DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-9-17-27

[1,2,*]Алфимова Н.И., [1,2]Левицкая К.М., [1]Василов Д.А., [1]Строкова В.В., [3]Бурьянов А.Ф.
[1]Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
[2]Белгородский государственный национальный исследовательский университет
[3]Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
**E-mail: alfimovan@mail.ru*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА ФОСФОАНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Аннотация. *Фосфогипс, являясь одним из наиболее крупнотоннажных гипсосодержащих отходов промышленности, традиционно привлекает внимание исследовательских групп по всему миру. Область применения данного отхода в качестве альтернативы природному гипсовому камню весьма широка; в частности, он может служить сырьём для производства высокообжиговых ангидритовых вяжущих. Несмотря на технологические сложности, связанные с получением ангидритовых вяжущих, они обладают рядом преимуществ по сравнению с полугидратами сульфата кальция. Изучение возможностей получения ангидрита из фосфогипса позволит расширить сферы его практическое применения и увеличить объёмы утилизации, что полностью соответствует приоритетным задачам глобальной стратегии ресурсосбережения.*

В настоящей работе методом математического планирования эксперимента исследовано влияние режимов высокотемпературного обжига фосфогипса, а именно: температуры (500–1000 °С) и длительности выдержки (60–120 мин) на физико-механические свойства фосфоангидритовых вяжущих (ФАВ) с целью оценки их способности к самостоятельному твердению без применения активаторов. Установлено, что ФАВ способны твердеть без активирующих добавок. Оптимальным с точки зрения баланса энерго- и материальных затрат является режим обжига при 800 °С в течение 60 мин, позволяющий получить вяжущее с пределом прочности при сжатии около 42 МПа. Повышение температуры до 1000 °С приводит к снижению прочностных характеристик и значительному росту энергозатрат на обжиг и измельчение сырья.

Ключевые слова: *гипсосодержащие отходы, фосфогипс, фосфоангидритовые вяжущие, высокотемпературный обжиг.*

Введение. Фосфогипс, образующийся в качестве побочного продукта при производстве фосфорной кислоты сернокислотным методом, является наиболее крупнотоннажным гипсосодержащим отходом промышленности [1–3]. Проблема его накопления и хранения носит глобальный экологический и экономический характер, что закономерно стимулирует активный поиск эффективных путей его утилизации. Одним из наиболее перспективных направлений выступает применение фосфогипса в качестве полной или частичной замены природного гипсового камня при производстве одно- и многокомпонентных вяжущих систем, чему посвящен значительный объем отечественных и зарубежных исследований [4–7].

Анализ литературных источников показал, что основное внимание научного сообщества традиционно сосредоточено на технологиях низкотемпературного обжига (120–180 °С), направленных на получение полугидрата сульфата кальция β- и α-модификаций, обладающих широким спектром практического применения [8–11]. В то же время высокотемпературные ангидритовые вяжущие (обжиг при 600–1000 °С) изучены значительно слабее. Это обусловлено совокупностью факторов: повышенной энергоёмкостью технологического процесса, ограниченным спросом со стороны строительной отрасли, а также отсутствием действующего нормативно-технического документа, регламентирующего требования к качеству и области применения ангидритовых вяжущих.

Стоит отметить, что существенное влияние на ограниченность исследований в области получения ангидрита, в частности, из гипсосодержащих отходов, накладывает и особенности их генезиса и, как следствие, структурообразования при гидратации. В частности, дегидратация природного гипсового камня в воздушной среде с образованием дигидрата, растворимого ($CaSO_4$ III) и нерастворимого ангидрита ($CaSO_4$ II) приводит к увеличению удельной поверхности продуктов дегидратации. При этом при переходе гипса в полугидрат и растворимый ангидрит, структура гипса последовательно лишается 0,5 и 1,5 молекул воды – слои $CaSO_4$ остаются практически без изменений. В то же время при преобразовании ангидрита из растворимого в нерастворимый, происходит коренная перестройка кристаллической решетки – гексагональная слоистая

структура растворимого ангидрита переходит в ромбическую островную структуру нерастворимого, что сопровождается экзотермическим эффектом. При высоких температурах 600–1000 °С наблюдается снижение удельной поверхности за счет рекристаллизации структуры – более мелкие кристаллы растворимого $CaSO_4$ переходят в более крупные нерастворимого $CaSO_4$, одновременно с этим происходит «залечивание» дефектов кристаллической решетки, что, как следствие, ведет к снижению гидравлической активности вяжущего [13, 14].

Стоит предположить, что на скорость перехода мелких кристаллов $CaSO_4$ III в более крупные $CaSO_4$ II будет оказывать влияние размер кристаллов исходного ГСО и наличие агломератов, а также наличие в его составе примесей, которые могут как ускорять, так и замедлять этот процесс. В случае ГСО, выявление особенностей влияния примесей на скорость перехода растворимого ангидрита в нерастворимый, осложняется их непостоянством как с точки зрения вида, так и с точки зрения количества.

Как и в случае с полугидратами сульфата кальция, единой теории гидратации и структурообразования ангидритовых вяжущих нет. Однако, согласно представлениям большинства исследователей, твердение $CaSO_4$ II протекает за счет его растворения в воде и последующей перекристаллизации в дигидрат [13]. В частности, согласно теории твердения, представленной П.П. Будниковым, в присутствии воды и катализаторов на поверхности частиц ангидрита образуются неустойчивые сложные гидраты, распадающиеся с образованием дигидрата сульфата кальция, который кристаллизуется, обеспечивая схватывание и твердение ангидрита.

Исходя из того, что $CaSO_4$ II гидратируется через раствор, влияние pH среды для него имеет существенно большее значение, чем для полугидрата. С ростом температуры обжига природного и техногенного гипсового сырья pH продуктов повышается: в первом случае от слабокислых и нейтральных до сильнощелочных значений, во-втором – как правило (зависит от степени промывки и генезиса исходной фосфатной породы), от сильнокислых до слабощелочных. При этом щелочная среда или не влияет на растворимость $CaSO_4$ II, или понижает ее, что приводит к замедлению гидратации и снижению прочности ангидритового камня [13, 14]. В то же время кислая среда способствует образованию хорошо растворимых солей, при этом скорость растворения $CaSO_4$ II увеличивается и прочность возрастает. В свое время П.П. Будниковым было установлено, что наиболее эффективным «возбудителем» твердения природного ангидрита являются именно кислые добавки, на втором месте идут щелочные и далее нейтральные. При отсутствии катализаторов на поверхности зерен ангидрита образуется пленка дигидрата сульфата кальция, которая очень медленно растворяется, процесс твердения ангидрита растягивается на несколько месяцев.

Стоит отметить, что активаторы твердения, как правило, используются для природного ангидрита или ангидрита, полученного обжигом природного гипсового сырья [13, 16], в то время как ангидрит, полученный из фосфогипса, при наличии в его составе определённого количества и вида примисей, способен самостоятельно твердеть и набирать достаточно высокую прочность [13, 17, 18]. Ряд исследователей связывают возможность твердения фосфоангидрита без активаторов с тем, что в процессе обжига ионы P^{5+} с большим радиусом замещают ионы S^{6+} с меньшим радиусом, что приводит к возникновению дефектов в кристаллической решетке $CaSO_4$ и повышению его гидратационной активности [19].

Положительное влияние P_2O_5 на гидратационную активность фосфоангидрита также подтверждается рядом работ зарубежных исследователей [20, 21]. В частности, в работе [20] показано, что ангидрит, полученный путем прокаливания при температуре 800 °С в течение 1 ч неочищенного фосфогипса, содержащего в своем составе 0,748 % растворимого P_2O_5 в возрасте 3 и 28 суток имел прочность на сжатие 31,0 и 35,9 МПа соответственно. В то время как ангидрит, полученный из тщательно промытого фосфогипса (0,0471 % растворимого P_2O_5) по тому же технологическому режиму, не имел прочности. В ходе своих исследований авторы приходят к выводу, что растворимые примеси фосфора при высокотемпературном воздействии влияют на поверхность кристаллов ангидрита, повышая их гидратационную активность.

На основании исследований, представленных в работе [21] авторы делают вывод, что растворимые P_2O_5 и NaF, присутствующие в ФГ реагируют с $CaSO_4$ с образованием $Ca_2P_2O_7$ и Na_2SO_4 соответственно. Данные соединения могут прилипать к граням кристаллов ангидрита, способствуя образованию дефектов, что существенно ускоряет процесс гидратации фосфоангидрита. При этом Na_2SO_4 отличается более сильным активирующим процессы гидратации эффектом, чем $Ca_2P_2O_7$.

Однако, также известны исследования, в которых показано негативное влияние растворимых P_2O_5 на процессы структурообразования фосфоангидритов. Так, в исследовании [22] показано, что фосфоангидрит, полученный обжигом

при 800 °С из нейтрализованного известью и промытого ФГ, отличался более высокими физико-механическими характеристиками, чем фосфоангидрит, полученный из непромытого ФГ. Также в данной работе показано, что содержание P_2O_5 в исходном фосфогипсе не должно превышать 1,7 %.

Несмотря на обозначенные технологические сложности, связанные с производством ангидритовых вяжущих, они обладают рядом преимуществ по сравнению с полугидратами сульфата кальция. Исследование возможностей получения ангидрита из фосфогипса позволит расширить сферы его практического применения и увеличить объёмы утилизации данного отхода, что соответствует приоритетным задачам глобальной стратегии ресурсосбережения.

В данной работе исследовано влияние режимов высокотемпературного обжига неочищенного фосфогипса (температуры и длительности выдержки) на физико-механические свойства фосфоангидритовых вяжущих с целью оценки их способности к самостоятельному твердению без применения активаторов.

Методы и материалы. В качестве объекта исследования выступал фосфогипс ЗАО «ФосАгро АГ» (г. Балаково, РФ), химический состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1

Оксидный состав (%) фосфогипса

SO_3	CaO	SrO	P_2O_5	SiO_2	CeO_2	Na_2O	Al_2O_3	Nd_2O_3	Fe_2O_3	MgO	La_2O_3	K_2O	Др.
48,85	46,45	2,528	0,692	0,135	0,370	0,129	0,074	0,121	0,132	0,153	0,127	0,074	0,165

В качестве щелочного активатора использовался оксид кальция, полученный путём обжига и последующего помола карбоната кальция Белгородского месторождения.

Изучение влияния температуры обжига и длительности выдержки на свойства ангидритовых вяжущих осуществлялось методом математического планирования эксперимента по двухфакторному трёхуровневому плану. В качестве варьируемых факторов выступали температура обжига и время выдержки в муфельной печи после достижения заданной температуры (таблица 2). В качестве выходных параметров выступали средняя плотность и предел прочности при сжатии фосфоангидритовых вяжущих (ФАВ) в возрасте 28 суток.

Таблица 2

Условия планирования эксперимента

Факторы		**Уровни варьирования**			**Интервал варьирования**
Натуральный вид	**Кодированный вид**	**-1**	**0**	**1**	
Температура обжига, °С	X_1	800 (500)	900 (600)	1000 (700)	100
Длительность выдерживания при достижении заданной температуры, мин.	X_2	60	90	120	30

Для изучения более широкого температурного интервала эксперимент проводили по двум матрицам планирования: первая включала температуры 500, 600 и 700 °С, вторая – 800, 900 и 1000 °С.

Фосфоангидритовое вяжущее получали обжигом фосфогипса в муфельной печи при заданной температуре. После полного остывания продукт извлекали и измельчали в шаровой мельнице объёмом 0,5 л с керамической футеровкой и металлическими шарами. Измельчение всех образцов проводили в течение тоже одинакового времени (6 мин). Удельную поверхность определяли методом воздухопроницаемости, что позволило оценить влияние режимов обжига на *размолоспособность* материала и, как следствие, на энергоёмкость процесса производства.

Экспериментальные исследования проводили на кубических образцах с ребром 2 см, изготовленных при нормальной густоте фосфоангидритового теста в идентичных условиях. Нормальную густоту теста определяли по ГОСТ 2767-44 «Цемент ангидритовый» с использованием пестика прибора Вика.

Микроструктуру затвердевших ФАВ исследовали на растровом электронном микроскопе Mira 3 FEG-SEM (Tescan, Чехия), оснащённом катодом Шоттки и работающем в режиме высокого вакуума с использованием детектора In-Beam. Перед анализом образцы напыляли хромом для обеспечения электропроводности поверхности.

Измерение удельной поверхности частиц проводилось на многофункциональном измерительном приборе ПСХ-12 (SP) (Россия).

Результаты и обсуждения. Результаты эксперимента приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Физико-механические характеристики затвердевшего фосфоангидритового вяжущего, полученного в температурном интервале 500-700 °С

№ точки плана	Факторы				Значения выходных параметров			
	X_1		X_2		НГ	Удельная поверхность, $м^2/кг$	Средняя плотность, $кг/м^3$	Предел прочности при сжатии, МПа
1	–1	500	–1	60	0,44	685,4	1542	17,00
2	–1	500	+1	120	0,50	726,4	1462	13,70
3	–1	500	0	90	0,48	758,3	1516	10,33
4	+1	700	–1	60	0,31	449,4	1645	19,50
5	+1	700	+1	120	0,25	379,3	2003	27,35
6	+1	700	0	90	0,26	437,1	2025	30,45
7	0	600	–1	60	0,44	721,0	1422	11,30
8	0	600	+1	120	0,41	704,0	1558	12,28
9	0	600	0	90	0,46	698,4	1618	14,00

Таблица 4

Физико-механические характеристики затвердевшего фосфоангидритового вяжущего, полученного в температурном интервале 800-1000 °С

№ точки плана	Факторы				Значения выходных параметров			
	X_1		X_2		НГ	Удельная поверхность, $м^2/кг$	Средняя плотность, $кг/м^3$	Предел прочности при сжатии, МПа
1	–1	800	–1	60	0,24	249,9	2161	47,34
2	–1	800	+1	120	0,23	247,7	2115	43,33
3	–1	800	0	90	0,25	275,9	2044	32,31
4	+1	1000	–1	60	0,23	179,0	2049	31,46
5	+1	1000	+1	120	0,23	176,4	2029	16,32
6	+1	1000	0	90	0,23	181,1	1975	27,95
7	0	900	–1	60	0,24	197,0	2026	24,72
8	0	900	+1	120	0,23	204,8	2189	40,51
9	0	900	0	90	0,23	193,1	1998	31,56

После статистической обработки экспериментальных данных были получены уравнения регрессии, описывающие влияние варьируемых факторов на удельную поверхность ($S^{\,1}_{\text{уд}}$ (уравнение 1), $S^{\,2}_{\text{уд}}$ (уравнение 4)), среднюю плотность ($\rho^1_{\text{ср}}$ (уравнение 2), $\rho^2_{\text{ср}}$ (уравнение 5)), предел прочности при сжатии ($R^1_{\text{сж}}$ (уравнение 3), $R^2_{\text{сж}}$ (уравнение 6)) и образцов затвердевшего фосфоангидритового вяжущего, полученного в температурных диапазонах 500–700 °С и 800–1000 °С соответственно. Адекватность полученных моделей подтверждается высокими значениями коэффициента детерминации (R_2=0,88–0,99).

R^2

Уравнения регрессии для диапазона 500–700 °С:

$$S^{\,1}_{\text{уд}} = 721{,}20 - 150{,}70X_1 - 7{,}67X_2 - 135{,}30X_1^2 - 20{,}30X_2^2 - 28{,}00X_1X_2 \quad \textbf{0,99} \quad (1)$$

$$\rho^1_{\text{ср}} = 1609{,}00 + 192{,}20X_1 + 69{,}00X_2 - 166{,}20X_1^2 - 114{,}00X_2^2 + 110{,}00X_1X_2 \quad \textbf{0,97} \quad (2)$$

$$R^1_{\text{сж}} = 13{,}46 + 6{,}05X_1 + 0{,}92X_2 + 7{,}19X_1^2 - 1{,}41X_2^2 + 279X_1X_2 \quad \textbf{0,88} \quad (3)$$

Уравнения регрессии для диапазона 800–1000 °С:

$$S^{\,2}_{\text{уд}} = 203{,}30 - 39{,}50X_1 + 0{,}50X_2 + 20{,}03X_1^2 - 7{,}57X_2^2 - 0{,}10X_1X_2 \quad \textbf{0,98} \quad (4)$$

$$\rho^2_{\text{ср}} = 2012{,}00 - 44{,}50X_1 + 16{,}17X_2 - 8{,}83X_1^2 + 89{,}17X_2^2 + 6{,}50X_1X_2 \quad \textbf{0,96} \quad (5)$$

$$R^2_{\text{сж}} = 30{,}56 - 7{,}68X_1 - 3{,}11X_2 + 1{,}06X_1^2 + 2{,}95X_2^2 - 0{,}61X_1X_2 \quad \textbf{0,88} \quad (6)$$

Анализ уравнений регрессии позволил выявить характер влияния отдельных факторов на контролируемые параметры. В частности, наиболее значимым фактором, определяющим удельную поверхность вяжущих, является температура обжига (X_1): ее рост закономерно приводит к снижению данного показателя. Следует отметить, что влияние температуры на удельную поверхность в диапазоне 500–700 °С (уравнение 1) выражено существенно сильнее, о чём свидетельствует большее абсолютное значение коэффициента при X_1. Вероятно, это обусловлено тем, что именно в данном температурном интервале происходит переход растворимого ангидрита в нерастворимую модификацию с перестройкой кристаллической решётки, что повышает твёрдость материала и, как следствие, снижает его размалываемость.

Анализ уравнений, описывающих влияние факторов на среднюю плотность, показал, что температура обжига также является доминирующим параметром. Однако, характер её влияния зависит от температурного диапазона: при обжиге 500–700 °С рост температуры способствует увеличению плотности, тогда как в интервале 800–1000 °С наблюдается обратная тенденция. В первом случае это коррелирует со снижением удельной поверхности и, соответственно, уменьшением нормальной густоты фосфоангидритового теста, что позволяет достичь более плотной упаковки частиц при формовании. Во втором случае, несмотря на аналогичное снижение удельной поверхности (значения ≈200 м^2/кг), по-видимому, оказываются недостаточными для эффективного структурообразования, что приводит к формированию менее плотной матрицы.

Наиболее значимым фактором, влияющим на предел прочности при сжатии в обоих температурных диапазонах, также является температура обжига (X_1). При получении вяжущих в интервале 500–700 °С рост температуры способствует повышению прочности, тогда как в диапазоне 800–1000 °С наблюдается снижение прочностных показателей. Это может быть обусловлено совокупностью факторов: снижением гидратационной активности ангидрита вследствие перехода в менее растворимую модификацию, уменьшением удельной поверхности вяжущих, а также возможным ухудшением микроструктуры затвердевшего камня при перегреве сырья.

Следует также отметить, что уравнения регрессии для диапазона 800–1000 °С характеризуются более высокими значениями свободного члена (на 25 % для средней плотности и на 127 % для предела прочности при сжатии) по сравнению с моделями для интервала 500–700 °С. Это указывает на то, что базовый уровень физико-механических характеристик вяжущих, полученных при высоких температурах обжига, в среднем превышает показатели низкообжиговых композиций.

На основании полученных уравнений регрессии были построены номограммы, отражающие зависимость контролируемых параметров от варьируемых факторов (рис. 1, 2). Анализ поверхностей отклика показал, что наибольшими значениями удельной поверхности характеризуются вяжущие, полученные при 500 °С (рис. 1, *а*), а наименьшими – при 1000 °С (рис. 2, *а*). При этом длительность выдержки при заданной температуре не оказывает существенного влияния на данный показатель.

Для фосфоангидритовых вяжущих, полученных в интервале 500–700 °С, максимальные значения средней плотности и предела прочности при сжатии наблюдаются у образцов, обожжённых при максимальной температуре (700 °С) и длительности выдержки 120 мин (рис. 1, *б, в*). Кроме того, для данной серии вяжущих установлена прямая корреляционная связь между плотностью и прочностью: рост средней плотности сопровождается закономерным увеличением предела прочности при сжатии

В то же время для ФАВ, полученных в интервале 800–1000 °С, максимальные значения предела прочности при сжатии наблюдаются у вяжущих, обожжённых при 800 °С с длительностью выдержки 60 мин. С увеличением температуры до 1000 °С прочность снижается в среднем на 30 % (рис. 2, *в*), тогда как увеличение длительности выдержки оказывает менее существенное влияние на данный показатель. Следует отметить, что в данном температурном диапазоне прямая корреляция между средней плотностью и прочностью отсутствует. Это может быть обусловлено морфологическими особенностями образующихся новообразований, их размером и плотностью упаковки кристаллической структуры.

Поскольку в исследуемом диапазоне (800–1000 °С) наилучшие физико-механические показатели продемонстрировали фосфоангидритовые вяжущие, полученные при обжиге в течение 60 мин, был проведён анализ их микроструктуры методом растровой электронной микроскопии (рис. 3). Установлено, что независимо от температуры обжига затвердевшие ФАВ отличаются довольно плотной системой новообразований с хорошим перекрытием. На фоне крупных кубовидных кристаллов прослеживаются сростки мелких игольчатых кристаллов дигидрата сульфата кальция, что свидетельствует о протекании

процессов структурообразования. При этом образцы, обожжённые при 1000 °С, отличаются менее плотной упаковкой новообразований и повышенной рыхлостью структуры, что согласуется со снижением их физико-механических характеристик.

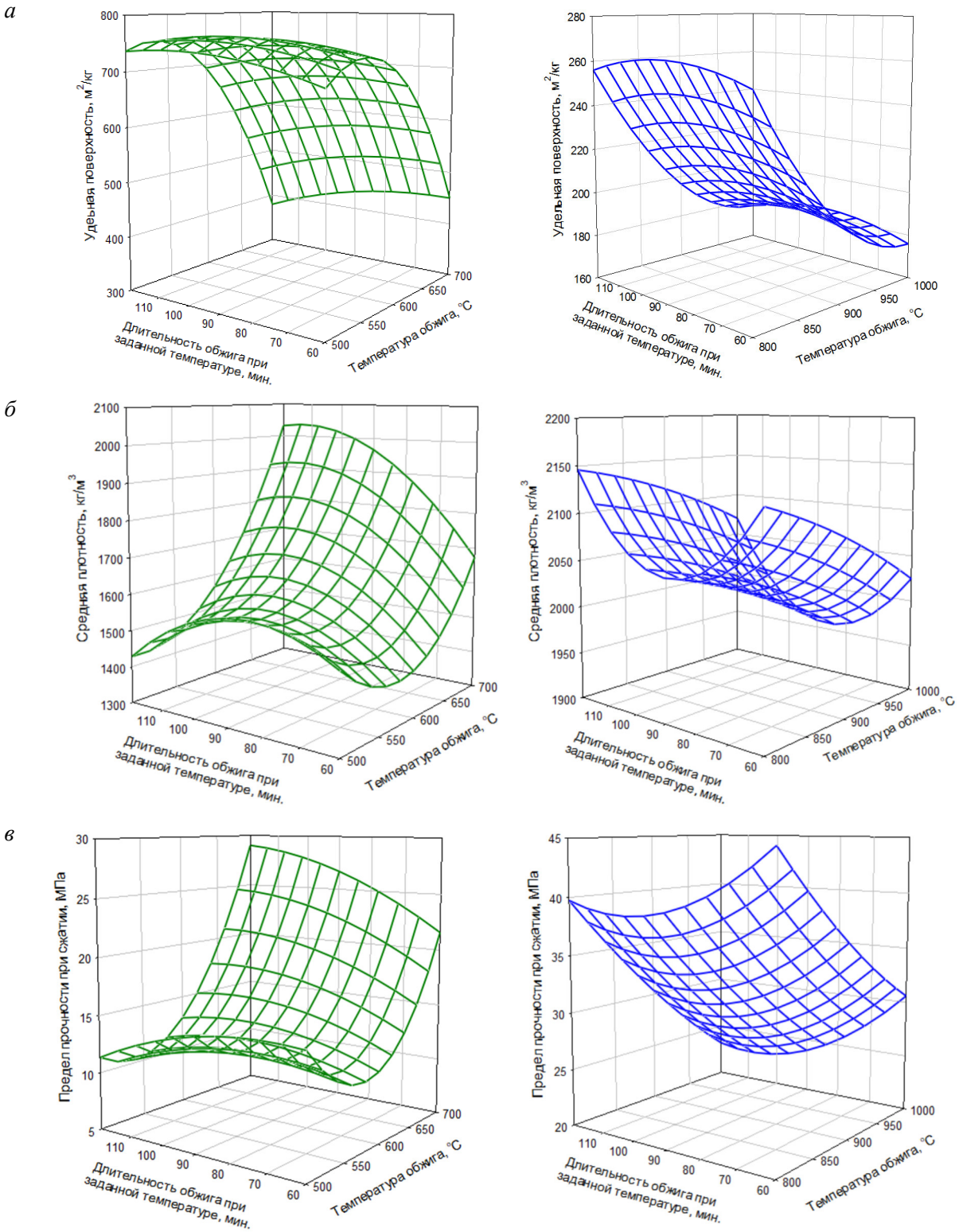


Рис. 1. Влияние технологических параметров на удельную поверхность (*а*), среднюю плотность (*б*) и предела прочности на сжатие, затвердевших фосфоангидритовых вяжущих (500–900 °С)

Рис. 2. Влияние технологических параметров на удельную поверхность (*а*), среднюю плотность (*б*) и предела прочности на сжатие, затвердевших фосфоангидритовых вяжущих (800–1000°С)

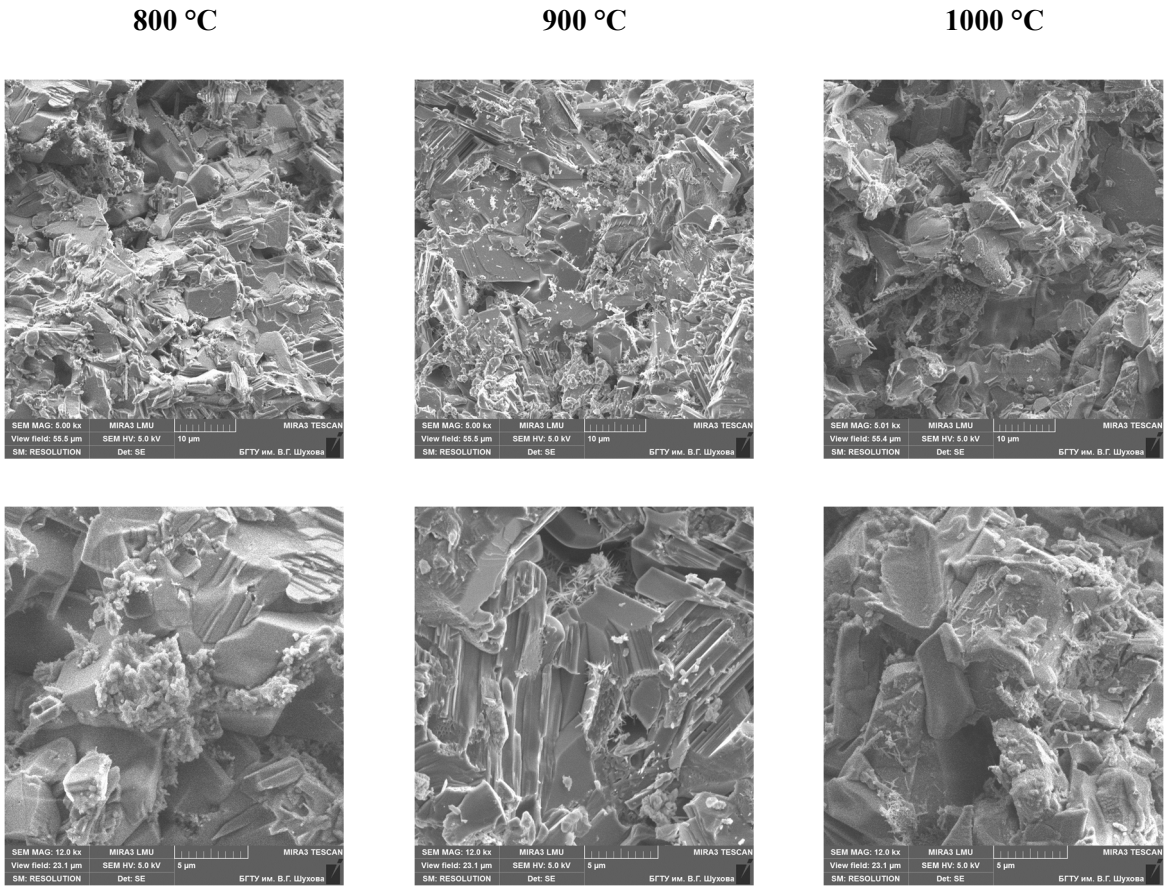


Рис. 3. Морфология новообразований ангидритовых вяжущих в зависимости от температуры обжига

Выводы. Таким образом, было установлено, что фосфоангидритовые вяжущие, полученные высокотемпературным обжигом необработанного фосфогипса ЗАО «ФосАгро-АГ» (г. Балаково), способны к самостоятельному твердению без применения химических активаторов. Предел прочности при сжатии затвердевшего фосфоангидритового камня при оптимальном режиме достигает 42 МПа.

Температура обжига в диапазоне 500–1000 °С оказывает определяющее влияние на размалываемость сырья и физико-механические характеристики вяжущего.

С позиции оптимального баланса между энергетическими затратами, технологической эффективностью и максимальными физико-механическими характеристиками, наиболее целесообразным является обжиг при 800 °С с выдержкой 60 мин.

Дальнейшее повышение физико-механических характеристик ФАВ, получаемых по оптимальному режиму, следует рассмотреть в направлении повышения удельной поверхности вяжущих. Кроме того, требует детального изучения механизма самопроизвольной гидратации данных вяжущих без активирующих добавок, а также поиск технологических условий, обеспечивающих стабильность и управляемость процесса твердения при промышленном масштабировании.

Источник финансирования. *Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания на создание в 2021 году новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей национального проекта «Наука и университеты», по научной теме «Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов применения продуктов переработки» (FZWG-2024-0001), с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.*

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. Bilal E., Bellefqih H., Bourgier V., Mazouz H., Dumitraş D.-G., Bard F., Laborde M., Caspar

J.P., Guilhot B., Iatan E.-L., Bounakhla M., Iancu M.A., Marincea Ş., Essakhraoui M., Li B., Diwa R.R., Ramirez J.D., Chernysh Y., Chubur V., Roubík H., Schmidt H., Beniazza R., Cánovas C.R., Nieto J.M., Haneklaus N. Phosphogypsum circular economy considerations: A critical review from more than 65 storage sites worldwide // Journal of Cleaner Production. 2023. Vol. 414. 137561. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137561.

3. Jiang Z.-Y., Sun X.-P., Luo Y.-Q., Fu X.-L., Xu A., Bi Y.-Z. Recycling, reusing and environmental safety of industrial by-product gypsum in construction and building materials // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 432. 136609. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.13660

4. Алфимова Н.И., Левицкая К.М., Бурьянов А.Ф. Использование фосфогипса как сырья для производства многокомпонентных вяжущих и сульфоалюминатных цементов // Региональная архитектура и строительство. 2024. №2. С. 30–46. DOI: 10.54734/20722958_2024_2_30

5. Левицкая К.М., Алфимова Н.И., Бурьянов А.Ф. Использование фосфогипса как сырья для производства однокомпонентных вяжущих // Региональная архитектура и строительство. 2024. №1 (58). С. 82–98. DOI: 10.54734/20722958_2024_1_82

6. Garg M., Jain N., Singh M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders // Construction and Building Materials. 2009. Vol. 23(10). Pp. 3138–3143. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.024.

7. Huang Y., Lin Z.S. Investigation on phosphogypsum-steel slag-granulated blast-furnace slag-limestone cement // Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24(7). Pp. 1296–1301. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.006.

8. 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. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.07.096

9. Garg M., Pundir A., Singh R. Modifications in water resistance and engineering properties of β-calcium sulphate hemihydrate plaster-superplasticizer blends // Materials and Structures. 2016. Vol. 49. Pp. 3253–3263. DOI: 10.1617/s11527-015-0717-0

10. Сапелин Н.А., Хохлов В.Н. Получение гипсового вяжущего α-модификации из природного сырья и фосфогипса // Сухие строительные смеси. 2011. №6. С. 25–27.

11. Hu Q., Xu H. Crystallization agents modifying conversion of phosphogypsum to α-hemihydrate gypsum: Effects of the charge and molecular polarity of carbon-based oxygen atoms // Journal of Crystal Growth. 2025. Vol. 660. 128161. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2025.12816

12. Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Бурьянов А.Ф., Ряшко А.И. Гипсовое вяжущее из α-$CaSO4 \cdot 0{,}5H_2O$ – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты // Строительные материалы. 2014. №7. С. 4–8.

13. Клименко В.Г. Многофазовое гипсовое вяжущее. Белгор. Гос. технол. У-н, Белгор. инж.-экон ин-т. Белгород: изд-во БГТУ, 2010. 198 с.

14. Клименко В.Г. Роль двойных солей на основе сульфатов Na^+, K^+, Ca^{2+}, NH^{4+} в технологии получения ангидритовых вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 12. С. 119–125.

15. Клименко В.Г. Павленко В.И., Гасанов С.К. Влияние pH жидкости затворения на прочностные свойства гипсовых вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 5. С. 16–20.

16. Токарев Ю.В., Агеев А.В., Волков М.А., Кузьмина Н.В., Яковлев Г.И. Свойства и структура ангидритового вяжущего Ергачинского месторождения в присутствии фосфатных активаторов и алевролита // Строительные материалы. 2019. № 10. С. 46–52. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-775-10-46-52

17. Левашова А.К., Сычева Л.И. Влияние природы пластификатора на свойства ангидритового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 7(176). С. 58–60.

18. Singh M., Garg M. Making of anhydrite cement from waste gypsum / M. Singh, // Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30(4). Pp. 571–577. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00209-X

19. Манкеевич Я.В., Сычева Л.И. Влияние механоактивации фосфогипсовой сырьевой смеси на гидратацию и твердение ангидритового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 8(157). С. 61–64.

20. Hua Y., Zhang Z., Yuan L., J. Qian, Yue Y., Li Z., Jia X. Effect of soluble phosphate on strength development of anhydrite calcined from phosphogypsum. Cement and Concrete Composites. 2025. Vol. 157. 105920. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2025.105920.

21.Cao W., Yi W., Peng J., Li G., Yin S. Preparation of anhydrite from phosphogypsum: Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances. Construction and Building Materials. 2022. Vol. 318. 126021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126021.

22. Cesniene J. Influence of phosphatic impurities on the anhydrite binding material of phosphogypsum // Ceramics – Silikáty. 2007. 51 (3). Pp. 153–159.

Информация об авторах
Алфимова Наталия Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: alfimovan@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, Костюкова, д. 46. Младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов и технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85.

Левицкая Ксения Михайловна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры Материаловедения и технологии материалов. E-mail: levickayalevickaya@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46. Младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов и технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85.

Василов Дмитрий Александрович, студент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. хова, 308012, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Строкова Валерия Валерьевна, член-корреспондент РААСН, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой МиТМ. E-mail: vvstrokova@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Бурьянов Александр Федорович, доктор технических наук, доцент консультант кафедры «Строительное материаловедение». E-mail: rga-service@mail.ru. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет. Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26.

Поступила 25.02.2026 г.
© Алфимова Н.И., Левицкая К.М., Василов Д.А., Строкова В.В., Бурьянов А.Ф., 2026

[1,2,]*Alfimova N.I., [1,2]Levitskaya K.M., [1]Vasilov D.A., [1]Strokova, V.V., [3]Buryanov A.F.
[1]Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
[2]Belgorod State National Research University
[3]National Research Moscow State University of Civil Engineering
**E-mail: alfimovan@mail.ru*

EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE AND DWELL TIME ON THE PROPERTIES OF PHOSPHOANHYDRITE BINDERS

Abstract*. Phosphogypsum, being one of the most large-tonnage gypsum-containing industrial wastes, has traditionally attracted the attention of research groups worldwide. The scope of application of this waste as an alternative to natural gypsum rock is quite broad; in particular, it can serve as a raw material for the production of high-temperature calcined anhydrite binders. Despite the technological challenges associated with the production of anhydrite binders, they possess certain advantages over calcium sulfate hemihydrates. Studying the possibilities of producing anhydrite from phosphogypsum will expand the scope of its practical application and increase the volumes of this waste recycling, which fully aligns with the priority objectives of the global resource conservation strategy.*

In this study, the effect of high-temperature calcination regimes of phosphogypsum – namely, temperature (500–1000 °C) and dwell time (60–120 min) – on the physico-mechanical properties of phosphoanhydrite binders (PAB) was investigated using the method of mathematical experimental design, with the aim of assessing their ability to self-harden without the use of activators. It was established that PAB are capable of hardening without activating additives. The optimal regime in terms of the balance between energy and material costs is calcination at 800 °C for 60 min, which allows obtaining a binder with a compressive strength of approximately 42 MPa. Further increase in temperature to 1000 °C leads to a decrease in strength characteristics and a significant rise in energy consumption for both calcination and grinding of the raw material.

Keywords: *gypsum-containing wastes, phosphogypsum, phosphoanhydrite binders, high-temperature calcination.*

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. Bilal E., Bellefqih H., Bourgier V., Mazouz H., Dumitraş D.-G., Bard F., Laborde M., Caspar

J.P., Guilhot B., Iatan E.-L., Bounakhla M., Iancu M.A., Marincea Ş., Essakhraoui M., Li B., Diwa R.R., Ramirez J.D., Chernysh Y., Chubur V., Roubík H., Schmidt H., Beniazza R., Cánovas C.R., Nieto J.M., Haneklaus N. Phosphogypsum circular economy considerations: A critical review from more than 65 storage sites worldwide. Journal of Cleaner Production. 2023. Vol. 414. 137561. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137561.

3. Jiang Z.-Y., Sun X.-P., Luo Y.-Q., Fu X.-L., Xu A., Bi Y.-Z. Recycling, reusing and environmental safety of industrial by-product gypsum in construction and building materials. Construction and Building Materials. 2024. Vol. 432. 136609. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136609.

4. Alfimova N.I., Levitskaya K.M., Buryanov A.F. Use of phosphogypsum as a raw material for production of multicomponent binders and sulfoaluminate cements [Ispol'zovanie fosfogipsa kak syr'ya dlya proizvodstva mnogokomponentnykh vyazhushchikh i sulfoalyuminatnykh tsementov]. Regional Architecture and Engineering. 2024. No. 2. Pp. 30–46. DOI: 10.54734/20722958_2024_2_30. (rus)

5. Levitskaya K.M., Alfimova N.I., Buryanov A.F. Use of phosphogypsum as a raw material for production of single-component binders [Ispol'zovanie fosfogipsa kak syr'ya dlya proizvodstva odnokomponentnykh vyazhushchikh]. Regional Architecture and Engineering (rus). 2024. No. 1 (58). Pp. 82–98. DOI: 10.54734/20722958_2024_1_82.

6. Garg M., Jain N., Singh M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. Construction and Building Materials. 2009. Vol. 23, No. 10. Pp. 3138–3143. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.024.

7. Huang Y., Lin Z.S. Investigation on phosphogypsum-steel slag-granulated blast-furnace slag-limestone cement. Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24, No. 7. Pp. 1296–1301. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.006.

8. 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. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.07.096.

9. Garg M., Pundir A., Singh R. Modifications in water resistance and engineering properties of β-calcium sulphate hemihydrate plaster-superplasticizer blends. Materials and Structures. 2016. Vol. 49. Pp. 3253–3263. DOI: 10.1617/s11527-015-0717-0.

10. Sapelin N.A., Khokhlov V.N. Production of α-modification gypsum binder from natural raw materials and phosphogypsum [Poluchenie gipsovogo vyazhushchego α-modifikatsii iz prirodnogo syr'ya i fosfogipsa]. Dry Building Mixes. 2011. No. 6. Pp. 25–27. (rus)

11. Hu Q., Xu H. Crystallization agents modifying conversion of phosphogypsum to α-hemihydrate gypsum: Effects of the charge and molecular polarity of carbon-based oxygen atoms. Journal of Crystal Growth. 2025. Vol. 660. 128161. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2025.128161.

12. Grinevich A.V., Kiselev A.A., Kuznetsov E.M., Buryanov A.F., Ryashko A.I. Gypsum binder based on α-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ – a by-product of extractive phosphoric acid production [Gipsovoe vyazhushchee iz α-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ – otkhoda proizvodstva ekstraktsionnoi fosfornoi kisloty]. Building Materials. 2014. No. 7. Pp. 4–8. (rus)

13. Klimenko V.G. Multiphase gypsum binder [Mnogofazovoe gipsovoe vyazhushchee] Belgorod: Belgorod State Technological University Publishing House, 2010. 198 p. (rus)

14. Klimenko V.G. Role of double salts based on sulfates of Na^+, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+ in the technology of anhydrite binders [Rol' dvoinykh solei na osnove sul'fatov Na^+, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+ v tekhnologii polucheniya angidritovykh vyazhushchikh]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2017. No. 12. Pp. 119–125. (rus).

15. Klimenko V.G., Pavlenko V.I., Gasanov S.K. Influence of mixing water pH on strength properties of gypsum binders [Vliyanie pH zhidkosti zatvoreniya na prochnostnye svoistva gipsovykh vyazhushchikh]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2014. No. 5. Pp. 16–20. (rus)

16. Tokarev Yu.V., Ageev A.V., Volkov M.A., Kuzmina N.V., Yakovlev G.I. Properties and structure of anhydrite binder from the Ergachinskoye deposit in the presence of phosphate activators and aleurolite [Svoistva i struktura angidritovogo vyazhushchego Ergachinskogo mestorozhdeniya v prisutstvii fosfatnykh aktivatorov i alevrolita]. Building Materials. 2019. No. 10. Pp. 46–52. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-775-10-46-52. (rus)

17. Levashova A.K., Sycheva L.I. Influence of plasticizer nature on properties of anhydrite binder [Vliyanie prirody plastifikatora na svoistva angidritovogo vyazhushchego]. Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2016. Vol. 30, No. 7 (176). Pp. 58–60. (rus)

18. Singh M., Garg M. Making of anhydrite cement from waste gypsum. Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30, No. 4. Pp. 571–577. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00209-X.

19. Mankevich Ya.V., Sycheva L.I. Influence of mechanical activation of phosphogypsum raw mix on hydration and hardening of anhydrite binder [Vliyanie mekhanaktivatsii fosfogipsovoi syr'evoi smesi na gidratatsiyu i tverdenie angidritovogo

vyazhushchego]. Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2014. Vol. 28, No. 8 (157). Pp. 61–64. (rus)

20. Hua Y., Zhang Z., Yuan L., J. Qian, Yue Y., Li Z., Jia X. Effect of soluble phosphate on strength development of anhydrite calcined from phosphogypsum. Cement and Concrete Composites. 2025. Vol. 157. 105920. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2025.105920.

21. Cao W., Yi W., Peng J., Li G., Yin S. Preparation of anhydrite from phosphogypsum: Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances. Construction and Building Materials. 2022. Vol. 318. 126021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126021.

22. Cesniene J. Influence of phosphatic impurities on the anhydrite binding material of phosphogypsum. Ceramics – Silikáty. 2007. Vol. 51, No. 3. Pp. 153–159.

Information about the authors

Alfimova, Nataliya I. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Building Materials Science, Products and Structures. E-mail: alfimovan@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 46 Kostyukova St., Belgorod, 308012, Russia. Junior Researcher, Laboratory of Advanced Materials and Technologies, Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia.

Levitskaya, Ksenia M. Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer. E-mail: levickayalevickaya@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 46 Kostyukova St., Belgorod, 308012, Russia. Junior Researcher, Laboratory of Advanced Materials and Technologies, Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia.

Vasilov, Dmitry A. Undergraduate Student. E-mail: Dimkkcuy0808@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 46 Kostyukova St., Belgorod, 308012, Russia.

Strokova, Valeriia V. Corresponding Member of RAASN, Doctor of Technical Sciences, Professor. E-mail: vvstrokova@gmail.com.Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 46 Kostyukova St., Belgorod, 308012, Russia.

Buryanov, Alexander F. Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Consultant. E-mail: rga-service@mail.ru. National Research Moscow State University of Civil Engineering, 26 Yaroslavskoye Shosse, Moscow, 129337, Russia.

Received 25.02.2026

Для цитирования:
Алфимова Н.И., Левицкая К.М., Василов Д.А., Строкова В.В., Бурьянов А.Ф. Влияние температуры и длительности обжига на свойства фосфоангидритовых вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2026. № 9. С. 17–27. DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-9-17-27

For citation:
Alfimova N.I., Levitskaya K.M., Vasilov D.A., Strokova V.V., Buryanov A.F. Effect of calcination temperature and dwell time on the properties of phosphoanhydrite binders // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2026. No. 9. Pp. 17–27. DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-9-17-27