

В. П. Ковальський
В. О. Тимошенко

ФОСФОГІПС У СКЛАДІ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ: ПЕРСПЕКТИВИ ТА ІННОВАЦІЇ

Вінницький національний технічний університет

У статті розглядається питання використання фосфогіпсу як альтернативної сировини у складі сухих будівельних сумішей. Проаналізовано фізико-хімічні властивості фосфогіпсу, його вплив на експлуатаційні характеристики будівельних матеріалів, а також переваги та можливі обмеження його застосування. Особливу увагу приділено сучасним методам очищення фосфогіпсу від шкідливих домішок, що дозволяє підвищити якість кінцевої продукції. Окреслено перспективи використання цього матеріалу в інноваційних будівельних технологіях, зокрема у виробництві шпаклівок, штукатурних сумішей, клейових складів і самовирівнювальних підлог.

Запропоновано економічно та екологічно обґрунтовані підходи до впровадження фосфогіпсу у виробництво, що сприятиме зменшенню техногенного навантаження на довкілля та раціональному використанню промислових відходів.

Ключові слова: фосфогіпс, сухі будівельні суміші, гіпсові в'язучі, утилізація, екологічна безпека, інноваційні технології.

Вступ

З появою людини і суспільства, природа вступила в новий етап свого існування – почала відчувати на собі антропогенний вплив (тобто вплив людини та її діяльності).

Спочатку відносини людини і природи являли собою взаємний вплив один на одного – людина самостійно (без застосування складних технічних засобів) одержувала для себе користь з природи (їжа, корисні копалини), а природа впливала на людину, причому людина була не захищеною від природи (наприклад, різних стихій, клімату та іншого), досить сильно залежала від неї.

У міру становлення суспільства, держави, зростання технічної оснащеності людини (складні знаряддя праці, машини) вплив природи на людину зменшився, а вплив людини на природу (антропогенний вплив) посилювався.

Одним із таких антропогенних забрудників є фосфогіпс – складна суміш багатьох компонентів з основною складовою частиною – гіпсом. Природним чином така суміш не утворюється.

Хімічні заводи, які виробляють мінеральні добрива, є значними джерелами відходів та шкідливих викидів. У виробництві екстракційної фосфорної кислоти дигідратним способом утворюється один із найбільш багатотоннажних відходів хімічної промисловості – сульфат кальцію у формі дигідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс), в якому міститься нерозкладений фосфорит або апатит та залишки фосфорної кислоти, звідси і назва – фосфогіпс. Основним є хімічне рівняння: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ [1-3].

Залежно від якості сировини, яку використовують, та прийнятої технології виробництва, на 1 т кислоти (у перерахунку на 100 %-ву H_3PO_4) утворюється від 4,5 до 8,4 т вологого фосфогіпсу (або 3,6 - 6,2 т у перерахунку на суху речовину). При переробці 1 т апатитового концентрату в екстракційну фосфорну кислоту утворюється 1,6 т фосфогіпсу, а на 1 т P_2O_5 утворюється 4 -5 т фосфогіпсу [4-6].

Отже, кількість фосфогіпсу, який утворюється, переважає кількість фосфориту, взятого для реакції, звідки стає зрозумілим, що проблема його використання є досить актуальною й важливою.

Мета дослідження – огляд новітніх технологій та інновацій у сфері застосування фосфогіпсу при виробництві сухих будівельних сумішей.

Результати досліджень

Фосфогіпс – це побічний продукт виробництва фосфорної кислоти та фосфатних добрив. Він формується в результаті реакції природних фосфатних руд (наприклад, апатиту чи фосфориту) із сірчаною кислотою. Основною складовою фосфогіпсу є гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хоча він може містити й інші домішки, зокрема важкі метали та радіонукліди.

На сьогоднішній час актуальним та важливим є не лише переробки фосфогіпсу, а й проблема його транспортування та зберігання у відвалах та шламонакопичувачах. Зберігання фосфогіпсу у відвалах значно ускладнює експлуатацію підприємств і навіть при дотриманні всіх вимог санітарного нагляду погіршує екологічний стан промислової площадки та прилеглих до неї територій. Вміст у фосфогіпсі домішок – сполук фтору, стронцію та фосфору у водорозчинній формі проявляє шкідливий вплив на довкілля [7-10]. Для складування фосфогіпсу доводиться виводити із сільськогосподарського обороту

великі площі земельних угідь. Наприклад, заводу продуктивністю 1000 т/добу P_2O_5 для складування фосфогіпсу протягом 20-ти років необхідна площа $1,2 \times 1,2$ км; висота відвалу становитиме 15 м. Під створення діючих відвалів фосфогіпсу на підприємстві Рівненського ВО „Азот”, що виробляє екстракційну фосфорну кислоту, було відведено понад 60 га сільськогосподарських угідь. Транспортування фосфогіпсу у відвали та роботи, пов’язані з його безпечним зберіганням, потребують великих капітальних затрат. Вартість видалення і зберігання фосфогіпсу у відвалах становить 10 % собівартості фосфорної кислоти. Крім того, атмосферні опади вимивають фосфорну кислоту і розчиняють гіпс, а вітри видувують їх із відвалів, тому прилегла до відвалів зона забруднюється цими речовинами, що погіршує її екологічну ситуацію.

При захороненні фосфогіпсу під землю можливе отримання токсичного ефекту підвищення вмісту фтору в ґрунтових та підземних водах. Розробляються шляхи скидання фосфогіпсу в річки та море. Але з екологічного погляду це досить небезпечно.

Будь-які методи складування фосфогіпсу як з екологічного, так і з економічного поглядів є менш прийнятні, ніж способи його утилізації та використання у різних галузях народного господарства. У даний час питання утилізації фосфогіпсу є однією з найважливіших науково-технічних проблем.

Основні виробники фосфогіпсу в Україні це ВАТ «Суміхімпром», ПАТ «Рівнеазот», ПАТ «АЗОТ», «КарпатиНафтохім», ПАТ «ДніпроАЗОТ» та Дніпровський завод мінеральних добрив. Частина цього фосфогіпсу застосовується як меліорант для гіпсування солончакових ґрунтів, інша частина викидається у відходи і зберігаються у вигляді териконів. Такі звалища фосфогіпсу є поряд з усіма азотними підприємствами, наприклад:

- ВАТ «Суміхімпром» Сумська обл., накопичено 16 829 852 т фосфогіпсу;
- ПАТ «Рівнеазот» Рівненська обл., накопичено 15 400 000 т фосфогіпсу;
- ВДП ВО ХІМПРОМ Вінницька обл., накопичено 421 110 т фосфогіпсу;
- Роздільський ДГХМ «Сірка» Львівська обл., понад 3 000 000 т фосфогіпсу.

Фосфогіпс є перспективною альтернативою природному гіпсу у виробництві сухих будівельних сумішей. Його застосування може суттєво знизити собівартість продукції та вирішити проблему накопичення цього побічного продукту хімічної промисловості.

Фосфогіпс може використовуватися як заміник або доповнення до традиційних гіпсових в’язучих у таких продуктах:

- Штукатурні суміші;
- Шпаклівки;
- Клейові суміші для плитки та гіпсокартону;
- Самовирівнювальні підлоги;
- Цементно-гіпсові композиції.

Використання фосфогіпсу може позитивно впливати на характеристики сумішей:

- Міцність та довговічність – покращується за рахунок зміцнення структури матеріалу;
- Пластичність – фосфогіпс сприяє кращій роботі з розчинами та легшому нанесенню;
- Час твердіння – можливість регулювання параметрів схоплювання шляхом додавання спеціальних модифікаторів;
- Економічна вигода – зниження собівартості продукції завдяки доступності фосфогіпсу.

Щоб вироби з фосфогіпсу відповідали будівельним стандартам, застосовують такі методи очищення:

- Механічне відділення. Промивання фосфогіпсу великою кількістю води для видалення розчинних домішок, таких як фториди та фосфати. Відстоювання суспензії фосфогіпсу у воді або іншій рідині з подальшим фільтруванням твердих частинок. Флотація дозволяє зменшити вміст кварцу та підвищити білизну фосфогіпсу[2].
- Хімічна обробка. Додавання гашеного вапна ($Ca(OH)_2$) або соди (Na_2CO_3) для зменшення кислотності та осадження фторидів та важких металів. Використання розчинів слабких кислот (наприклад, лимонної або оцтової) для вилучення важких металів та розчинних домішок. Використання іонообмінних смол для зв’язування іонів важких металів та фторидів;
- Термічна обробка. Нагрівання фосфогіпсу до високих температур (800 – 1000°C) для розкладання органічних домішок, фторидів та радіонуклідів. Нагрівання фосфогіпсу у присутності сорбентів, які зв’язують радіонукліди.

Проте у фосфогіпсі присутні домішки (фосфати, фториди, важкі метали та радіонукліди), які можуть впливати на екологічність, сферу застосування та технічні характеристики матеріалу (табл. 1). Тому фосфогіпс перед використанням піддають очищенню.

Фізико-хімічні показники фосфогіпсу ПАТ «Суміхіпром»

Найменування показників і одиниць виміру	Норма
Масова частка сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), у перерахунку на сухий дигідрат, % не менше	80
Масова частка загальних фосфатів у перерахунку на P_2O_5 , % не більше	10
Масова частка гігроскопічної води, % не більше	28
Масова частка водорозчинних фтористих сполук (Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , HF та ін.) у перерахунку на $\text{F}_{\text{в.р.}}$, % не більше	0,6
Масова частка кадмію (Cd), у перерахунку на суху речовину, мг/кг не більше	5
Масова частка свинцю (Pb), у перерахунку на суху речовину, мг/кг не більше	12
Масова частка миш'яку (As), у перерахунку на суху речовину, мг/кг не більше	4
Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг не більше	1850

Промивання фосфогіпсу також відбувається природнім шляхом на звалищах фосфогіпсу. Верхній шар (близько 5 м) фосфогіпсу протягом років зберігання регулярно промивається дощами і частина домішок потрапляє у прилеглі ґрунти та водойми попри наявну водонепроникну основу під звалищем фосфогіпсу [1].

Очищення фосфогіпсу є необхідним етапом перед його використанням у промисловості, зокрема у виробництві сухих будівельних сумішей. Найпростіші методи, такі як промивання та фільтрація, дозволяють частково зменшити кількість домішок, але не гарантують повного очищення. Хімічна обробка (нейтралізація лугами або кислотами) є ефективним способом видалення фторидів і важких металів. Термічні методи забезпечують глибоку очистку, проте потребують значних енерговитрат. Найкращі результати дає поєднання різних методів, що дозволяє досягти оптимального балансу між ефективністю очищення та економічною доцільністю.

Впровадження сучасних методів очищення фосфогіпсу відкриває широкі можливості для його використання у будівельній галузі, зменшуючи екологічне навантаження та підвищуючи ефективність ресурсозбереження.

Технологічні інновації в обробці фосфогіпсу:

1. Модифікація фосфогіпсу за допомогою нанотехнологій – використання нанодобавок (нанооксидів кремнію, титану, алюмінію) для зміцнення гіпсового каменю. В результаті підвищується міцність кінцевого матеріалу на 30-50 %, покращується вологостійкість та довговічність гіпсової суміші;

2. Комплексна хімічна активація фосфогіпсу – додавання активаторів, таких як лужні компоненти (NaOH, KOH) або органічні полімери, що прискорюють твердіння та покращують механічні характеристики. За рахунок цього зменшується час тужавлення суміші, покращується морозостійкість та міцність при стисненні;

3. Автоклавна обробка для стабілізації матеріалу – високотемпературна (до 200°C) і високотискова обробка для зменшення вмісту домішок і покращення структури фосфогіпсу. Це дозволяє мінімізувати залишки фосфатів та фторидів, підвищити міцність на 25-40% та зменшити водопоглинання;

4. Використання біотехнологій для очищення фосфогіпсу – застосування мікроорганізмів для біодеградації органічних забруднень та біосорбентів для видалення важких металів. В результаті чого зменшується рівень токсичних домішок на 60-80%.

Інноваційні розробки у використанні фосфогіпсу дозволяють отримувати високоякісні сухі будівельні суміші, які є економічно вигідними та екологічно безпечними.

Розглянемо основні екологічні та економічні аспекти використання фосфогіпсу у виробництві сухих сумішей:

- Зниження навантаження на природні ресурси – заміна природного гіпсу на фосфогіпс допомагає зменшити екологічний слід;
- Зменшення витрат на утилізацію – підприємства можуть скоротити витрати на зберігання та захоронення фосфогіпсу, використовуючи його у виробництві;
- Розвиток циркулярної економіки – відходи одного виробництва є сировиною для іншого;
- Розвиток технологій модифікації – удосконалення методів очищення дозволяє отримати якісний будівельний матеріал;
- Зниження собівартості будівельних матеріалів;
- Перспективи експорту – можливість використання фосфогіпсу в міжнародних проєктах сталого будівництва.

Висновки

Фосфогіпс, як вторинний продукт хімічної промисловості, є перспективним матеріалом для будівельної галузі, особливо у виробництві сухих будівельних сумішей. Використання фосфогіпсу у виробництві будівельних матеріалів має значні економічні переваги: зниження витрат на сировину, створення нових ринків та можливість державної підтримки. З екологічної точки зору це рішення допомагає зменшити промислові відходи, скоротити викиди CO₂ і зменшити залежність від природного гіпсу. Інноваційні методи його очищення та модифікації дозволяють створювати якісні, екологічно безпечні та економічно вигідні матеріали. Для ефективного використання необхідно вдосконалювати методи очищення та адаптувати законодавство до нових екологічних стандартів. Фосфогіпс – перспективний матеріал, який може зробити будівництво більш екологічним та економічно вигідним.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гумницький Я., Малик Ю., Мальований М. Хімічне перероблення фосфогіпсу для охорони довкілля від шкідливого антропогенного забруднення. *Наукова електронна бібліотека періодичних видань НАН України*. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/73455/14-Humnysky.pdf?sequence=1>.
2. Desilication and purification of phosphogypsum waste by flotation using a photosensitive collector / Huiyong Li et al. *ScienceDirect*. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732224017951>.
3. Дворкін Л. Модифіковані гіпсові і сульфатно-шлакові в'язучі та матеріали на їх основі : Монографія. Рівне, 2011. 188 с.
4. Ковальський В. П. Комплексне золоцементне в'язуче, модифіковане лужною алюмоферитною добавкою [Текст] : монографія / В. П. Ковальський, В. П. Очеретний. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 98 с. - ISBN 978-966-641-338-6.
5. Очеретний В. П. Дрібноштучні стінові матеріали з використанням відходів промисловості [Текст] / В. П. Очеретний, В. П. Ковальський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. - 2005. - № 1. - С. 16-21.
6. Фосфогіпсозолоцементні та металофосфатні в'язучі з використанням відходів виробництва / Лемешев М.С. Березюк О.В. // Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні. Частина I, 26-28 квітня 2011.– Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених і студентів: 36. тез доповідей. – К:КНУБА, 2011. – С. 125-128.
7. Золо-цементне в'язуче для виготовлення ніздрюватих бетонів / Сердюк В.Р., Лемешев М.С. // Сучасні технології матеріали і конструкції в будівництві. Наук.-техн. збірник. – Вінниця: УНІВЕРСУМ–Вінниця. – 2011. – №1(10), С. 57-61.
8. Комплексне в'язуче з використанням мінеральних добавок та відходів виробництва / Сердюк В.Р., Лемешев М.С. // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка: Науково-технічний збірник. - Знання, 2009. – № 33 – С.57-62.
9. Сухі суміші для оздоблювальних робіт з місцевої мінеральної сировини / Сердюк В.Р. // 4 Всеукраїнська науково-технічна конференція “Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві”, Вінниця: УНІВЕРСУМ, – 2005.– С. 182–186.
10. Kalafat, K., L. Vakhitova, and V. Drizhd. "Technical research and development." International Science Group. – Boston : Primedia eLaunch, 616 p. (2021).

REFERENCES

1. Humnysky Ya., Malik Yu., Malovany M. CHEMICAL PROCESSING OF PHOSPHOGYPSY FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION FROM HARMFUL ANTHROPOGENIC POLLUTION. Scientific Electronic Library of Periodicals of the NAS of Ukraine. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/73455/14-Humnysky.pdf?sequence=1>.
2. Desilication and purification of phosphogypsum waste by flotation using a photosensitive collector / Huiyong Li et al. *ScienceDirect*. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732224017951>.
3. Dvorkin L. Modified gypsum and sulfate-slag binders and materials based on them: Monograph. Rivne, 2011. 188 p.
4. Kovalskyi V. P. Complex gold-cement binder, modified with alkaline aluminoferritic additive [Text]: monograph / V. P. Kovalskyi, V. P. Ocheretnyi. – Vinnytsia: VNTU, 2010. – 98 p. - ISBN 978-966-641-338-6.
5. Ocheretnyi V. P. Small-piece wall materials using industrial waste [Text] / V. P. Ocheretnyi, V. P. Kovalskyi // Bulletin of Vinnytsia Polytechnic Institute. - 2005. - No. 1. - P. 16-21.
6. 6. Phosphogypsum-gold-cement and metal phosphate binders using industrial waste / Lemeshev M. S. Berezyuk O. V. //Modern environmentally safe and energy-saving technologies in environmental management. Part I, April 26-28, 2011.– International scientific and practical conference of young scientists and students: Collection of abstracts. – K:KNUBA, 2011. – P. 125-128.
7. Ash-cement binder for the production of cellular concrete / Serdyuk V.R., Lemeshev M.S. // Modern technologies of materials and structures in construction. Scientific and technical collection. – Vinnytsia: UNIVERSUM–Vinnytsia. – 2011. – No. 1(10), P. 57-61.
8. Complex binder using mineral additives and production waste / Serdyuk V.R., Lemeshev M.S. // Building materials, products and sanitary equipment: Scientific and technical collection. - Knowledge, 2009. - No. 33 - P.57-62.
9. Dry mixes for finishing works from local mineral raw materials / Serdyuk V.R. // 4 All-Ukrainian scientific and technical conference “Modern technologies, materials and structures in construction”, Vinnytsia: UNIVERSUM, - 2005. - P. 182-186.
10. Kalafat, K., L. Vakhitova, and V. Drizhd. "Technical research and development." International Science Group. – Boston : Primedia eLaunch, 616 p. (2021).

Ковальський Віктор Павлович – к.т.н., доцент кафедри будівництва, міського господарства і архітектури Вінницького національного технічного університету, e-mail: kovalskiy.vk.vntu.edu@gmail.com ORCID 0000-0002-3103-6319.

Тимошенко Віталій Олександрович – магістр, факультет будівництва, теплоенергетики та газопостачання, Вінницький національний технічний університет, Вінниця, e-mail: vitalikymoshenko@gmail.com.

PHOSPHOGYPSUM IN DRY CONSTRUCTION MIXTURES: PROSPECTS AND INNOVATIONS

Vinnitsia National Technical University

The article considers the issue of using phosphogypsum as an alternative raw material in dry building mixtures. The physicochemical properties of phosphogypsum, its effect on the performance characteristics of building materials, as well as the advantages and possible limitations of its use are analyzed. Special attention is paid to modern methods of cleaning phosphogypsum from harmful impurities, which allows to improve the quality of the final product. The prospects for using this material in innovative construction technologies are outlined, in particular in the production of putties, plaster mixtures, adhesive compositions and self-leveling floors.

Purification of phosphogypsum is a necessary step before it can be used in industry, particularly in the production of dry building mixes. The simplest methods, such as washing and filtration, can partially reduce the amount of impurities, but do not guarantee complete purification. Chemical treatment is an effective way to remove fluorides and heavy metals. Thermal methods provide deep cleaning, but require significant energy consumption. The best results are obtained by combining different methods to achieve an optimal balance between cleaning efficiency and economic feasibility.

Phosphogypsum, as a secondary product of the chemical industry, is a promising material for the construction industry, especially in the production of dry building mixes. The use of phosphogypsum in the production of building materials has significant economic benefits: lower raw material costs, new markets and the possibility of government support. From an environmental point of view, this solution helps to reduce industrial waste, cut CO₂ emissions and reduce dependence on natural gypsum. Innovative methods of its purification and modification allow us to create high-quality, environmentally friendly and cost-effective materials. For efficient use, it is necessary to improve purification methods and adapt legislation to new environmental standards. Phosphogypsum is a promising material that can make construction more environmentally friendly and cost-effective.

Translated with DeepL.com (free version) Economically and environmentally sound approaches to introducing phosphogypsum into production are proposed, which will contribute to reducing the technogenic load on the environment and rational use of industrial waste.

Keywords: phosphogypsum, dry building mixtures, gypsum binders, utilization, environmental safety, innovative technologies.

Kowalski Viktor – Ph.D., Associate Professor, Department of Urbanism and Architecture VNTU (Vinnitsa National Technical University), e-mail: kovalskiy.vk.vntu.edu@gmail.com ORCID 0000-0002-3103-6319.

Tymoshenko Vitalii – Master of department construction, urban and architectural Vinnitsia National Technical University, e-mail: vitaliktymoshenko@gmail.com.