

НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ

УДК 666.9.017:[691.311+661.872'053.2-12]

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.280519.10.429

В'ЯЖУЧЕ НА ОСНОВІ ФОСФОГІПСУ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.^{1*}, *д-р техн. наук, проф.*,
КОНДРАТЬЄВА Н. В.², *канд. техн. наук, доц.*,
ГРИШКО Г. М.², *канд. техн. наук, доц.*,
МОРОЗ Л. В.⁴, *канд. техн. наук, доц.*

^{1*} Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

² Кафедра хімічної технології в'язучих матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, 49005, Дніпро, Україна, тел.: +38(0562) 47-05-66, e-mail: nataliyavk@yahoo.com

³ Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko.anna0101@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

⁴ Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: linysek-slv@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-3150-7472

Анотація. Постановка проблеми. Гіпсові в'язучі речовини, отримані з фосфогіпсу без попередньої обробки, мають низькі фізико-механічні показники порівняно з в'язучими, отриманими з природної сировини. Це пов'язано з їх високою питомою поверхнею, що, у свою чергу, підвищує водопотребу. Крім того, у фосфогіпсі присутні також сполуки фтору і фосфору, які негативно впливають на кінцеву міцність. Тому нейтралізація цих сполук і зменшення водопотреби гіпсового в'язучого, отриманого із фосфогіпсу, постає пріоритетним завданням. На підставі попередніх досліджень ми запропонували наукову гіпотезу, яка полягає в сухій нейтралізації фосфорних і фтористих сполук фосфогіпсу активованою сумішшю кремнезему і карбонату кальцію для виробництва гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу. **Мета статті** - дослідження впливу різних домішок (вапна, карбонату кальцію і меленого піску) на гіпсове в'язуче, одержане із фосфогіпсу, а також підвищення водостійкості та поліпшення технологічних факторів в'язучого на основі фосфогіпсу (час тверднення, водогіпсове відношення та ін.), що зменшить його недоліки та розширить сферу застосування. **Висновок.** Дослідження показали, що введення меленого піску і карбонату кальцію як нейтралізаторів водорозчинних домішок фосфору і фтору дозволяє значно знизити кількість водорозчинних фосфорних сполук, а водорозчинні домішки фтору зникають повністю (табл. 6), що дозволяє використовувати фосфогіпс для одержання в'язучих, які можна використовувати в цивільному будівництві. Крім того, за даного методу нейтралізації практично відсутні виділення фтористих сполук під час теплової обробки, а фізико-механічні властивості напівгідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на основі нейтралізованого фосфогіпсу відповідають марці ГВФ-4.

Ключові слова: *фосфогіпс; гіпсове в'язуче; вплив; властивості; межа міцності на стиск; строки тужавлення; нормальна густина*

ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

ДЕРЕВ'ЯНКО В. Н.^{1*}, *д-р техн. наук, проф.*,
КОНДРАТЬЄВА Н. В.², *канд. техн. наук, доц.*,
ГРИШКО А. Н.³, *канд. техн. наук, доц.*,
МОРОЗ Л. В.⁴, *канд. техн. наук, доц.*

^{1*} Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее учебное заведение «Приднeпровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского 24-а, 49600, Днeпро, Украина, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

² Кафедра химической технологии вяжущих материалов, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина 8, 49005, Днeпро, Украина, тел. +38 (0562) 47-05-66, e-mail: nataliyavk@yahoo.com

³ Кафедра експлуатації гидромеліоративних систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Сергея Ефремова 25, 49600, Днепро, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37, e-mail: gryshko.anna0101@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

⁴ Кафедра експлуатації гидромеліоративних систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Сергея Ефремова 25, 49600, Днепро, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37, e-mail: linysek-slv@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-3150-7472

Аннотация. Постановка проблемы. Гипсовые вяжущие вещества, полученные из фосфогипса без предварительной обработки, имеют низкие физико-механические показатели по сравнению с вяжущими, полученными из природного сырья. Это связано с их высокой удельной поверхностью, что, в свою очередь, ведет к повышению водопотребности. Кроме того, в фосфогипсе присутствуют также соединения фтора и фосфора, которые негативно влияют на конечную прочность. Поэтому нейтрализация этих соединений и уменьшение водопотребности гипсового вяжущего, полученного из фосфогипса, являются приоритетным заданием. На основании предварительных исследований нами предложена научная гипотеза, которая заключается в сухой нейтрализации фосфорных и фтористых соединений фосфогипса активированной смесью кремнезема и карбоната кальция для производства гипсовых вяжущих на основе фосфогипса. **Цель статьи** - исследование влияния различных примесей (известки, карбоната кальция и молотого песка) на гипсовое вяжущее, полученное из фосфогипса, а также повышение водостойкости и улучшение технологических факторов вяжущего на основе фосфогипса (время твердения, водогипсовое отношение и пр.), что уменьшит его недостатки и расширит сферу применения. **Вывод.** Исследования показали, что введение молотого песка и карбоната кальция в качестве нейтрализаторов водорастворимых примесей фосфора и фтора позволяет значительно снизить количество водорастворимых фосфорных соединений, а водорастворимые примеси фтора исчезают полностью (табл. 6), что позволяет использовать фосфогипс для получения вяжущих, которые можно использовать в гражданском строительстве. Кроме того, при данном методе нейтрализации практически отсутствуют выделения фтористых соединений при тепловой обработке, а физико-механические свойства полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на основе нейтрализованного фосфогипса соответствуют марке ГВФ-4.

Ключевые слова: фосфогипс; гипсовое вяжущее; влияние; свойства; предел прочности при сжатии; сроки схватывания; нормальная плотность

PHOSPHOGYPSUM BASED GYPSUM BINDER

DEREVIANKO V.M.^{1*}, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
KONDRATIEVA N.V.², *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*,
HRYSHKO H.M.³, *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*,
MOROZ L.V.⁴, *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*

^{1*} Department of Technology of Construction Materials, Products and Structures, State Higher Educational Institution “Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture”, 24-A Chernyshevskoho St., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

² Department of Chemical Engineering of Binding Materials, State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Hagarina Ave., 49005, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-05-66, e-mail: nataliyavk@yahoo.com

³ Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25, Serhiia Yefremova St., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko.anna0101@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

⁴ Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25, Serhiia Yefremova St., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: linysek-slv@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-3150-7472

Abstract. Problem statement. Phosphogypsum-based binding materials without pretreatment have poor physical and mechanical characteristics compared to binders made of natural raw materials. This is due to the high value of their specific surface area, which in turn leads to an increase in water demand. Besides, phosphogypsum contains fluorine and phosphorus compounds adversely affecting the final strength. Therefore, neutralization of these compounds and decreasing water demand of phosphogypsum-based gypsum binder is the priority. Based on the preliminary research, we offered a scientific hypothesis of dry neutralization of fluorine and phosphorus compounds in phosphogypsum by an activated silica/calcium carbonate mixture used in the production of phosphogypsum-based binders. **Purpose.** The research of the effect of various impurities (lime, calcium carbonate, crushed sand, etc.) on gypsum binder obtained from phosphogypsum as well as the improvement of water resistance and manufacturing processes of phosphogypsum-based gypsum binder (setting time, water-to-gypsum ratio, etc.) that mitigate its disadvantages and extend the scope of application. **Conclusion.** The research has shown that after adding crushed sand and calcium carbonate as neutralizers of water-soluble phosphorus and fluorine impurities can significantly reduce the amount of water-soluble phosphorus compounds and make water-soluble fluorine impurities disappear completely (Table 6), which makes it possible to use phosphogypsum to produce binders that can be used in civil construction. Moreover, this neutralization method almost

doesn't involve emissions of fluoride compounds during the thermal treatment, and besides, physical and mechanical properties of the neutralized phosphogypsum-based hemihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ correspond to GVF-4 Grade.

Keywords: *phosphogypsum; gypsum binder; effect; properties; ultimate compressive strength; setting time, normal density*

Постановка проблеми. Більшість хімічних виробництв характеризуються виходом значної кількості побічних продуктів. Утилізація їх, з одного боку, сприяє суттєвому підвищенню ефективності роботи хімічних підприємств і спрямована на охорону навколишнього середовища, а з іншого являє собою один із шляхів хімізації виробництва будівельних матеріалів, зниження витрат, інтенсифікації технологічних процесів, розширення асортименту та підвищення якості будівельних виробів.

Для виробництва будівельних матеріалів найбільш цінною сировину з відходів хімічної промисловості становлять шлаки електротермічного виробництва фосфору, гіпсовмісні, вапняні і залістисті відходи, полімерні продукти та ін. [1-3].

Гіпсові в'язучі речовини, отримані з фосфогіпсу без попередньої обробки, мають низькі фізико-механічні показники порівняно з в'язучими, отриманими з природної сировини. Це пов'язано з їх високою питомою поверхнею, що, у свою чергу, зумовлює підвищення водопотреби. Крім того, у фосфогіпсі присутні також сполуки фтору і фосфору, які негативно впливають на кінцеву міцність. Тому нейтралізація цих сполук і зменшення водопотреби гіпсового в'язучого отриманого, з фосфогіпсу, - це пріоритетне завдання. На підставі попередніх досліджень ми запропонували наукову гіпотезу, яка полягає в сухій нейтралізації фосфорних і фтористих сполук фосфогіпсу активованою сумішшю кремнезему і карбонату кальцію для виробництва гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу [1-8].

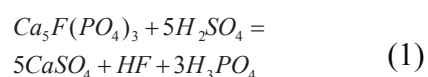
Аналіз останніх досліджень та публікацій. Гіпсовмісні відходи утворюються під час виробництва таких продуктів: мінеральних кислот (фосфогіпс і фосфонапівгідрат, борогіпс, фтор ангідрит, фторогіпс), органічних кислот (цитрогіпс та ін.), під час хімічної обробки деревини

(гідролізний гіпс), обробки водних розчинів деяких солей і кислот (кремнегіпс, титаногіпс та ін.), очищення промислових газів, що містять SO_2 (сульфогіпс); виробництва солей з озерної ропи (ропний гіпс) [3; 7].

Із гіпсовмісних продуктів в найбільшій кількості утворюється фосфогіпс. На 1 т екстракційної фосфорної кислоти (у перерахунку на 100 % H_3PO_4) утворюється 3,6...6,2 т фосфогіпсу в перерахунку на суху речовину. На деяких підприємствах річний вихід фосфогіпсу досягає 2,5 млн т. Вартість транспортування і зберігання його у відвалах становить до 30 % загальної вартості споруд і експлуатації основного виробництва.

Фосфогіпс являє собою відходи сірчаноокислотної переробки апатитів або фосфоритів на фосфорну кислоту, концентровані або фосфорні добрива.

У процесі розкладання природних фосфатів сірчаною кислотою в розчин переходить фосфорна кислота і утворюється важкорозчинний сульфат кальцію. В загальному випадку реакція розчинення апатитів у суміші сірчаної і фосфорної кислот має вигляд:



Кристалічний осад сульфату кальцію відокремлюють від фосфорної кислоти фільтруванням.

Фосфогіпс містить від 80 до 98 % гіпсу і може бути віднесений до гіпсової сировини. Висока дисперсність фосфогіпсу ($S_{\text{пит}} = 3\,500 \dots 3\,800 \text{ см}^2/\text{г}$) дозволяє виключити з технологічного процесу подрібнення і грубий помел. Разом із тим висока вологість фосфогіпсу (до 40 %) ускладнює його транспортування і підготовку і спричинює значні витрати палива на сушіння. Наявність у фосфогіпсі водорозчинних, особливо фосфоро- і фторовмісних домішок, ускладнює переробку відходів порівняно з переробкою природного гіпсового каменю,

викликає необхідність промивання, нейтралізації та ін. і зумовлює відповідно більш високі теплові витрати.

За звичайною технологією виробництва гіпсові в'язучі на основі фосфогіпсу низькоякісні, що пояснюється високою водопотребою фосфогіпсу і зумовлює велику пористість утвореного напівгідрату. Якщо водопотреба звичайного будівельного гіпсу становить 50...70 %, то для отримання тіста нормальної густини із фосфогіпсового в'язучого без додаткової обробки потрібно води 120...130 %. Негативний вплив на будівельні властивості фосфогіпсу домішок, які в ньому присутні, можна дещо знизити помелом фосфогіпсу і формуванням виробів методом віброукладання. В цьому випадку якість фосфогіпсового в'язучого підвищується, хоча і залишається нижчою, ніж будівельного гіпсу з природної сировини.

Основні методи підготовки фосфогіпсу у виробництві гіпсових в'язучих можна поділити на 4 групи:

- 1) промивання фосфогіпсу водою;
- 2) промивання в поєднанні з нейтралізацією і осадженням домішок у водній суспензії;
- 3) метод термічного розкладання домішок;
- 4) введення добавок, що нейтралізують, мінералізують і регулюють кристалізацію перед випалюванням і після нього.

Методи першої і другої груп пов'язані з утворенням значної кількості забрудненої води (2...5 м³ на 1 т фосфогіпсу), великими витратами на їх видалення й очищення. Більшість методів термічного розпаду домішок (3-я група) базується на випалюванні фосфогіпсу до утворення розчинного ангідриду з подальшою його гідратацією і повторним випалюванням до напівгідрату. Широкого застосування вони поки не мають, так само як і метод 4-ї групи. Для реалізації останніх необхідні дефіцитні добавки, але і вони не забезпечують постійних властивостей в'язучого.

Провідне місце в розробленні і практичному застосуванні технології

гіпсових в'язучих із фосфогіпсу належить Японії, Франції, ФРН.

Фірма Knauf пропонує три варіанти виробництва в'язучих із фосфогіпсу залежно від сфери його подальшого використання.

За 1-м варіантом забруднений фосфогіпс промивають і флотують для видалення водорозчинних і твердих домішок, потім дегідратують у котлах періодичної або безперервної дії. Отриманий чистий продукт не чинить руйнівної дії на картон, що покриває поверхню панелей або плит.

За 2-м варіантом склад фосфогіпсу відповідає співвідношенню ангідриду до напівгідрату, яке дорівнює 1 : 2. Стадія очищення від домішок може бути тією ж, що і за першим варіантом; ступінь очищення можна знизити за рахунок зменшення дозування хімічних реагентів на стадії флотації. В процесі грануляції до дегідратованого фосфогіпсу додають воду і речовини, які осаджують нерозчинні сполуки фосфору. Потім продукт витримують у спеціальних реакторах, де відбувається утворення фосфатів, яке закінчується в процесі випалювання і розсіювання [1–3; 7].

Мета статті - дослідження впливу різних домішок (вапна, карбонату кальцію і меленого піску) на гіпсове в'язуче, одержане із фосфогіпсу, а також підвищення водостійкості та покращення технологічних факторів в'язучого на основі фосфогіпсу (час тверднення, водогіпсове відношення та ін.), що зменшить його недоліки та розширить сферу застосування.

Виклад матеріалу. Для проведення досліджень використано фосфогіпс із конвеєра Дніпродзержинського заводу мінеральних добрив ТУ У 26.5.30299063-003-2004 «Фосфогіпс дрібнозернистий марки ФМГ». Вміст CaSO₄ · 2H₂O в осушеному продукті - 91,2 %; вологість гігроскопічна - 15,7 %; питома поверхня 3 000 см²/г. Вміст фтористих і фосфорних сполук наведено в таблиці 1.

Наявність фосфору і фтору в фосфогіпсі, вказаних у таблиці 1, підтверджує рентгенограма (рис. 1 а).

Методика досліджень полягала в такому: вологий фосфогіпс перемішували з певною кількістю активної добавки. Суміш витримували протягом 48 годин. Рентгенівський аналіз фосфогіпсу проводили до і після нейтралізації, що давало можливість судити про перехід водорозчинних P_2O_5 і F в нерозчинні сполуки. Також проводили теплову обробку конвеєрного і нейтралізованого фосфогіпсу для визначення оптимального режиму варіння, токсикації процесу і якості отриманого в'язучого (напівгідрату сульфату кальцію).

Як активну добавку застосовували: негашене вапно, мелений пісок із питомою поверхнею 2 000...2 500 $см^2/г$, карбонат кальцію, а також суміші зазначених компонентів.

Порівняння проводили за кількістю водорозчинних сполук фосфору і фтору фосфогіпсу до і після нейтралізації і фізико-механічними властивостями в'язучих речовин, отриманих на основі фосфогіпсу конвеєрного і нейтралізованого. У процесі варіння конвеєрного фосфогіпсу спостерігається сильне виділення летючих домішок фтору і це не дозволяє вести технологічний процес у виробничих умовах. В'язуче має високу водопотребу, а показники міцності відповідають марці Г2–Г3 (табл. 2–4), що значно обмежує область застосування отриманого напівгідрату сульфату кальцію.

Таблиця 1

Вміст фторидів і фосфатів на осушений продукт в досліджуваному фосфогіпсі / The content of fluorides and phosphates in the studied phosphogypsum sample (dry matter basis)

№ п/п	Найменування показників	Відповідно ДСТУ Б В.2.7-1-93	Фактичне значення
1	Вміст загального фосфору (в перерахунку на P_2O_5), % по масі, не більше	1,5	1,0
2	Вміст водорозчинних фосфатів (у перерахунку на P_2O_5), % по масі, не більше	1,2	1,2

3	Вміст фторидів (у перерахунку на F), % по масі, не більше	0,4	0,37
4	Вміст водорозчинних фторидів (у перерахунку на F), % по масі, не більше	0,3	0,20

Таблиця 2

Вплив CaO на кінцеві характеристики фосфогіпсу / The effect of CaO on the final properties of phosphogypsum

Фосфогіпс, %	CaO, %	Міцність через 2 години, МПа		В/Г	Терміни тужавлення, хв ^{сек}	
		згин	стиск		поч.	кін.
100	0	2,3	3,4	0,90	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	1	1,5	2,4	0,75	6 ⁰⁰	10 ⁰⁰
100	3	1,3	2,1	0,83	7 ³⁰	18 ⁰⁰
100	5	0,7	1,3	0,80	10 ⁰⁰	22 ⁰⁰

Таблиця 3

Вплив молотого піску на кінцеві характеристики фосфогіпсу / The effect of crushed sand on the final properties of phosphogypsum

Фосфогіпс, %	Пісок, %	Міцність через 2 години, МПа		В/Г	Терміни тужавлення, хв ^{сек}	
		згин	стиск		поч.	кін.
100	-	2,3	3,4	0,9	330	800
100	5	2,2	3,5	0,8	330	500
100	10	2,5	3,7	0,8	400	500
100	15	2,4	3,6	0,83	500	630

Таблиця 4

Вплив карбонату кальцію на кінцеві характеристики фосфогіпсу / The effect of calcium carbonate on the final properties of phosphogypsum

Фосфогіпс, %	Карбонат кальцію, %	Міцність через 2 години, МПа		В/Г	Терміни тужавлення, хв ^{сек}	
		згин	стиск		згин	стиск
100	-	2,3	3,4	0,9	330	800
100	1	2,2	3,6	0,75	500	700
100	2	2,0	3,4	0,76	530	1000
100	3	1,9	3,4	0,78	530	930

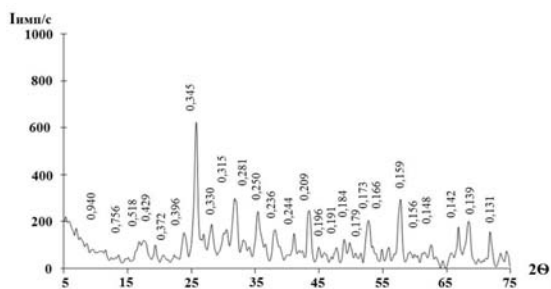
Результати досліджень показали, що послідовне введення негашеного вапна, кремнеземистого компоненту і карбонату кальцію знижує виділення летючих домішок фтору (табл. 2–6) і підвищує міцність затверділого в'язучого. Теоретично аналіз переходу водорозчинних P_2O_5 і F в нерозчинні сполуки дозволив зробити припущення, що з метою більшої ефективності нейтралізації вказаних домішок слід застосувати комплекс компонентів.

За такий комплекс вибрано суміш активованого кремнезему і карбонату кальцію (табл. 5). Характеристики міцності відповідають марці в'язучого Г-4 і є ймовірність у разі оптимізації режиму варіння нейтралізованого фосфогіпсу підвищити її до Г-5-Г-6. Також відсутній запах під час варіння.

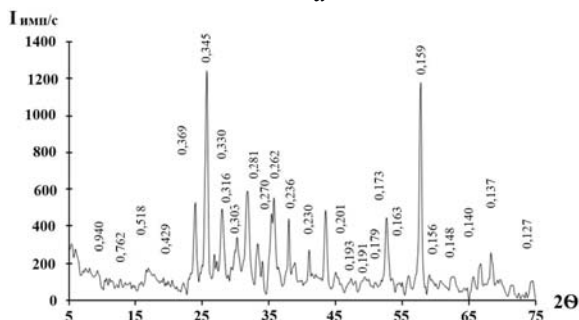
Таблиця 5

**Вплив піску і карбонату кальцію на кінцеві характеристики фосфогіпсу /
The effect of sand and calcium carbonate on the final properties of phosphogypsum**

Фосфогіпс, %	Пісок, %	Карбонат кальцію, %	Міцність через 2 години, МПа		В/Г	Терміни тужавлення, хв ^{сек}	
			згин	стиск		згин	стиск
100	0	0	2,3	3,4	0,9	330	800
100	10	1	2,2	4,3	0,73	430	700
100	15	1	1,8	3,1	0,72	530	1000
100	10	0,5	2,5	3,3	0,74	400	530
100	10	1,5	2,4	3,3	0,76	530	1 000
100	15	1,5	2,5	3,6	0,76	530	800
100	5	1,5	2,1	3,2	0,77	500	900
100	5	1	2,0	3,3	0,82	400	830



а



б (b)

Рис. 1. Рентгенограма фосфогіпсу: а – конвеєрного; б – нейтралізованого /
Fig. 1. X-ray photograph of (a) conveyor type and (b) neutralized phosphogypsum

Рентгенівський аналіз показав, що у нейтралізованого фосфогіпсу (рис. 1 б),

утворюються нові сполуки порівняно зі звичайним фосфогіпсом (рис. 1 а).

На рентгенограмі а) можна відмітити: CaCO_3 – 2,44; 1,91; 1,86; 1,48; 1,41; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 7,56; 4,29; 3,72; CaSO_4 – 2,46; 2,19; 1,64; 1,59; 1,48; 1,42; 1,27; P_2O_5 – 3,15; 3,72; 2,44; 2,24; Na_2SiF_6 – 1,96; 1,66; 1,39. На на рентгенограмі б) присутні нерозчинні сполуки фтору і фосфору: SiO_2 – 3,31; 2,28; 1,63; 2,05; CaF_2 – 3,16; 1,93; 1,37; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 7,62; 3,03; 2,62; сліди гідросилікатів 3,3; 2,7.

Після нейтралізації комплексною добавкою, що складається з кремнеземистого компоненту і карбонату кальцію, проведено хімічний аналіз із визначення вмісту водорозчинних сполук фтору і фосфору. Результати наведені в таблиці 6.

Малий вміст водорозчинних сполук фосфору і фтору дозволяє перекласифікувати отриманий продукт на фосфогіпс кондиційний.

Таблиця 6

**Вміст фторидів і фосфатів на осушений продукт у фосфогіпсі після нейтралізації /
The content of fluorides and phosphates in the phosphogypsum sample (dry matter basis) after neutralization**

№п/п	Найменування показників	Відповідно ДСТУ Б В.2.7-1-93	Фактичне значення
1	Вміст загального фосфору (у перерахунку на P_2O_5), % по масі, не більше	1,5	0,50
2	Вміст водорозчинних фосфатів (у перерахунку на P_2O_5), % по масі, не більше	0,15	0,05
3	Вміст фторидів (у перерахунку на F), % по масі, не більше	0,4	0,05
4	Вміст водорозчинних фторидів (у перерахунку на F), % по масі, не більше	0,03	0,00

Висновки. Дослідження показали, що введення меленого піску і карбонату кальцію як нейтралізаторів водорозчинних домішок фосфору і фтору дозволяє значно знизити кількість водорозчинних фосфорних сполук, а водорозчинні домішки фтору зникають повністю (табл. 6), що дозволяє використовувати фосфогіпс для

одержання в'яжучих, які можна використовувати в цивільному будівництві. Крім того, за цього методу нейтралізації практично відсутні виділення фтористих

сполук під час теплової обробки, а фізико-механічні властивості напівгідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на основі нейтралізованого фосфогіпсу відповідають марці ГВФ-4.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов : монография / О. П. Мчедлов-Петросян. – Москва : Стройиздат, 1988. – 304 с.
2. Термодинамика силикатов / [В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян]. – Москва : Стройиздат, 1986. – 408 с.
3. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) : учеб. для студ. вузов / [А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольчиков]. – Москва : Стройиздат, 1979. – 476 с.
4. Бушуев Н. Н. О структурных особенностях полугидрата сульфата кальция / Н. Н. Бушуев // Доклады Академии Наук СССР. – 1980. – Т. 255. – № 5. – С. 1104–1109.
5. Ратинов В. Б. Исследование механизма твердения гипсовых вяжущих веществ в присутствии добавок / В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг // Доклады АН СССР, Физическая химия. – 1956. – Т. 109. – № 5. – С. 979–981.
6. Фишер Х.-Б. Исследование процесса стабилизации свойств гипсовых вяжущих / Х.-Б. Фишер, П. В. Кривенко, М. А. Саницкий // Строительные материалы и изделия. – 2013. – № 1. – С. 3–6.
7. Вяжущие материалы : учеб. для вузов по спец. "Хим. технология вяжущих материалов" / [А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская]. – Киев : Вища школа, 1985. – 439 с.
8. Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications / Chong Cheng, Shuang Li, Arne Thomas, Nicholas A. Kotov, Rainer Haag // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117 (3). – Iss. 3. – Pp. 1826–1914.

REFERENCES

1. Mchedlov-Petrosyan O.P. *Khimiya neorganicheskikh stroitelnykh materialov* [Chemistry of inorganic building materials]. Moscow : Stroyizdat, 1988, 304 p. (in Russian).
2. Babushkin V.I., Matveev G.M. and Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow : Stroyizdat, 1986, 408 p. (in Russian).
3. Volzhenskiy A.V., Burov Yu.S., and Kolokolchikov V.S. *Mineralnyie vyazhuschie veschestva (tehnologiya i svoystva)* [Century. Mineral binders (technology and properties)]. Moscow : Stroyizdat, 1979, 476 p. (in Russian).
4. Bushuev N.N. *O strukturnykh osobennostyakh polugidrata sulfata kaltsiya* [On the structural features of calcium sulfate hemihydrate]. *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Papers of Science Academy]. 1980, vol. 255, no. 5, pp. 1104–1109. (in Russian).
5. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. and Smirnova I.A. *O mehanizme deystviya dobavok – uskoriteley tverdeniya betona* [About the mechanism of action of additives – concrete hardening accelerators]. *Beton i zhelezobeton* [Concrete and reinforce concrete]. 1964, no. 6, pp. 282–285. (in Russian).
6. Fisher H.B., Krivenko P.V. and Sanitskiy M.A. *Issledovanie protsessa stabilizatsii svoystv gipsovykh vyazhuschih* [Study of the process of stabilization of the properties of gypsum binders]. *Stroitelnyie materialy i izdeliya* [Construction materials and products]. 2013, no. 1, pp. 3–6. (in Russian).
7. Paschenko A.A., Serbin V.P. and Starchevskaya E.A. *Vyazhuschie materialy* [Binding materials]. Kyiv : Vyscha shkola, 1985, 43 p. (in Russian).
8. Cheng Chong, Li Shuang, Thomas Arne, Kotov Nicholas A. and Haag Rainer *Functional graphene nanomaterials based architectures : biointeractions, fabrications, and emerging biological applications*. Chemical Reviews. 2017, vol. 117 (3), iss. 3, pp. 1826–1914. (in Russian).

Надійшла до редакції: 23.03.2019 р.