

Перспективы переработки отходов фосфогипса в строительные материалы

Е.В. Сулима¹, Е.В. Новак²

¹Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, Новочеркасск

²Самарская основная общеобразовательная школа № 2 Азовского района, с. Самарское, Ростовская область

Аннотация: Фосфогипс является твердым крупнотоннажным отходом производства фосфорной кислоты экстракционным методом. Объем накопленных отходов в мире составляет сотни миллионов тонн, и их утилизация становится все более актуальной. В статье представлен краткий обзор исследований, проведенных в последнее время с целью использования фосфогипса в качестве компонента строительных материалов. Приведен перечень основных факторов негативного воздействия отходов фосфогипса на окружающую среду, а также основных примесей в его составе, снижающих качество получаемых материалов и способы устранения этих примесей. Показано, что из множества продуктов, которые можно получать с применением фосфогипса, наибольшее распространение получили строительные и дорожные материалы, в составе которых его предложено использовать в качестве замены природных гипса и песка.

Ключевые слова: фосфогипс, окружающая среда, строительные материалы, дорожные покрытия, модифицирующие добавки.

Фосфорная кислота является одним из крупнотоннажных продуктов химической промышленности, востребованным во многих отраслях народного хозяйства [1]. Соли фосфорной кислоты применяют в качестве минеральных удобрений, в металлургии, в производстве моющих средств, медицине, пищевой промышленности и многих других сферах [2]. Основным сырьем для производства фосфорной кислоты выступают фосфориты и апатиты, причем пригодные для эксплуатации месторождения фосфатов ограничены и сосредоточены в нескольких странах, в т.ч. в РФ [3]. Главным промышленным методом переработки природных фосфатов в фосфорную кислоту является экстракционный метод, основная стадия которого - обработка фосфатного сырья серной кислотой [4]. Производство сопровождается образованием ряда твердых, жидких и газообразных отходов, наиболее крупнотоннажным из которых является фосфогипс (ФГ) –

сульфат кальция с примесями остаточной фосфорной кислоты, неразложившегося фосфатного сырья, фторидов, соединений кремния, железа, алюминия [5]. Количество накопленных отходов фосфогипса в РФ составляет до 200 млн. т и продолжает расти [6]. Эти отходы, как правило, хранятся на открытом воздухе, вызывая серьезное загрязнение почвы, воды и атмосферы [7].

Уже в середине прошлого века проблема утилизации отходов ФГ начала привлекать внимание. Фосфогипс включает в себя ряд ценных компонентов – сульфаты кальция, редкоземельные элементы, кремний, железо, титан, магний, алюминий, марганец [8]. Содержание фосфора в отходах обычно составляет около 1 % [9]. Анализ компонентного состава фосфогипса важен для оценки экологической безопасности его использования. ФГ различного генезиса и срока хранения имеет различный состав примесей, что существенно влияет на сферу его возможного применения.

В настоящее время предложено несколько основных направлений применения отходов фосфогипса в различных сферах: строительные материалы, дорожные покрытия, мелиорация земель, композиционные материалы, получение редкоземельных элементов, люминофоров [10]. Наиболее часто продукт переработки используется в составе строительных и дорожных материалов, в производстве которых он применяется в основном для замены гипса и песка.

Замена песка фосфогипсом в составе строительных и дорожных материалов не только позволяет утилизировать отходы, но и способствует решению проблемы ресурсосбережения в условиях роста потребления песка для строительства, как в РФ, так и в мире. В настоящее время наиболее добываемой группой сырьевых материалов в мире являются песок и гравий [11], доля которых составляет около 80 % всех первичных материалов, используемых в

зданиях и транспортной инфраструктуре. Глобальный объем добычи этих природных ресурсов за последние сто лет увеличился в 23 раза [12] и по масштабам превосходит ископаемое топливо и биомассу. В то же время, песок, как правило, является ресурсом, открытым для всех, особенно при использовании добычи в руслах рек, что в конечном итоге приводит к чрезмерной эксплуатации или деградации природных ресурсов [13,14]. В результате дефицит песка может стать проблемой, имеющей серьезные социально-политические, экономические и экологические последствия [15].

В настоящее время одним из перспективных экологически чистых и низкоуглеродистых материалов в строительной промышленности является гипсовая штукатурка [16]. В работе [17] рассматриваются состав и свойства штукатурных смесей на основе фосфогипса, обработанного путем флотации, а также влияние на их качество органических примесей, содержащихся в его составе.

Присутствие растворимых фосфора и фтора делает структуру ФГ рыхлой, снижает прочность, придает кислотный характер, что вызывает коррозию изделий и оборудования [18]. Содержание растворимого фтора более 0,3% приводит к укрупнению кристаллов продуктов гидратации, ослаблению молекулярного взаимодействия между кристаллами и разрыхлению структуры фосфогипса, тем самым снижая его прочность. Выщелачивание соединений фтора и фосфора раствором извести дает возможность уменьшить содержание фторидов на 94 %, а фосфатов на 86,3 %, а при добавлении полиакриламида доля указанных примесей снижается на 96 % и 93,3 % соответственно [19].

Для устранения примесей фторидов, фосфатов, водорастворимых соединений натрия, негативно влияющих на свойства гипсовых вяжущих, предложен способ перколяционного выщелачивания фосфогипсов растворами серной кислоты низкой концентрации [20]. Проведенные лабораторные и опытно-промышленные исследования показывают, что

отвальный ФГ по сравнению с природным гипсом характеризуется как преимуществами, так и недостатками [21]. В качестве недостатков приводятся высокая и переменная влажность, а также наличие остаточных соединений фосфора и фтора. Влажность изменяется в разное время года от 20 до 40 %, в то время как для природного гипса она составляет 5-8 %. Снижение влажности фосфогипса в сочетании с дегидратацией требует повышенных энергетических затрат. Для удаления фторидов и фосфатов необходима дополнительная промывка фосфогипса, что повышает количество оборотной воды и затраты на производство.

Переработка ФГ может проходить в направлении получения теплоизоляционных материалов и эффективных энергосберегающих технологий на основе реакционноспособных олигомеров [22]. Изготавливаемые таким способом материалы позволяют уменьшить потери тепла в 10-20 раз, обладают незначительной влагоемкостью (2-5 %), стабильными теплоизоляционными свойствами в течение длительной (до 50 лет) эксплуатации.

Исследование возможности применения фосфогипса в дорожном строительстве с использованием его для частичной замены цемента в исходной смеси изучалось в работе [23]. В результате достигнуто снижение потребления энергии на 42,5 % и уменьшение выбросов углерода на 12,7 %. Разработанная в рамках исследования оптимизированная схема облегчает вторичное использование материалов для восстановленного асфальтобетонного покрытия и фосфогипса, что позволяет снизить расход минеральных компонентов на 44 %, и нефтяного асфальтобетона на 6,9 %.

Проведены лабораторные испытания смесей с использованием ФГ в качестве заменителя мелкого песка для потенциального использования в строительной промышленности в виде тротуарной плитки [24], в результате которых определена оптимальная норма замены в размере 20 %. Наибольший

интерес представляют низкий коэффициент водопоглощения (5,7 %) и механические свойства, включая высокую прочность на сжатие и изгиб (20,7 и 4,65 МПа соответственно) через 7 суток выдержки. Прочность на сжатие увеличивается на 26 % (28 суток) и на 36 % (90 суток); прочность на изгиб увеличивается на 6 % и на 10 % соответственно. Тест на выщелачивание показал низкий уровень высвобождения тяжелых металлов, и их концентрация в смеси была ниже, чем в необработанном отходе. Таким образом, показано, что отходы фосфогипса, объем которых в Тунисе составляет ежегодно до 10 млн. т [25], обладают высоким потенциалом повторного использования при производстве тротуарной плитки с низким риском для здоровья и высоким качеством, а повторное использование отходов фосфогипса в брусчатке способствует решению экологической проблемы и сокращению использования песка, который подвержен истощению, как невозобновляемый ресурс.

Экспериментальные исследования по разработке технологий переработки фосфогипса (ОАО «Гомельский химический завод») в строительные материалы различного назначения, а также опытно-промышленное освоение ряда из них на предприятиях Беларуси [26] позволили установить принципиальную возможность экологически безопасной и крупномасштабной переработки отвального фосфогипса в высокообжиговые гипсовые вяжущие с улучшенными свойствами (эстрих-гипс, ангидритовый цемент), а также разработать и освоить технологию расширяющего сульфоалюминатного модификатора (РСАМ) на основе фосфогипса для получения безусадочных и напрягающих растворов и бетонов и для повышения прочности автоклавных ячеистых бетонов.

В работе [27] представлены результаты исследований влияния добавки доломита месторождения Каратау (Казахстан) в качестве активатора твердения ангидритового вяжущего из фосфогипса. Определена оптимальная

температура, продолжительность обжига и помола. Полученные вяжущие могут быть применены в составе композиции сухих смесей и наливных полов.

Повышению огнестойкости полимерных строительных материалов посвящена работа [28], авторы которой представили результаты испытаний материалов из полиэтилена и полипропилена, модифицированных добавками золы-уноса ТЭЦ «Ширин» и АО «Узметкомбинат» и отходов фосфогипса ОАО «Аммофос-Максам» (Узбекистан), что приводит к повышению термической стабильности полимерных материалов. Основная причина этого заключается в том, что в составе введенных в полимерный композит золы-уноса и отходов фосфогипса содержатся оксиды металлов, кремния и фосфорные соединения, которые устойчивы к повышенным температурам и имеют свойства антипиренов.

Таким образом, проводимые в последние годы многочисленные исследования в РФ и странах ближнего и дальнего зарубежья подтверждают растущую актуальность проблемы утилизации фосфогипсовых отходов. Об этом свидетельствует постоянно расширяющийся спектр направлений переработки ФГ, наиболее обширными из которых являются сферы производства строительных материалов и дорожных покрытий. Сложный состав отходов и их физико-химические свойства являются причиной как негативных факторов, препятствующих крупнотоннажной переработке, так и ряда положительных показателей, способствующих расширению области применения фосфогипса.

Литература

1. Кравченко П. А., Куликова О. А., Волгарева Е. А., Костылев А. А., Лещенко М. И. Перспективы исследований фосфогипса как материала для строительства // Известия Петербургского государственного университета путей сообщения. 2024. Т. 21. С. 7–21.
2. Удодов С.А., Маштаков А.Ф., Шиян Д.В., Самандасюк Г.В., Данилов А.М. Анализ свойств побочного фосфогипса как сырья для получения гипсового вяжущего. // Региональная архитектура и строительство. 2023. № 3 (56). С. 103-110.
3. Шульга Н.В. Механоактивация и реакционная способность фосфатного сырья // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 4. С. 522-528.
4. Кладов И.В., Кладова Т.В., Шелгинский А.Я. Совершенствование энерготехнологической системы производства экстракционной фосфорной кислоты. // Надежность и безопасность энергетики. 2014. № 4 (27). С. 31-34.
5. Манжина С.А., Денисов В.В., Денисова И.А. Использование крупнотоннажного отхода фосфогипса для снижения SO₂-содержащих выбросов угольной теплоэлектростанции // Инженерный вестник Дона 2014 г. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2260.
6. Кочетков А.В., Щеголева Н.В., Коротковский С.А., Талалай В.В., Васильев Ю.Э., Шашков И.Г. Условия получения фосфогипса как отхода – побочного продукта производства азотно-фосфорных удобрений // Транспортные сооружения. 2019. №2. URL: t-s.today/PDF/01SATs219.pdf.
7. Lin R.-S., Huang G., Ma F.-Y., Pan T.-H., Wang X.-Y., Han Y., Liao Y.-P. Investigation of phosphogypsum-based cementitious materials: The effect of lime modification // Developments in the Built Environment. Vol. 18. 2024. 100477.



8. Муравьев Е.И., Белюченко И.С. Влияние отходов химического производства на загрязнение окружающих ландшафтов // Экологический вестник Северного Кавказа. 2007. Т. 3. № 4. С. 77-86.
 9. Цховребов В.С., Умаров А.Б., Никифорова А.М., Калугин Д.В. Влияние фосфогипса и серосодержащих удобрений на урожайность и качество зерна озимой пшеницы на черноземе //Агрехимический вестник. 2018. № 4. С. 21-23.
 10. Medennikov O.A., Egorova M.A., Shabelskaya N.P., Rajabov A., Sulima S.I., Sulima E.V., Khliyan Z.D., Monastyrskiy D.I. Studying the process of phosphogypsum recycling into a calcium sulphide-based luminophor // Nanomaterials. 2024. 14. 904.
 11. Krausmann F., Wiedenhofer D., Lauk C., Haas W., Tanikawa H., Fishman T., Miatto A., Schandl H., Haberl H. Global socioeconomic material stocks rise 23-fold over the 20th century and require half of annual resource use // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2017. 114(8). pp. 1880-1885.
 12. Schandl H., Fischer-Kowalski M., West J., Giljum S., Dittrich M., Eisenmenger N., Geschke A., Lieber M., Wieland H. P., Schaffartzik A., Krausmann F., Gierlinger S., Hosking K., Lenzen M., Tanikawa H., Miatto A., Fishman T. // Global Material Flows and Resource Productivity. An Assessment Study of the UNEP International Resource Panel (U.N. Environment Programme, Paris, 2016). pp. 30–34.
 13. Rege A. Not biting the dust: using a tripartite model of organized crime to examine India's Sand Mafia // International Journal of Comparative and Applied Criminal Justice. 2016. 40 (2). pp. 101-121.
 14. Зорин Д.А., Бурлов И.Ю. Песок для строительных работ и техногенные пески // Инженерный вестник Дона. 2023. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2023/8295.
-

15. Sutherland, W. J., Barnard, P., Broad, S., Clout, M., Connor, B., Côté, I. M., Dicks L.V., Doran H., Entwistle A. C., Fleishman E., Fox M., Gaston K. J., Gibbons D.W., Jiang Z., Keim B., Lickorish F. A., Markillie P., Monk K. A., Pearce-Higgins J. W., Peck L. S., Pretty J., Spalding M. D., Tonneijck F. H., Wintle B. C., Ockendon, N. A 2017 horizon scan of emerging issues for global conservation and biological diversity. // Trends in ecology & evolution. 2017. 32(1). pp. 31-40.
 16. Чернышёва Р.А. Переработка фосфогипса в высококачественные вяжущие материалы // Строительные материалы, 2008. № 8. С. 4-6.
 17. Cao W., Yi W., Peng J., Yin S. Relationship between the evolution of organic impurities and properties of β -hemihydrate phosphogypsum. Constr. Build. Mater. 2023. 409. 134125.
 18. Murali G., Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials: Review. J. Mater. Res. Technol. 2023, 25, pp. 960–987.
 19. Liang C., Xu S., Zhou F., Deng B., Tian M., Zhang L., Chi R. Role of polyacrylamide in the removal of soluble phosphorus and fluorine from phosphogypsum. J Mater Cycles Waste Manag. 2024. 26. pp. 478–490.
 20. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. О комплексной переработке фосфогипса. Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 4. С. 497-502.
 21. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Проблемы промышленной переработки фосфогипса в РФ, состояние и перспективы. // Фундаментальные исследования. 2015. № 6 (часть 2) – С. 273-276.
 22. Гончаров В.М., Скориков С.В. Проблемы и пути утилизации фосфогипса с разработкой эффективных технологий и новых стройматериалов с соответствующими потребительскими характеристиками // Евразийский союз ученых. 2014. № 7-1 (7). С. 50-52.
 23. Xu Xiaowen, Kong Lingqi, Li Xiaohu, Lei Bin, Sun Bin, Li Xiang, Qu Fulin, Pang Bo, Dong Wenkui. Energy conservation and carbon emission reduction of
-

- cold recycled petroleum asphalt concrete pavement with cement-stabilized phosphogypsum // *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 433. 136696.
24. Hamdi A., Ben Jamaa N., Kammoun I.K. Potential use of phosphogypsum in paving blocks. *Green. Mater.* 9 (3) (2022). pp. 97-107.
25. Свергузова С.В., Чернышова Н.В., Мтибаа М. Возможности переработки фосфогипса туниских химических заводов // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2009. № 2. С. 9-12.
26. Мечай А.А., Новик М.В., Барановская Е.И., Сакович А.А., Минаковский А.Ф. Технологии переработки фосфогипса на высокообжиговые гипсовые вяжущие и сульфоалюминатный модификатор для растворов и бетонов // *Строительная наука и техника*. 2009. № 5 (26). С. 64-69.
27. Сагындыков А.А., Нурлыбаев Б.А., Карабаев Н.Т., Медетов А.К. Ангидритовые вяжущие из фосфогипса и доломита // *Механика и технологии*. 2022. №1(75). С.71-77.
28. Кадиров У.Б., Шамансуров С.С. Повышение огнестойкости полимерных строительных материалов для обеспечения пожарной безопасности работников // *Безопасность труда в промышленности*. 2024. № 3. С. 38-46.

Referenses

1. Kravchenko P. A., Kulikova O. A., Volgareva Ye. A., Kostylev A. A., Leshchenko M. I. Izvestiya Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta putey soobshcheniya. 2024. T. 21. 1. pp. 7–21.
2. Udodov S.A., Mashtakov A.F., Shiyan D.V., Samandasyuk G.V., Danilov A.M. Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo. 2023. № 3 (56). pp. 103-110.
3. Shul'ga N.V. Zhurnal prikladnoy khimii. 2012. T. 85. № 4. pp. 522-528.
4. Klado v I.V., Kladova T.V., Shelginskiy A.Ya. Nadezhnost' i bezopasnost' energetiki. 2014. № 4 (27). pp. 31-34.
5. Manzhina S.A., Denisov V.V., Denisova I.A. Inzhenernyj vestnik Dona 2014. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2260.
6. Kochetkov A.V., Shchegoleva N.V., Korotkovskiy S.A., Talalay V.V., Vasil'yev Yu.E., Shashkov I.G. Transportnyye sooruzheniya. 2019. №2. URL: t-s.today/PDF/01SATS219.pdf.
7. Lin R.-S., Huang G., Ma F.-Y., Pan T.-H., Wang X.-Y., Han Y., Liao Y.-P. Developments in the Built Environment. Vol. 18. 2024. 100477.
8. Murav'yev Ye.I., Belyuchenko I.S. Ekologicheskij vestnik Severnogo Kavkaza. 2007. T. 3. №. 4. pp. 77-86.
9. Tskhovrebov V.S., Umarov A.B., Nikiforova A.M., Kalugin D.V. Agrokhimicheskij vestnik. 2018. №. 4. pp. 21-23.
10. Medennikov O.A., Egorova M.A., Shabelskaya N.P., Rajabov A., Sulima S.I., Sulima E.V., Khliyan Z.D., Monastyrskiy D.I. Nanomaterials. 2024. 14. 904.
11. Krausmann F., Wiedenhofer D., Lauk C., Haas W., Tanikawa H., Fishman T., Miatto A., Schandl H., Haberl H. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2017. 114(8). pp. 1880-1885.
12. Schandl H., Fischer-Kowalski M., West J., Giljum S., Dittrich M., Eisenmenger N., Geschke A., Lieber M., Wieland H. P., Schaffartzik A., Krausmann F., Gierlinger S., Hosking K., Lenzen M., Tanikawa H., Miatto A.,

- Fishman T. Global Material Flows and Resource Productivity. An Assessment Study of the UNEP International Resource Panel (U.N. Environment Programme, Paris, 2016). pp. 30–34.
13. Rege A. International Journal of Comparative and Applied Criminal Justice. 2016. 40(2). pp.101-121.
14. Zorin D.A., Burlov I.YU. Inzhenernyj vestnik Dona. 2023. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2023/8295.
15. Sutherland, W. J., Barnard, P., Broad, S., Clout, M., Connor, B., Côté, I. M., Dicks L.V., Doran H., Entwistle A. C., Fleishman E., Fox M., Gaston K. J., Gibbons D.W., Jiang Z., Keim B., Lickorish F. A., Markillie P., Monk K. A., Pearce-Higgins J. W., Peck L. S., Pretty J., Spalding M. D., Tonneijck F. H., Wintle B. C., Ockendon, N. Trends in ecology & evolution. 2017. 32(1). pp. 31-40.
16. Chernyshova R.A. Stroitel'nyye materialy, 2008. № 8. pp. 4-6.
17. Cao W., Yi W., Peng J., Yin S. Constr. Build. Mater. 2023. 409. 134125.
18. Murali G., Azab M. J. Mater. Res. Technol. 2023. 25. pp. 960–987.
19. Liang C., Xu S., Zhou F., Deng B., Tian M., Zhang L., Chi R. J. Mater. Cycles. Waste. Manag. 2024. 26. pp.478–490.
20. Lokshin E.P., Tareyeva O.A., Yelizarova I.R. Zhurnal prikladnoy khimii. 2013. T. 86. № 4. pp. 497-502.
21. Meshcheryakov Yu.G., Fedorov S.V. Fundamental'nyye issledovaniya. 2015. № 6 (chast' 2). pp. 273-276.
22. Goncharov V.M., Skorikov S.V. Yevraziyskiy soyuz uchenykh. 2014. № 7-1 (7). pp. 50-52.
23. Xu Xiaowen, Kong Lingqi, Li Xiaohu, Lei Bin, Sun Bin, Li Xiang, Qu Fulin, Pang Bo, Dong Wenkui. Construction and Building Materials. 2024. Vol. 433. 136696.
-



24. Hamdi A., Ben Jamaa N., Kammoun I.K. Green. Mater. 2022. 9 (3). pp. 97-107.
25. Sverguzova S.V., Chernyshova N.V., Mtibaa M. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova. 2009. № 2. pp. 9-12.
26. Mechay A.A., Novik M.V., Baranovskaya Ye.I., Sakovich A.A., Minakovskiy A.F. Stroitel'naya nauka i tekhnika. 2009. № 5 (26). pp. 64-69.
27. Sagyndykov A.A., Nurlybayev B.A., Karabayev N.T., Medetov A.K. Mekhanika i tekhnologiya. 2022. № 1 (75). pp.71-77.
28. Kadirov U.B., Shamansurov S.S. Bezopasnost' truda v promyshlennosti. 2024. № 3. pp. 38–46.

Дата поступления: 13.06.2024

Дата публикации: 22.07.2024