



Research Article

Received: April 29, 2022

Accepted: May 18, 2022

Published: May 18, 2022

ISSN 2304-6295

Citrogypsum as a Raw Material for Gypsum Binder Production

Pirieva, Sevda Yunisovna ^{1,2} Alfimova, Nataliya Ivanovna ^{1*} Levickaya, Kseniya Mihajlovna ^{1,2}

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russian Federation; p-sevda@mail.ru (P.S.Yu.); alfimovan@mail.ru (A.N.I.); levickayalevickaya@gmail.com (L.K.M.)

² Belgorod National Research University; p-sevda@mail.ru (P.S.Yu.); levickayalevickaya@gmail.com (L.K.M.)

Correspondence: * email: alfimovan@mail.ru; contact phone [+79205602511](tel:+79205602511)

Keywords:

Gypsum Binder; Gypsum-Bearing Waste; Gypsum Stone; Citrogypsum; Recycling

Abstract:

The object of research was citrogypsum, which is a gypsum-bearing waste formed when the biochemical synthesis of citric acid. The purpose of this study was to determine the possibility of manufacturing gypsum binders based on citrogypsum by thermal treatment at ambient pressure.

Methods. A comprehensive analysis of citrogypsum was carried out using standard methods and laboratory equipment. Natural gypsum stone was used as a reference sample. The quality of the citrogypsum-based binder was also investigated, and a comparative analysis of it with building and high-strength gypsum was carried out. **Results.** It was found that the chemical and mineral composition of citrogypsum slightly differs from natural gypsum stone. However, the high dispersity and morphology of the particles predetermine the low strength of the resulting gypsum binder. This phenomenon predetermines in the future the need to develop algorithms and methods for improving the efficiency of binders obtained by heat treatment at ambient pressure of citrogypsum.

1 Introduction / Введение

Рациональное природопользование является одним из приоритетов как в Российской Федерации, так и во всем мире. Возможность вовлечения в процесс производства вторичных продуктов различных промышленных предприятий рассматривается во многих отраслях, в том числе и в строительной. Реализация таких проектов позволяет не только решать экологические проблемы, связанные с накоплением отходов, но и расширять сырьевую базу регионов, а в некоторых случаях получать продукты с уникальными свойствами.

Гипсодержащие отходы (ГСО) являются одним из крупнотонажных отходов, проблема их утилизации актуальна не только для России, но и для всего мира [1]–[6]. Это обусловлено тем, что при больших объемах ежегодного образования, процент переработки данного сырья крайне низкий (15 %), основной объем ГСО накапливается в хранилищах или сбрасывается в океан [1], [7]–[9]. Производство гипсовых вяжущих из ГСО потенциально могло бы выступать в качестве одного из основных направлений массовой переработки данного сырья, однако на настоящее время такие производства в мире отсутствуют. Текущая ситуация в первую очередь обусловлена особенностями гипсодержащих отходов – непостоянным химическим и гранулометрическим составом, большой влажностью и наличием большого количества примесей [10]–[13]. Классические подходы и технологические решения, которые применяются при производстве гипсовых вяжущих из природного сырья в случае с ГСО являются неэффективными и требуют дополнительных мероприятий, таких как предварительная сушка, очистка от примесей, применение дополнительных реагентов и повышенных технологических параметров синтеза

(температура, давление) и т.д. [14]–[18], все это в конечном итоге отрицательно отражается на себестоимости конечного продукта.

По мнению ряда исследователей [19], [20] основным условием создания рентабельной технологии переработки ГСО, является получение на выходе не только вяжущих, но и других кондиционных продуктов (цемент, известь, серная кислота, редкоземельные элементы, наполнитель для дорожного строительства и т.д.). Данный подход лег в основу реализации проекта по созданию комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов промышленных предприятий, реализуемого на площадке Научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в «АПК» (г. Белгород).

Создание данного проекта было продиктовано необходимостью утилизации цитрогипса (ЦГ), представляющего собой побочный продукт производства лимонной кислоты. Хранилище ЦГ расположено на территории г. Белгорода, процесс накопления цитрогипса в отходохранилище осуществлялся на протяжении 50 лет. Общая площадь хранилища составляет порядка 58,5 тыс. м², общие запасы по предварительным оценкам – 351,2 тыс. м³ (Рис. 1).



Рис. 1 Хранилище гипсосодержащих отходов – цитрогипса (г. Белгород, Россия)

Fig.1 – Storage of gypsum-bearing waste – citrogypsum (Belgorod, Russia)

На первом этапе был проведен анализ мирового опыта по получению гипсовых вяжущих из ГСО, который позволил установить, что в настоящее время существует три основных способа переработки ГСО в вяжущее:

- химический способ (в растворах солей [21]–[23], кислотах [24]);
- термический способ при повышенном давлении и температуре (автоклавная обработка) [25]–[27];
- термический способ при повышенной температуре и атмосферном давлении [28]–[30].

Каждый из этих способов имеет большое количество вариаций, а также обладает рядом достоинств и недостатков [31].

В рамках, поставленных при реализации обозначенного проекта задач, оценки технико-экономических показателей способов получения гипсового вяжущего и возможности создания технологической линии с применением оборудования отечественного изготовления, а также обеспечением комплексной переработки сырья с минимальным образованием вторичных продуктов был выбран способ термической обработки при атмосферном давлении во вращающихся печах с наружным обогревом.

В связи с чем, целью данного исследования являлось изучение возможности изготовления гипсовых вяжущих из цитрогипса термическим способом при атмосферном давлении. Для



достижения заданной цели был осуществлен комплексный анализ цитрогипса, проведено сравнение с природным гипсовым камнем. Также было испытано вяжущее, полученное из цитрогипса и проведено его сравнение со строительным гипсом (Г5) и высокопрочным гипсом (Г16).

2 Materials and Methods / Материалы и методы

2.1 Materials / Материалы

В качестве объекта исследования выступали отходы биохимического производства лимонной кислоты (АО БЗЛК "ЦитроБел" г. Белгород, Россия), в качестве эталона – природный гипсовый камень.

Полученное из цитрогипса вяжущее сравнивалось со строительным гипсом (Г5) и высокопрочным гипсом (Г16) ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия» [32].

2.2 Methods / Методы

Анализ элементного состава сырьевых материалов осуществлялся с использованием энергодисперсионного микроанализатора частиц OXFORD Instruments на электронном сканирующем микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU.

Поэлементный и химический состав исследуемого сырья осуществлялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции.

Дифференциальный термический анализ осуществлялся на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter NETZSCH, предназначенном для проведения синхронного термического анализа.

Анализ морфологии поверхности частиц проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU, включающий энергодисперсный спектрометр X-MAX 50 Oxford Instruments NanoAnalysis.

Измерение удельной поверхности и среднего размера частиц порошкообразных твердофазных компонентов проводилось на многофункциональном измерительном приборе PCX-12 (SP).

Определение удельной площади поверхности и пористости материалов осуществлялось методом объемной адсорбции газа с помощью BELSORP-miniX (MicrotracBEL).

Гранулометрический анализ порошкообразных сырьевых компонентов проводился с использованием лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus, который обеспечивает оценку размера зерен в диапазоне от 0,2 до 600 мкм по 40 фракциям исследуемого материала, представляя данные в процентном соотношении.

Зерновой состав и модуль крупности определялся в соответствии с ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия» [33].

Изготовление вяжущего осуществлялось путем термической обработки цитрогипса в лабораторном сушильном шкафу при температуре 175 °С. Для контроля процесса дегидратации при изготовлении гипсового вяжущего применялся двухканальный цифровой измеритель-регистратор температуры (MASTECH, MS6514 TERMOMETER), в качестве измерительных элементов использовались термопары типа К.

Испытание гипсовых вяжущих осуществлялись по ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний» [34].

3 Results and Discussion / Результаты и обсуждение

3.1 Study of gypsum-containing raw materials of various genesis /

Изучение гипсосодержащего сырья различного генезиса

Исследование химического и минерального состава. Сушка цитрогипса до влажности – порядка 30 % по массе, осуществлялась в естественных условиях на открытом воздухе, путём выборки ЦГ из хранилища и периодического перемешивания ковшевым

экскаватором, что также способствовало усреднению его состава. После сушки и усреднения состава производился отбор проб ЦГ.

Анализ элементного состава, полученный с помощью энергодисперсионного микроанализатора частиц показал, что основными элементами цитрогипса и гипсового камня является O, S и Ca (рис. 2), что согласуется с данными (Таблица 1), полученный с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра, согласно которым основными элементами изучаемого сырья является Ca и S, основными оксидами – CaO и SO₃. Разница в количественном содержании в зависимости от генезиса сырья незначительна. Также данный метод позволил выявить наличие в обоих образцах оксида магния и оксида кремния. Более высокое содержание SiO₂ в цитрогипсе можно объяснить условиями хранения на открытом воздухе, в ходе которых возможно включение дополнительных элементов из грунта.

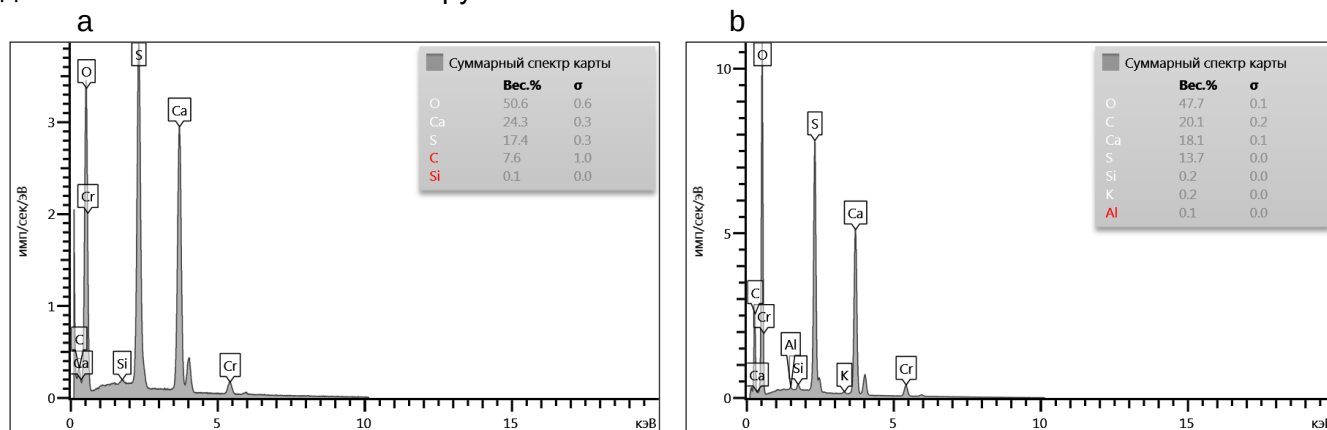


Рис. 2 – Элементный анализ, полученный с помощью энергодисперсионного микроанализатора частиц:

а – цитрогипс; б – гипсовый камень

Fig. 2 – Elemental analysis obtained with an energy dispersive microparticle analyzer:

а – citrogypsum; б – gypsum stone

Таблица 1 Химический и элементный состав гипсосодержащего сырья различного генезиса

Table 1. Chemical and elemental composition of gypsum-containing raw materials of various genesis

Цитрогипс			
Compound	m/m%	El	m/m%
CaO	50,85	Ca	36,36
SO ₃	48,32	Sx	19,35
SiO ₂	0,317	Si	0,148
MgO	0,146	Mg	0,088
Na ₂ O	0,066	Na	0,049
PdO	0,065	Pd	0,057
Fe ₂ O ₃	0,064	Fe	0,045
Al ₂ O ₃	0,062	Al	0,032
SrO	0,030	Sr	0,025
K ₂ O	0,018	K	0,015
PtO ₂	0,014	Pt	0,012
MoO ₃	0,009	Mo	0,006
Cl	0,009	Cl	0,009
P	0,008	P	0,008
PbO	0,006	Pb	0,006
Nb ₂ O ₅	0,006	Nb	0,004
MnO	0,004	Mn	0,004
Au	0,003	Au	0,003
TiO ₂	0,003	Ti	0,002

Гипсовый камень			
Compound	m/m%	El	m/m%
SO ₃	49,83	Sx	19,95
CaO	49,62	Ca	35,48
MgO	0,135	Mg	0,076
SrO	0,123	Sr	0,104
PdO	0,090	Pd	0,078
SiO ₂	0,064	Si	0,030
Al ₂ O ₃	0,037	Al	0,020
Ag ₂ O	0,033	Ag	0,031
ThO ₂	0,015	Th	0,014
PtO ₂	0,014	Pt	0,013
TiO ₂	0,011	Ti	0,007
MoO ₃	0,007	Mo	0,006
Fe ₂ O ₃	0,007	Fe	0,006
Nb ₂ O ₅	0,007	Nb	0,005
Au	0,004	Au	0,004
Ga ₂ O ₃	0,003	Ga	0,002

Анализ минерального состава показал наличие на рентгенограммах исследуемого сырья всех отражений, соответствующих $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=7,63$; $4,28$; $3,80$; $3,07$; $2,87$; $2,69$; $2,22$ Å.). Интенсивность пиков гипсового камня и цитрогипса колеблется незначительно (Рис. 3).

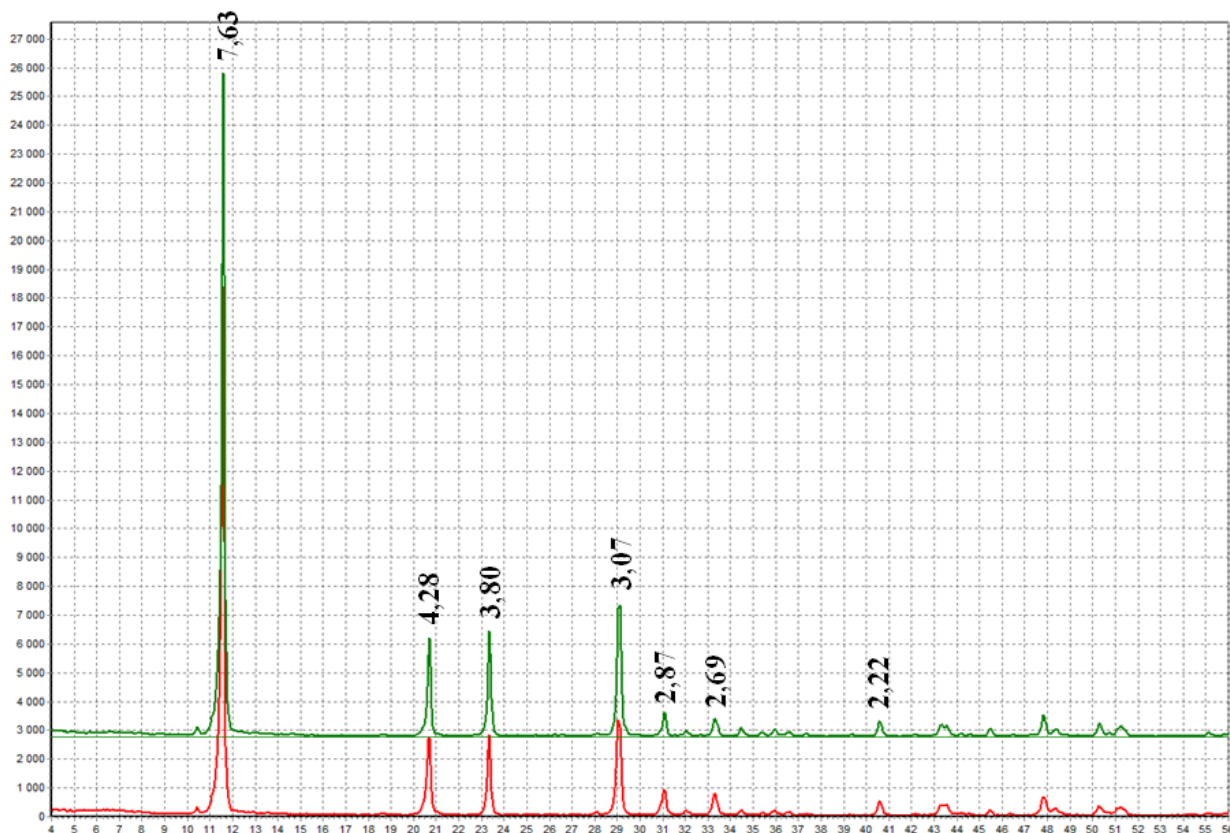


Рис. 3 – Рентгенограммы гипсосодержащего сырья различного генезиса:

— цитрогипс; — гипсовый камень

Fig. 3 – Radiographs of gypsum-containing raw materials of various genesis:

— citrogypsum; — gypsum stone

Термический анализ позволил выявить следующие фазовые превращения, происходящие при нагреве цитрогипса (Рис. 4, а):

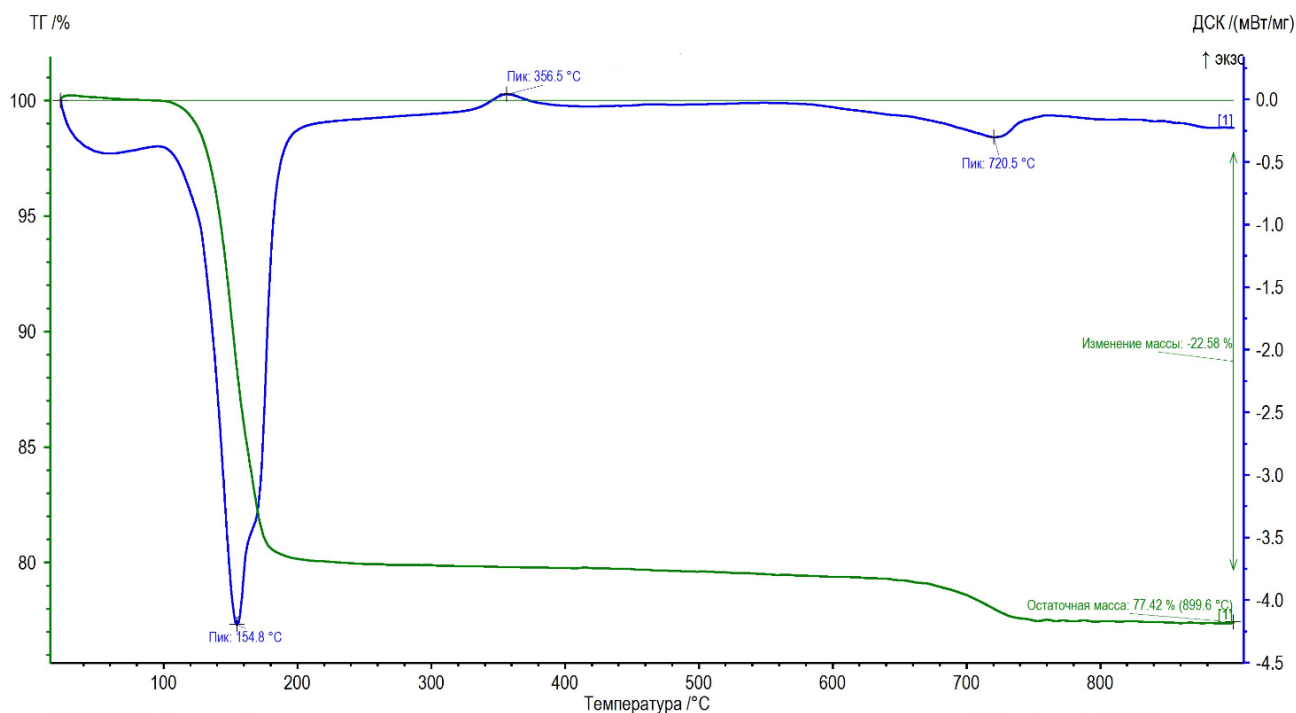
1. Потеря адсорбционной воды ($154,8$ °C).
2. Потеря $0,5\text{H}_2\text{O}$ ($356,5$ °C) с образованием CaSO_4 .
4. Разложение CaSO_4 ($703,8$ °C).

Необходимо отметить, что эндозэффект, соответствующий потери адсорбционной воды и экзозэффект, соответствующий образованию ангидрита, в случае природного гипсового камня незначительно смещен (на 2–3 градуса) в сторону меньших температур и составляет – 152 и $353,6$ °C соответственно. При этом эндотермический эффект, соответствующий разложению CaSO_4 на термограмме гипсового камня, отсутствует, таким образом разложение ангидрита будет происходить при температуре превышающей верхние значения, заданные при проведении исследований – 900 °C (Рис. 4, b).

Также необходимо отметить, что процесс дегидратация гипсового камня характеризуется двумя ярко выраженными эндотермическим эффектами: при 152 °C – происходит удаление $1,5$ молекул воды с образованием $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, при $170,3$ °C $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ переходит в β -обезвоженный полугидрат сульфат кальция (Рис. 4, b). В тоже время у цитрогипса второй эндозэффект отсутствует, однако наблюдается расширение основного в температурном интервале $170\text{--}180$ °C (Рис. 4, а), это свидетельствует о различии в строении кристаллов и молекулярной связи воды природного и техногенного гипса и согласуется с данными, полученными ранее многочисленными исследователями [35].

Данные термического анализа дают основание сделать вывод, что использование цитрогипса в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих, не отразится на температурных режимах технологического процесса.

а



б

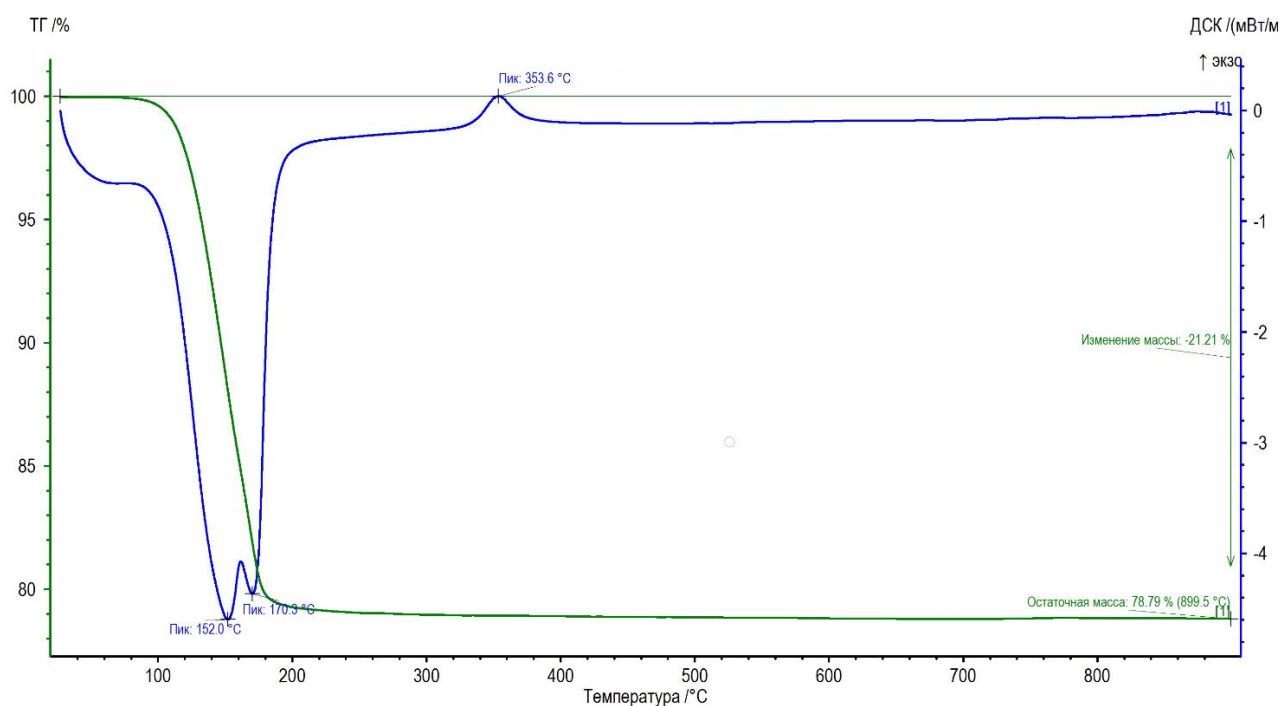


Рис. 4 –Термический анализ гипсосодержащего сырья различного генезиса:
а – цитрогипс; б – гипсовый камень

Fig. 4 – Thermal analysis of gypsum-containing raw materials of various genesis:
a – citrogypsum; b – gypsum stone

Исследование зернового состава и гранулометрических характеристик. Визуально цитрогипс представляет собой песчаный материал, состоящий из мелких частиц и крупных конгломератов, образовавшиеся посредством слипания частиц в ходе хранения в условиях повышенной влажности. При приложении незначительных усилий происходит разрушение конгломератов.

На рисунке 5 представлены конгломераты цитрогипса, отобранные из фракции более 2,5 мм, для них характерна окатанная поверхность, которая предопределяется воздействием окружающей среды в результате хранения на открытом воздухе.

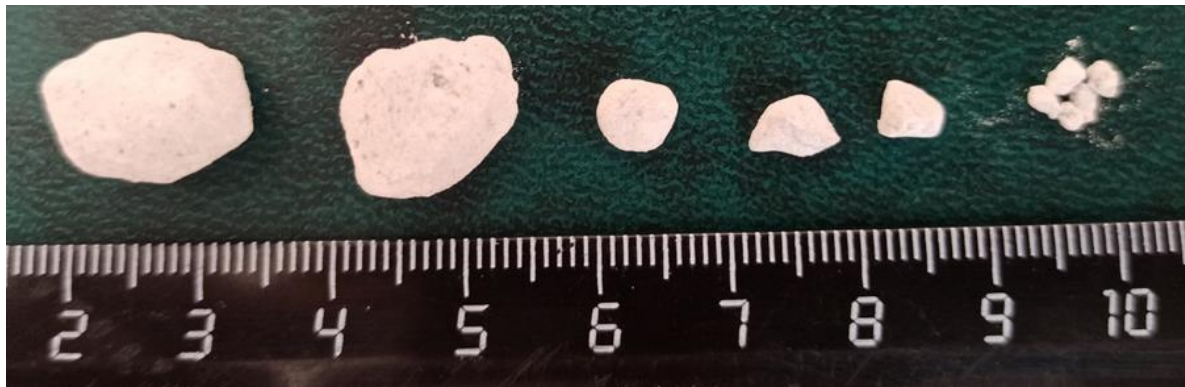


Рис. 5 – Внешний вид конгломератов цитрогипса фракции более 2,5 мм

Fig. 5 – Appearance of citrogypsum conglomerates with a fraction of more than 2,5 mm

С целью определения зернового состава цитрогипса был осуществлен рассев образцов на стандартных ситах, 0,14; 0,315; 0,63; 1,25; 2,5; 5.

Перед рассевом цитрогипс диспергировали в пластиковой емкости на валках в течении 5 минут, в качестве помольных тел выступали резиновые шары, что позволило снизить количество конгломератов без размола частиц материала (Рис. 6). Зерновой состав и модуль крупности ЦГ в приведен в Таблице 2.

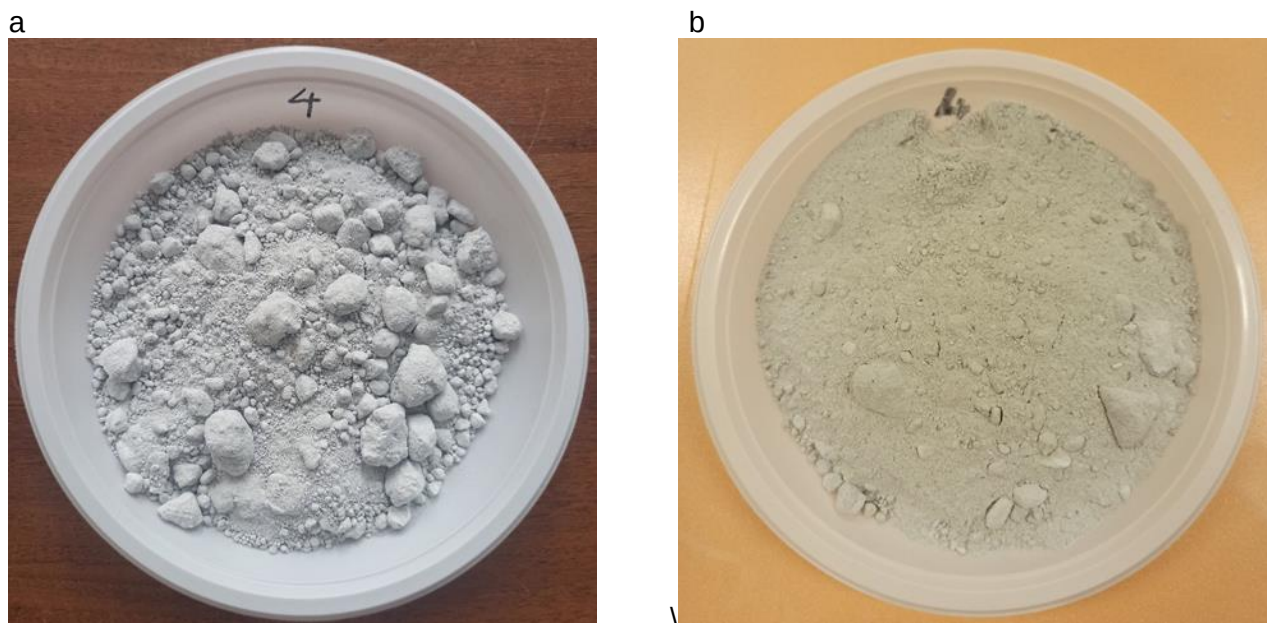


Рис. 6 – Внешний вид цитрогипса: а – естественное состояние; б – после диспергации

Fig. 6 – Appearance of citrogypsum: a – natural state; b – after dispersion

Таблица 2. Зерновые составы и модуль крупности цитрогипса
Table 2. Grain compositions and particle size modulus of citrogypsum

Вид остатка	Остатки, % по массе, на ситах							Модуль крупности M_k
	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	>0,16	
Частный	16,5	8,9	7,4	10,5	9,2	8,9	38,56	2,15

Pirjeva, S.; Alfimova, N.; Levickaya, K.

Citrogypsum as a Raw Material for Gypsum Binder Production;

2022; *Construction of Unique Buildings and Structures*; **100** No 10007. doi: 10.4123/CUBS.100.7

Полный	16,5	25,4	32,8	43,3	52,5	61,4	100	
--------	------	------	------	------	------	------	-----	--

Согласно результатам исследования гранулометрического состава цитрогипса (Рис. 7) для него характерно одномодальное распределение частиц с ярко выраженным пиком в области 35–40 мкм. Модальный диаметр частиц составляет 37,79 мкм (Таблица 3), удельная поверхность – 5635 см²/см³

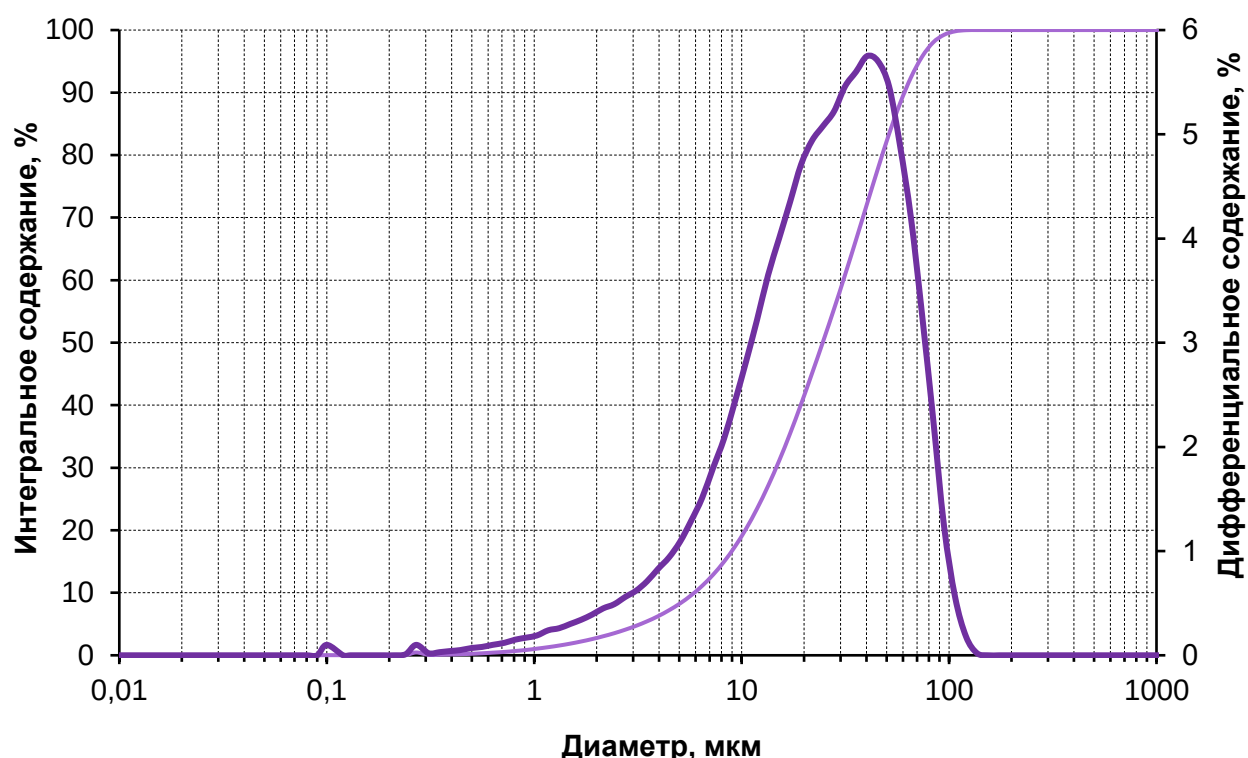


Рис. 7– Гранулометрический состав цитрогипса
Fig. 7 – Granulometric composition of citrogypsum

Таблица 3. Гранулометрические характеристики цитрогипса, полученные с помощью лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus
Table 3. Granulometric characteristics of citrogypsum obtained using the ANALYSETTE 22 NanoTec plus laser particle size analyzer

Модальный диаметр (мкм)	Уд. поверхность (см ² /см ³)	Размах (d90-d10)/d50
37,79	5635	2,23

Удельная поверхность цитрогипса, определенная с помощью метода воздухопроницаемости, лежит в пределах 280–290 м²/кг. Значения удельной площади поверхности и пористости материалов, определенные методом объемной адсорбции газа с помощью BELSORP-miniX (MicrotracBEL) приведены в таблице 4. Согласно этих данных цитрогипс отличается высокоразвитой пористой поверхностью 13817 м²/кг со средним диаметром пор 17,737 нм.

Table 4. Гранулометрические характеристики цитрогипса, полученные методом объемной адсорбции газа с помощью BELSORP-miniX (MicrotracBEL)
Table 4. Granulometric characteristics of citrogypsum obtained by volumetric gas adsorption using BELSORP-miniX (MicrotracBEL)

Показатель	Значение	Единицы измерения
Удельная площадь поверхности	13817	м ² /кг
Общий объем пор (p/p ₀ =0.9900)	0,061266	см ³ /г
Средний диаметр пор	17,737	нм

Исходя из того, что цитрогипс представляет собой порошкообразный материал, использование его в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих позволит исключить из традиционной технологии стадию предварительного измельчения, что в свою очередь положительно отразится на энергоэффективности всего процесса.

Исследование морфологии частиц. Анализ морфологии цитрогипса показал, что данное сырье представлено в основном крупными частицами пластинчатой формы с развитой поверхностью, на фоне которых просматривается незначительное количество частиц столбчатой формы (Рис. 8, а). Также в общей массе выделяются крупные конгломераты, представляющие собой скопление мелких частиц.

При многократном увеличении видно, что частицы имеют слоистое строение и высокоразвитую поверхность, формирование которой обусловлено технологическими особенностями образования цитрогипса как побочного продукта производства лимонной кислоты, а также воздействием природных факторов при хранении отходов на открытом воздухе.

Для сравнения была исследована морфология поверхности природного гипсового камня. Частица гипсового камня, в отличие от цитрогипса, имеет плотную поверхность, высокая развитость обусловлена механическим воздействием при расколе (Рис. 8, б).

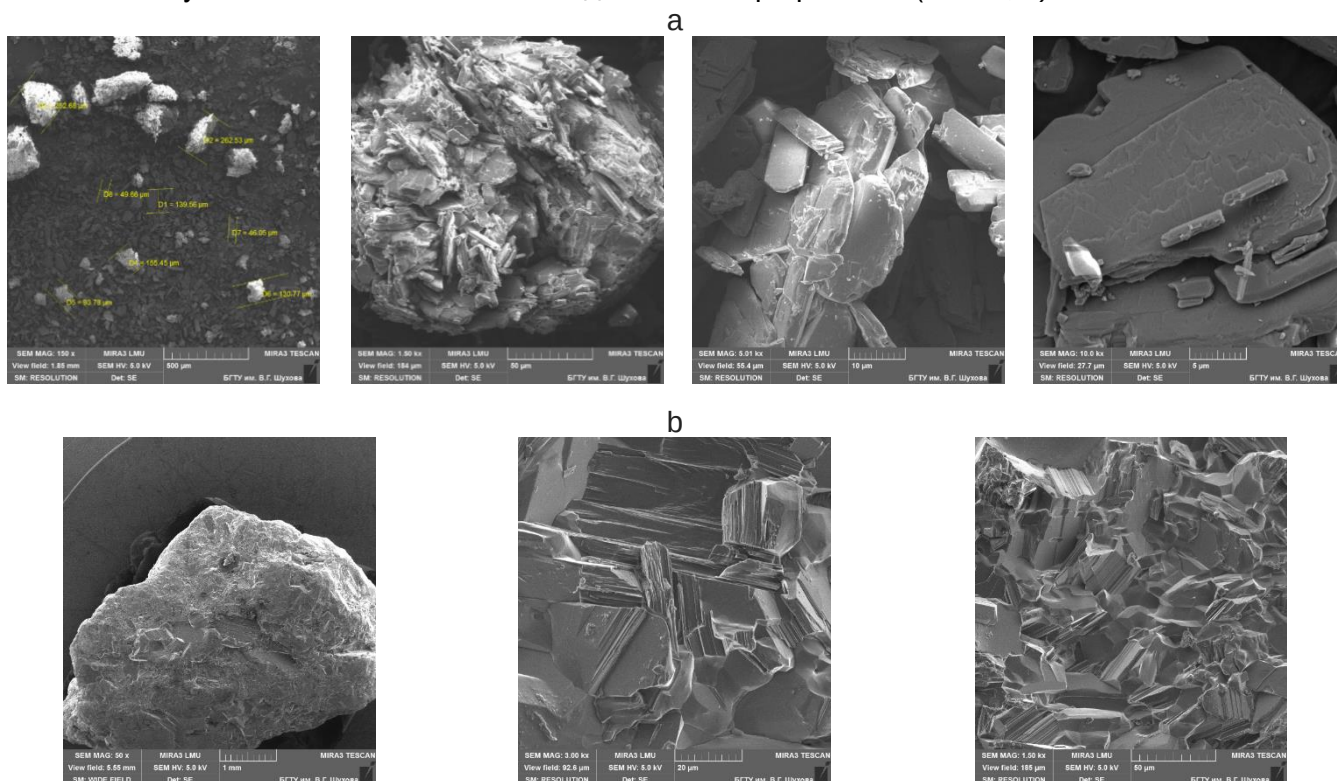


Рис. 8 – Морфология поверхности частиц цитрогипса (а) и гипсового камня (б)
Fig. 8 – Morphology citrogypsum particles (a) and gypsum stone (b)

3.2 Study of gypsum binders / Исследование гипсовых вяжущих

На втором этапе исследований осуществлялся синтез вяжущего из цитрогипса. Для этого предварительно высушенный в естественных условиях лаборатории ЦГ в количестве 2 кг загружался на противень и помещался в сушильный шкаф. Обжиг осуществлялся путем выдерживания цитрогипса в течении 2-х часов после достижения заданной температуры 175 °С. Далее было проведено комплексное исследование полученного вяжущего, а также сравнение с товарным строительным и высокопрочным гипсом, полученным из природного сырья.

Определение сроков схватывания гипсового теста стандартной консистенции. Основным критерием при определении времени схватывания и предела прочности на сжатие гипсового вяжущего является количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты (НГ). В ходе исследований было установлено, что для обеспечения растекаемости 180±5 мм на 300 г полученного гипсового вяжущего необходимо 370 воды (НГ=123 %). Таким образом для обеспечения стандартной консистенции гипсового теста вяжущего из цитрогипса

требуется значительно большее количество воды чем для строительного и высокопрочного гипса, для которых показатели НГ составляют соответственно 50–70 % и 30–40 % [2].

Определение сроков схватывания полученного вяжущего, показали, что по ГОСТ 125-2018 его можно отнести к нормально твердеющему (индекс Б, начало не ранее 6 мин, конец не позднее 30 мин) (Таблица 5).

Таблица 5. Сроки схватывания вяжущего из цитрогипса
Table 5. Setting time of the citrogypsum binder

Время прилипания воды, ч-мин	Время начала схватывания, ч-мин	Время конца схватывания, ч-мин	Начало схватывания, ч-мин	Конец схватывания, ч-мин
9-37	9-55	10-07	0-18	0-30

Определение предела прочности на сжатие. Определение предела прочности на сжатие гипсового вяжущего, полученного из ЦГ проводилось на образцах-балочках размерами 40×40×160 мм. Предел прочности на сжатие в возрасте 2 ч составил 0,7 МПа. По этому показателю испытанная проба гипсового вяжущего не соответствует требованиям ГОСТ 125-2018 [36].

Также для сравнения был определен предел прочности образцов-балочек размерами 40×40×160 мм в возрасте 2 ч, заформованных из гипсового теста с влажностью 30 % на виброплощадке (нестандартный метод). Показатели предела прочности при изгибе в данном случае составили 2,5 МПа (25 кгс/см²), на сжатие – 3,3 МПа (34 кгс/см²). Гипсовое вяжущее условно (из-за нестандартных методов формования и нормальной густоты) можно отнести к марке Г-3.

Более низкие физико-механические характеристики гипсового камня, на основе вяжущего из цитрогипса связаны с его высокой водопотребностью, которая в свою очередь обусловлена качественными характеристиками самого вяжущего. С целью подтверждения этой гипотезы было проведено комплексное исследование полученного вяжущего и его сравнение со строительным и высокопрочным гипсом.

Исследование гранулометрического состава. Анализ гранулометрического состава показал (Рис. 9) существенные различия между исследуемыми вяжущими. Так график вяжущего, полученного из цитрогипса – одномодальный с распределением частиц в более узком диапазоне и смещен в сторону частиц большего размера, в тоже время для высокопрочного и строительного гипса характерно полимодальное распределение частиц в более широком диапазоне. На графике высокопрочного гипса отчетливо видны три пика, строительного гипса – два пика.

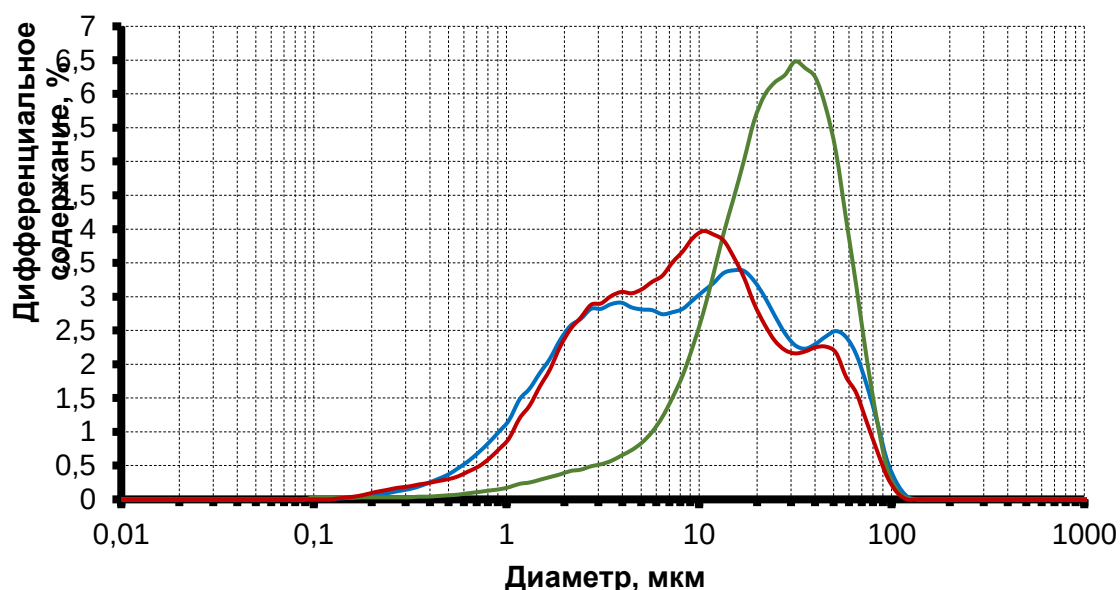


Рис. 9. Гранулометрический состав цитрогипса и гипсовых вяжущих:
— вяжущее из цитрогипса; — строительный гипс (Г5); — высокопрочный гипс (Г16)
Fig. 9. Granulometric composition of citrogypsum and gypsum binders:
— binder from citrogypsum; — building gypsum (G5); — high-strength gypsum (G16)



Из трех исследуемых вяжущих, вяжущее из ЦГ имеет наименьшие значения удельной поверхности, но при этом наибольший модальный диаметр частиц (Таблица 5). Также при сравнении цитрогипса (Рис. 6) и вяжущего из ЦГ (Рис. 9) видно, что они обладают идентичным профилем графика распределения частиц, с незначительным различием в значениях гранулометрических характеристик (Таблица 3, Таблица 6), что можно объяснить значительной неоднородностью цитрогипса в естественном состоянии, а также наличием большого числа конгломератов в общем объеме ЦГ.

Таблица 6. Гранулометрические характеристики гипсовых вяжущих, полученные с помощью лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus
Table 6. Granulometric characteristics of gypsum binders obtained using the ANALYSETTE 22 NanoTec plus laser particle size analyzer

Вид вяжущего	Показатель		
	Модальный диаметр (мкм)	Уд. поверхность (см ² /см ³)	Размах (d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀
Вяжущее из цитрогипса	30,10	6485	1,97
Строительный гипс (Г5)	10,65	17615	4,87
Высокопрочный гипс (Г16)	14,73	17966	5,40

Удельная поверхность вяжущего из цитрогипса, определенная с помощью метода воздухопроницаемости лежит в тех же пределах, что и удельная поверхность цитрогипса ≈ 290 – 300 м²/кг.

Значения удельной площади поверхности, определенные методом объемной адсорбции газа с помощью BELSORP-miniX (MicrotracBEL), для исследуемых вяжущих приведены в таблице 7. В ряду вяжущее из цитрогипса $\rightarrow$ строительный гипс $\rightarrow$ высокопрочный гипс наблюдается снижение удельной поверхности и общего объема пор, при этом наибольшими значениями среднего значения диаметра пор отличается строительный гипс, наименьшими – вяжущее из цитрогипса, высокопрочный гипс занимает промежуточное положение.

Таблица 7. Гранулометрические характеристики гипсовых вяжущих, полученные методом объемной адсорбции газа с помощью BELSORP-miniX (MicrotracBEL)
Table 7. Granulometric characteristics of gypsum binders obtained by volumetric gas adsorption using BELSORP-miniX (MicrotracBEL)

Показатель	Значение в зависимости от вида гипсового вяжущего			Единицы измерения
	Вяжущее из цитрогипса	Строительный гипс Г5	Высокопрочный гипс (Г 16)	
Удельная площадь поверхности	10733	3620,8	1450,2	м ² /кг
Общий объем пор ($p/p_0=0.9900$)	0,066878	0,038592	0,012713	см ³ /г
Средний диаметр пор	24,924	42,634	35,063	нм

Исследование морфологии частиц. Сравнительный анализ частиц полученного вяжущего со строительным и высокопрочным гипсом позволил выявить различие в их морфологии и размере. Так, на фотографиях высокопрочного гипса на фоне мелких частиц полидисперсного состава ярко выделяются укрупненные кристаллы столбчатой формы (Рис. 9, с).

Для строительного гипса также присущ значительный разброс частиц по размерам и наличие небольшого количества удлинённых кристаллов, однако размер их значительно меньше (Рис. 9, b), чем у высокопрочного гипса. В тоже время кристаллы вяжущего, полученного из цитрогипса, имеют пластинчатую форму и незначительный разброс частиц (Рис. 9, а) в размерном диапазоне. Полученные данные согласуются с данными гранулометрического состава исследуемых вяжущих (Рис. 8).

Таким образом, не смотря на схожесть минерального и химического состава цитрогипса и гипсового камня, вяжущие полученные на их основе имеют существенное различие как в

гранулометрических характеристиках, так и в морфологии частиц, что предопределяет различие в физико-механических характеристиках гипсового камня на их основе.

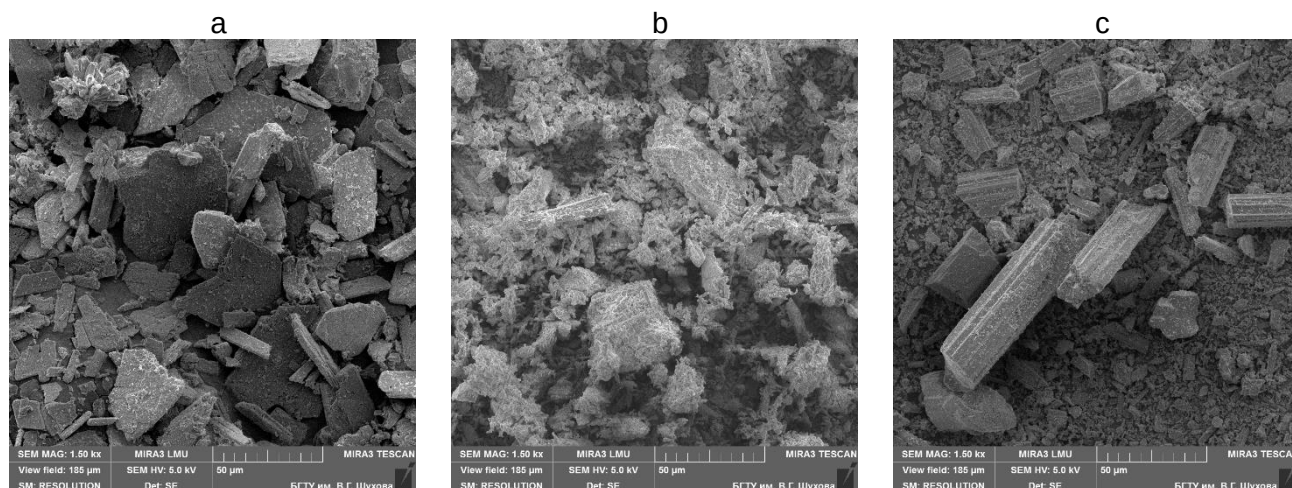


Рис. 10 – Морфология частиц гипсовых вяжущих

а – вяжущее из цитрогипса; б – строительный гипс (Г-5); с – высокопрочный гипс (Г-16)

Fig. 10 – Morphology of gypsum binder particles

a – binder from citrogypsum; b – building gypsum (G-5); c – high-strength gypsum (G-16)

Исследование морфологии новообразований гипсового камня. Исследование морфологии новообразований показал, что гипсовый камень из вяжущего на основе цитрогипса представлен крупными столбчатыми новообразованиями, с большим количеством пор и пустот между ними (Рис. 11, а). В то время как микроструктура гипсового камня из строительного (Рис. 11, б) и высокопрочного гипсового вяжущего (Рис. 11, с) отличается более мелкими игольчатыми новообразованиями, формирующими сплошной каркас и более плотную структуру.

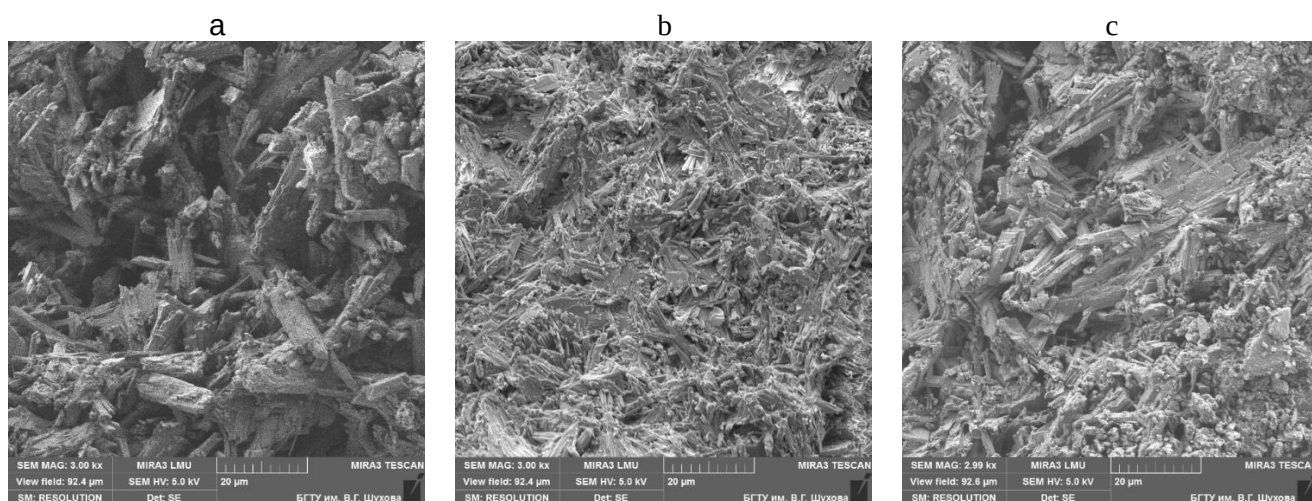


Рис. 11 – Микроструктура гипсового камня в зависимости от вида вяжущего:

а – вяжущее из цитрогипса; б – строительный гипс (Г5); с – высокопрочный гипс (Г16)

Fig. 11 – Microstructure of gypsum stone depending on the type of binder:

a – binder from citrogypsum; b – building gypsum (G-5) c – high-strength gypsum (G-16)

Таким образом, была установлена принципиальная возможность получение гипсовых вяжущих из цитрогипса, методом тепловой обработки при атмосферном давлении, однако качественные характеристик вяжущего требуют разработки мероприятий по повышению его эффективности.



4 Conclusions / Выводы

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Отход биохимического синтеза лимонной кислоты – цитрогипс также, как и природный гипсовый камень, представлен в общей массе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом имеет не значительные отличия по химическому и элементному составу, обусловленные условиями его формирования и хранения.

2. По гранулометрическим характеристикам и морфологии частиц цитрогипс значительно отличается от природного гипсового камня, что отражается на качестве синтезированного на его основе вяжущего. В сравнении с гипсовыми вяжущими из природного сырья, вяжущее из ЦГ отличается более развитой удельной поверхностью и большим объемом пор меньшего диаметра, что предопределяет высокие показатели НГ и отрицательно сказывается на физико-механических характеристиках гипсового камня.

3. Повышение эффективности полученных на основе цитрогипса вяжущих, видится в применении механических и/или химических приёмов, направленных на снижение пористости частиц цитрогипса и/или гипсового вяжущего на его основе, что и является предметом для дальнейших исследований.

5 Acknowledgements / Благодарности

Исследование выполнено при административной поддержке Научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в АПК» (г. Белгород), с использованием оборудования Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

Авторы выражают благодарность к.т.н., доценту кафедры «Теоретической и прикладной химии» БГТУ им. В.Г. Шухова Клименко Василию Григорьевичу за консультацию и активное участие в обсуждении результатов работы.

The work was realized under administrative support of the world-class scientific and educational center “Innovative Solutions in the Agricultural Sector” (Belgorod) and using equipment of High Technology Center at BSTU named after V.G. Shukhov.

The authors thank PhD, assistant professor Department of “Theoretical and Applied Chemistry” BSTU named after V.G. Shukhov Klimentko Vasily Grigorievich for consulting and valuable contribution to the results of the work.

6 Fundings / Финансирование

Исследование выполнено в рамках 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 научных и технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий”, FZWG-2021-0017.

The work was realized under support of the State Assignment for the creation of new laboratories in 2021, including under the guidance of young promising researchers of the national project “Science and Universities”, research title is “Development of scientific and technological foundations for the creation of an integrated technology for processing gypsum-containing waste from various industrial enterprises”, FZWG-2021-0017.

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. Plaster materials and products (production and use). Directory. Edited by A.V. Ferronskaya. Publishing House ASV, 2004. 488 p.
3. Alfimova, N.I., Pirieva, S.Yu., Titenko, A.A. Utilization of gypsum-bearing wastes in materials of the construction industry and other areas. *Construction Materials and Products*. 2021. Vol. 4. No. 1. Pp. 5–17. DOI:10.34031/2618-7183-2021-4-1-5-17
4. Tayibi, H., Choura, M., López, F.A., Alguacil, F.J., López-Delgado A. Environmental impact and Pirieva, S.; Alfimova, N.; Levickaya, K. Citrogypsum as a Raw Material for Gypsum Binder Production; 2022; *Construction of Unique Buildings and Structures*; **100** No 10007. doi: 10.4123/CUBS.100.7



- management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 90, Iss. 8. Pp. 2377–2386. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.03.00
5. Chernysh, L.I. Improving the efficiency of building composites obtained using industrial waste Ecology and Industry. 2014. No. 4 (41). Pp. 87–89.
6. Tayibi, H., Choura, M., Lo'pez, F.A., Alguacil, F.J., Lo'pez-Delgado, A. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 90, Iss. 8, Pp. 2377–2386. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.03.007
7. Wei, Z., Deng, Z. Research hotspots and trends of comprehensive utilization of phosphogypsum: Bibliometric analysis. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2022. Vol. 242. 106778. DOI:10.1016/j.jenvrad.2021.106778
8. Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez-López, R., Basallote M.D., Millán-Becerro, R. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol.174. Pp 678-690. DOI:10.1016/j.jclepro.2017.10.293
9. Calderón-Morales, B.R.S., García-Martínez, A., Pineda, P., García-Tenório, R., Valorization of phosphogypsum in cement-based materials: Limits and potential in eco-efficient construction. *Journal of Building Engineering*. 2021. Vol. 44. 102506. DOI:10.1016/j.job.2021.102506.
10. Wu, F., Ren, Y., Qu, G., Liu, S., Chen, B., Liu, X., Zhao, C., Li, J. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 313. 114957. DOI:10.1016/j.jenvman.2022.114957
11. Chen, X., Wang, Q., Wu, Q., Xie, X., Tang, S., Yang, G., Luo, L., Yuan, H. Hydration reaction and microstructural characteristics of hemihydrate phosphogypsum with variable pH. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 316. 125891. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.125891
12. Xue, S., Li, M., Jiang, J., Millar, G.J., Li, C., Kong, X. Phosphogypsum stabilization of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. *Journal of Environmental Sciences*. 2019. Vol. 77. Pp. 1-10. DOI:10.1016/j.jes.2018.05.016.
13. Jia, R., Wang, Q., Luo, T. Reuse of phosphogypsum as hemihydrate gypsum: The negative effect and content control of H₃PO₄, *Resources, Conservation and Recycling*. 2021. Vol. 174. 105830. DOI:10.1016/j.resconrec.2021.105830.
14. Yang, J., Zeng, J., He, X., Zhang, Y., Su, Y., Tan, H. Sustainable clinker-free solid waste binder produced from wet-ground granulated blast-furnace slag, phosphogypsum and carbide slag. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 330. 127218. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2022.127218
15. Cao, W., Yi, W., Peng, J., Li, J., Yin, S. Recycling of phosphogypsum to prepare gypsum plaster: Effect of calcination temperature. *Journal of Building Engineering*. 2022. Vol. 45. 103511. DOI:10.1016/j.job.2021.103511.
16. Nizevičienė, D., Vaičiukynienė, D., Michalik, B., Bonczyk, M., Vaitkevičius, V., Jusas, V. The treatment of phosphogypsum with zeolite to use it in binding material. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 180. Pp. 134-142. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.05.208
17. Gubskaya, A.G., Podluzsky E.Ya., Melenko V.S. Production of gypsum binder and products from natural and industrial raw materials in the Republic of Belarus. *Building Materials*. 2018. No. 3. Pp. 73–75.
18. Moalla, R., Gargouri, M., Khmiri, F., Kamoun, L., Zairi, M. Phosphogypsum purification for plaster production: A process optimization using full factorial design. *Environmental Engineering Research*. 2018. Vol. 23. Iss. 1. Pp. 36–45. DOI:10.1016/j.tca.2018.01.011
19. Babkin, V.V., Uspensky, D.D. New strategy: Chemistry 2030. High conversion of raw materials. Clustering. Chemical industry. RF. M.: Publishing house "Lika", 2015. 222 p.
20. Meshcheryakov, Yu.G., Fedorov, S.V. Industrial processing of phosphogypsum. SPb.: Publishing house "Stroyizdat SPb", 2007. 104 p.
21. Geraldo, R.H., Costa, A.R.D., Kanai, J., Silva, J.S., Souza, J.D., Andrade, H.M.C., Gonçalves, J.P., Fontanini, P.S.P., Camarin, G. Calcination parameters on phosphogypsum waste recycling. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 256. 119406. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.119406
22. Guan, B., Kong, B., Fu, H., Yu, J., Jiang, G., Yang, L. Pilot scale preparation of α-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in Ca–K–Mg aqueous solution under atmospheric pressure. *Fuel*. 2012. Vol. 98. Pp. 48–54. DOI:10.1016/j.fuel.2012.03.032
23. Jiang, G., Wang, H., Chen, Q., Zhang, X., Wu, Z., Guan, B. Preparation of alpha-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in chloride-free Ca(NO₃)₂ solution under mild conditions. *Fuel*.

Pirieva, S.; Alfimova, N.; Levickaya, K.

Citrogypsum as a Raw Material for Gypsum Binder Production;

2022; *Construction of Unique Buildings and Structures*; **100** No 10007. doi: 10.4123/CUBS.100.7



2016. Vol. 174. Pp. 235–241. DOI:10.1016/j.fuel.2016.01.073
24. Sverguzova, S.V., Chernysheva, N.V., Chernysh, L.I., Shamshurov, A.V. The influence of the processing conditions of citrogypsum on the composition of the obtained gypsum binder. *Building Materials*. 2010. No. 7. Pp. 31–32.
25. Yang, J., Liu, W., Zhang, L., Xiao, B. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. Pp. 687–693. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011.
26. Garg, M., Jain, N., Singh, M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. Pp. 3138–3143. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2009.06.024
27. Myasnikov, N.F., Bershakov, N.G., Kozlov, V.P., Naumov, E.G., Shevchenko, N.N. Method of producing gypsum binder. Patent RF, no. 22105408, 2003.
28. Bumanis, G., Zorica, J., Bajare, D., Korjaks, 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
29. Ma, B., Jin, Z., Su, Y., Lu, W., Qi, H., Hu, P. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 234. 117346. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.117346
30. Gubskaya, A.G., Podluzsky, E.Ya., Melenko, V.S. Production of gypsum binder and products from natural and technogenic raw materials in the Republic of Belarus. *Building materials*. 2018. No. 3. Pp. 73–75.
31. Alfimova, N.I., Pirieva, S.Yu., Elistratkin, M.Yu., Kozhuhova, N.I., Titenko, A.A. Production methods of binders containing gypsum-bearing wastes: a review. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2020. 11. 8–23. DOI:10.34031/2071-7318-2020-5-11-8-23
32. Russian standard GOST 125-79 "Gypsum binders. Specifications". M.: Standards Publishing House, 1979. 8 p.
33. Russian standard GOST 8736-2014 "Sand for construction works. Specifications". M.: Standartinform, 2019. 10 p.
34. Russian standard GOST 23789-79 "Gypsum binders. Test Methods". M.: Standards Publishing House, 1980. 16 p.
35. Klimenko, V.G. Multiphase gypsum binders. Belgorod: Publishing house of BSTU, 2010. 198 p.
36. Russian standard GOST 125-2018 "Gypsum binders. Specifications". M.: Standartinform, 2018. 12 p.