldina Z. Production of Anhydrite Binder from Waste Fluorogypsum // ChemEngineering. 2023. Vol. 7, No. 2. Pp. 28. DOI: 10.3390/chemengineering7020028.

Информация об авторах

Назирова Рашида Анваровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой проектирования зданий и экспертизы недвижимости. E-mail: RNazirova@sfu-kras.ru. Сибирский федеральный университет. Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79.

Жжонных Алексей Максимович, старший преподаватель кафедры проектирования зданий и экспертизы недвижимости. E-mail: AZhzhonykh@sfu-kras.ru. Сибирский федеральный университет. Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79.

Новиков Никита Сергеевич, старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий строительства. E-mail: NNovikov@sfu-kras.ru. Сибирский федеральный университет. Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79.

Веде Петр Юрьевич, старший преподаватель кафедры проектирования зданий и экспертизы недвижимости. E-mail: PVede@sfu-kras.ru. Сибирский федеральный университет. Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79.

Алиев Семур Асиф оглы, аспирант кафедры строительных конструкций и управляемых систем. E-mail: Saliev@sfu-kras.ru. Сибирский федеральный университет. Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79.

Поступила 18.06.2025 г.

© Назирова Р.А., Жжонных А.М., Новиков Н.С., Веде П.Ю., Алиев С.А., 2025

Nazirov R.A., Zhzhonykh A.M., Novikov N.S., Vede P.Yu, *Aliev S.A.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

*E-mail: Saliev@sfu-kras.ru

MODIFICATION OF NEUTRALIZED FLUOROGYPSUM USING HEAT TREATMENT AND A GYPSUM CONVERTER ADDITIVE

Abstract. This article investigates the potential of utilizing technogenic fluorogypsum as a raw material for producing gypsum binders. A comparative analysis of the phase composition, morphology, and thermal behavior of fluorogypsum samples and natural gypsum rock was conducted using a suite of analytical techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and simultaneous thermal analysis coupled with evolved gas analysis (TG/DTA-EGA). It was established that heating fluorogypsum within the temperature range of approximately 325 °C to 475 °C results in the release of hydrogen fluoride (HF). Based on XRD data, the optimal calcination temperature for fluorogypsum was determined to achieve the maximum content of calcium sulfate hemihydrate (bassanite). Physical and mechanical tests of the obtained binder were performed in accordance with GOST standards. These tests included determining standard consistency, setting times, compressive strength, and flexural strength. Testing was conducted both with and without the addition of a commercial gypsum modifier (CBB-500). The CBB-500 modifier was found to effectively enhance the strength characteristics of the binder at all stages of hardening. The study demonstrated that the hemihydrate gypsum produced by calcination, when used within the fluorogypsum binder, exhibits higher specific activity during hardening compared to the hemihydrate gypsum present in commercial construction gypsum. The obtained data indicate the promising potential of fluorogypsum for the production of high-quality construction materials.

Keywords: fluorogypsum, gypsum, thermal treatment, specific reactivity, physico-mechanical properties, specific reactivity, strength.

REFERENCES

1. Federal Waste Classification Catalogue, approved by Order No. 242 of the Federal Service for Supervision of Natural Resource Usage (Rospirodnadzor) dated 22 May 2017, as amended on 2 November 2018.
2. Huang X., Jiang M., Zhao X., Tang C. Mechanical properties and hydration mechanisms of high-strength fluorogypsum blast furnace slag based hydraulic cementitious binder. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 127. Pp. 137–143. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.152.
3. Rakhadilov B., Kengesbekov A., Kylyshkanov M., Bayatanova L., Amangeldyevna A.S., Bayandinova M. Environmental benefits of fluorogypsum reuse in the production of construction materials. *Buildings*. 2024. Vol. 14. No. 11. Pp. 3618. DOI: 10.3390/buildings14113618.
4. Yan P., Yang W.Y., Xiao Q., You Y. The microstructure and properties of the binder of flyash fluorogypsum portland cement. *Cement and Concrete Research*. 1999. Vol. 29. No. 3. Pp. 349–354. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00214-2.
5. Kuzmin M.P., Larionov L.M., Kuzmina M.Yu., Grigoriev V.G. Industrial application of fluorogypsum – a by-product of hydrofluoric acid production [Promyshlennoe ispol'zovanie ftorgipsa – othoda proizvodstva plavikovo kisloty]. *Izvestiya vuzov. Investitsii. Stroitelstvo. Nedvizhimost*. 2019. Vol. 9. No. 2(29). Pp. 324–333. DOI: 10.21285/2227-2917-2019-2-324-333. (rus)
6. Golik V.I., Razorenov Y.I., Vagin V.S., Lyashenko V.I. Study and development of hardening mixture compositions based on unconventional industrial wastes [Issledovanie i razrabotka sostavov tverdeyushchej smesi na osnove netraditsionnykh othodov proizvodstva]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Gorny zhurnal*. 2021. No. 3. Pp. 13–27. DOI: 10.21440/0536-1028-2021-3-13-27. (rus)
7. Kravchenko P.A., Kulikova O.A., Volgareva E.A., Kostylev A.A., Leshchenko M.I. Prospects for research on phosphogypsum as a construction material [Perspektivy issledovaniy fosfogipsa kak materiala dlya stroitel'stva]. *Izvestiya Peterburgskogo universiteta putei soobshcheniya*. 2024. Vol. 21. No. 1. Pp. 7–21. DOI: 10.20295/1815-588X-2024-01-7-21. (rus)
8. Bigdeli Y., Barbato M., Gutierrez-Wing M.T., Lofton C.D., Rusch K.A., Jung J., Jang J. Development of new pH adjusted fluorogypsum cement fly ash blends: preliminary investigation of strength and durability properties. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 182. Pp. 646–656. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.086.
9. Kovalev Ya.N., Yaglov V.N., Chistova T.A., Girinsky V.V. Application of phosphogypsum in road construction [Primenenie fosfogipsa v dorozhnom stroitel'stve]. *Nauka i Tekhnika*. 2021. Vol. 20. No. 6. Pp. 493–498. DOI: 10.21122/2227-1031-2021-20-6-493-498. (rus)
10. Flores-Vélez L.M., Valle H., García G., Torres R., Lomelí M., Domínguez O. Mechanical

properties of composite mortars using fluorogypsum and PVC particles. *Materials Sciences and Applications*. 2014. Vol. 5. No. 4. Pp. 212–222. DOI: 10.4236/msa.2014.54026.

11. Krejsová J., Kužel R., Keppert M., Scheinherrová L., Vimmrová A. New insight into the phase changes of gypsum. *Materials and Structures*. 2024. Vol. 57. No. 5. Pp. 128. DOI: 10.1617/s11527-024-02404-z.

12. Sayyed N., Dongre M., Nandanwar R.S., Wadibhasme A., Hatwar R., Hatmode D., Rangari S., Dhoke S. Review on Flooring Tiles from Fluoro Gypsum. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2021. Vol. 10. No. 6. Pp. 6074–6076. DOI: 10.15680/IJRSET.2021.1006038.

13. Doleželová M., Scheinherrová L., Vimmrová A. Study of gypsum composites with fine solid aggregates at elevated temperatures. *Science and Engineering of Composite Materials*. 2021. Vol. 28. No. 1. Pp. 237–248. DOI: <https://doi.org/10.1515/secm-2021-0025>.

14. Lanzón M., García-Ruiz P.A. Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 28. No. 1. Pp. 506–511. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.06.072.

15. Fan L., Xiong S., Wang W., Zeng L. Effect of Polycarboxylate Admixture on the Performance of Fluorogypsum Based Self Leveling Material. *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13. No. 23. Pp. 12802. DOI: 10.3390/app132312802.

16. Yang J., Dong S., Ma L., Dai Q., Zheng D., Huang B., Yan X. Review on high-value utilization of phosphogypsum: Utilization of calcium and oxygen resources present in phosphogypsum. *Separation and Purification Technology*. 2024. Vol. 344. Pp. 127246. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127246.

17. Bayatanova L., Rakhadilov B., Kengesbekov A., Kylyshkanov M., Abdulina S., Adilkanova M., Sagdoldina Z. Production of Anhydrite Binder from Waste Fluorogypsum. *ChemEngineering*. 2023. Vol. 7. No. 2. Pp. 28. DOI: 10.3390/chemengineering7020028.

Information about the author

Nazirov, Rashit A. DSc, Professor. E-mail: RNazirov@sfu-kras.ru Siberian Federal University, Russia, 660041, Krasnoyarsk, pr. Svobodny, 79.

Zhzhonykh, Alexey M. Senior Lecturer. E-mail: AZhzhonykh@sfu-kras.ru Siberian Federal University, Russia, 660041, Krasnoyarsk, pr. Svobodny, 79.

Novikov, Nikita S. Senior Lecturer. E-mail: NNovikov@sfu-kras.ru Siberian Federal University, Russia, 660041, Krasnoyarsk, pr. Svobodny, 79.

Vede, Petr Y. Senior Lecturer. E-mail: PVede@sfu-kras.ru Siberian Federal University, Russia, 660041, Krasnoyarsk, pr. Svobodny, 79.

Aliev, Semur A. Postgraduate Student. E-mail: Saliev@sfu-kras.ru Siberian Federal University, Russia, 660041, Krasnoyarsk, pr. Svobodny, 79.

Received 18.06.2025

Для цитирования:

Назирова Р.А., Жжонных А.М., Новиков Н.С., Веде П.Ю., Алиев С.А. Модификация нейтрализованного фторгипса с использованием термической обработки и добавки-преобразователя гипса // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2025. № 12. С. 18–30. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-18-30

For citation:

Nazirov R.A., Zhzhonykh A.M., Novikov N.S., Vede P.Yu., Aliev S.A. Modification of neutralized fluorogypsum using heat treatment and a gypsum converter additive. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2025. No. 12. Pp. 18–30. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-18-30