



Research Article

Received: November 6, 2024

Accepted: November 20, 2024

Published: November 29, 2024

ISSN 2304-6295

Gypsum binder α - and β -modifications from by-product phosphogypsum

Fediuk, Roman Sergeevich^{1,2} Udodov, Sergey Alekseevich³ Buzko, Vladimir Yurievich³ Shiyan, Denis Viktorovich³ Samandasiuk, Gleb Vitalievich³ ¹ Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation; roman44@yandex.ru² Branch of the Central Research Institute of Construction of the Ministry of Construction of the Russian Federation "DalNIIS", Vladivostok, Russian Federation³ Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation; rector@kubstu.ruCorrespondence: *email udodov-tec@mail.ru; contact phone [+79280412010](tel:+79280412010)

Keywords:

Phosphogypsum, gypsum α - and β -modification, autoclave treatment, gypsum crystals, compressive strength, flexural strength, gypsum grade, modified gypsum binder.

Abstract:

The object of research is phosphogypsum obtained in the production of mineral fertilizers at EuroChem - Belorechensk Mineral Fertilizers LLC as a raw material for obtaining construction gypsum. The objective of the study is to obtain construction gypsum - gypsum binder of α - and β -modification with a strength grade of at least G5 in accordance with Russian Standard GOST 125. To achieve this goal, it is necessary to solve the following tasks: to assess the suitability of phosphogypsum as a raw material for obtaining construction gypsum, taking into account the influence of the shelf life in open waste heaps; to establish the main formulation and technological parameters for processing phosphogypsum, allowing to obtain gypsum binder of β -modification of at least G5 grade; to determine the possibility of obtaining gypsum binder of α -modification of at least G5 grade without plasticizers. **Methods.** The work mainly used standard methods for determining the rheological, physical and physicochemical properties of the obtained binders in accordance with the methods of Russian Standard GOST 23789. X-ray fluorescence, X-ray phase and thermal analysis methods were used to determine the physicochemical properties of the raw materials. **Results.** The results of the study showed the invariance of the properties of the obtained binder from the shelf life of phosphogypsum in waste heaps. The suitability of the studied phosphogypsum as a raw material for obtaining gypsum binder of α - and β -modification with a strength grade of at least G5 was proven. In this case, the grade of the α -modification binder reaches the required value without modification with chemical and mineral additives, while the β -modification binder requires such an adjustment to obtain a grade of at least G5.

1 Introduction

Побочным продуктом при производстве фосфорных минеральных удобрений является фосфогипс. При переработке одной тонны исходного сырья образуется, в зависимости от технологии, порядка полутора тонн фосфогипса. Объемы получаемого фосфогипса в мире достигают порядка 150 Мт/г. По данным зарубежных исследователей эта цифра еще больше - около 200 Мт/г [1]. Объемы получения фосфогипса растут как в развитых странах, так и в развивающихся. Так, в России эта цифра составляет около 14 Мт/г, в Тунисе – 10 Мт/г [2] и т.д. Вместе с тем, по данным Организации объединенных наций, перерабатывается не более 4%

Fediuk, R.; Udodov, S.; Buzko, V.; Shiyan, D.; Samandasiuk, G.

Gypsum binder α - and β -modifications from by-product phosphogypsum;2024; Construction of Unique Buildings and Structures; **113** Article No 11320. doi: 10.4123/CUBS.113.20



мирового объема фосфогипса, большая часть его поступает на хранение в отвалы открытого типа, площади которых растут год от года. Таким образом, возникает не только проблема выделения новых территорий под отвалы, но и влияние их на экологию окружающей среды.

Существуют различные пути использования побочного фосфогипса. В химической промышленности фосфогипс может быть переработан в серную кислоту с попутным получением извести, для производства вторичных удобрений и солей, например, сульфата аммония. В сельском хозяйстве фосфогипс может применяться для мелиорации солонцовых почв или кислых почв совместно с известковыми компонентами. В дорожном строительстве его можно использовать в составе оснований автомобильных дорог [3]-[5]. Широкое применение фосфогипс может найти также в производстве строительных материалов и изделий, в этом направлении проводятся масштабные исследования [6]-[9]. В этой части развиваются технологии применения фосфогипса как основного вяжущего с добавлением различных минеральных, химических или растительных компонентов [10]-[14], либо как вспомогательного компонента в смешанных минеральных вяжущих композициях [15]-[21]. Однако большая часть исследований посвящена переработке фосфогипса в полуводный гипс α - или β -модификации [22]-[24] и материалов и изделий из него, например, сухих строительных смесей [25]-[27], готовых эффективных изделий пониженной плотности [28]-[32] и др.

Производство гипсового вяжущего из природного сырья в России составляет примерно 4 Мт/г. При существующих запасах накопленного фосфогипса в 300 Мт и коэффициенте выхода готового продукта 0,8 это количество потенциально покрывает потребность в строительном гипсовом вяжущем более чем на 50 лет вперед. Объектом научного исследования является фосфогипс, получаемый при производстве минеральных удобрений на ООО «ЕвроХим – Белореченские минеральные удобрения» как сырье для получения строительного гипса.

Цель исследования – получение гипсового вяжущего α - и β -модификации с маркой по прочности не ниже Г5 по ГОСТ 125. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Оценка пригодности фосфогипса в качестве сырья для получения строительного гипса;
2. Определение основных рецептурно-технологических параметров, позволяющих получить гипсовое вяжущее β -модификации марки не ниже Г5;
3. Установить возможность получения гипсового вяжущего α -модификации марки не ниже Г5 без пластификаторов.

2 Materials and Methods

В качестве основного сырья применялся побочный фосфогипс ООО «ЕвроХим – Белореченские минеральные удобрения», накопившего в открытых отвалах около 36 Мт сырья. Отбор проб производился в нескольких местах из слоев, располагающихся на различной глубине с целью получить для исследований как свежий побочный продукт (условное обозначение «Проба 1»), так и фосфогипс, который пролежал в отвалах не менее 3-4 лет («Проба 2»). Минералогический состав отобранных проб, приведен в таблице 1.

Таблица 1. Минералогический состав проб фосфогипса
Table 1. Mineralogical composition of phosphogypsum samples

| Оксид | Содержание, % | |
|--------------------------------|------------------|------------------|
| | Проба №1 pH =4-5 | Проба №2 pH =7-9 |
| SO ₃ | 0.5512 | 0.5485 |
| CaO | 0.4230 | 0.4340 |
| SiO ₂ | 0.0124 | 0.0096 |
| P ₂ O ₅ | 0.0079 | 0.0017 |
| Al ₂ O ₃ | 0.0028 | 0.0027 |
| SrO | 0.0023 | 0.0028 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.0002 | 0.0006 |
| CuO | 0.0001 | 0.0001 |
| Y ₂ O ₃ | 0.0001 | 0.0000 |

Для предварительного высушивания сырья, а также для обжига с целью получения гипса β -модификации применялся сушильный шкаф типа SNOL. С учетом того, что сырье в отвалах имеет различную влажность в зависимости от глубины залегания и периодичности осадков, температурную обработку проводили в два этапа: предварительная сушка и окончательный обжиг. Предварительную сушку проводили при температуре $t=55-60^{\circ}\text{C}$ до получения рассыпчатой, не комкующейся массы. Материал содержал при этом остаточную влажность 3-4% по массе, однако сушка при более высокой температуре могла бы спровоцировать преждевременную дегидратацию двуводного сульфата кальция.

После остывания материал просеивался через сито с ячейкой в свету 5 мм для и устранения случайных крупных загрязнений, после чего подвергался первичному помолу в одной из шаровых мельниц (рис. 1). После помола высушенный и предварительно измельченный фосфогипс (навеска 5-7 кг) помещался на поддон и подвергался температурной обработке в течении 15-16 часов при оптимальной, установленной на основании предварительных экспериментов температуре 150°C .



a)



б)

Иллюстрация выполнена авторами

Рис. 1 – Лабораторные шаровые мельницы (объемом: а – 5 л, б - 20 л)

Fig. 1 – Laboratory ball mills (volume: а – 5 l, б - 20 l)

Для осуществления автоклавной обработки под задачи исследования был сконструирован и произведен автоклав высокого давления (рис. 2).

Автоклав состоит из рабочей камеры, оснащен нагревательными тэнами и компрессором для регулирования давления внутри камеры (7, рис 2). Внутри камеры предусмотрена съемная емкость объемом 3 л, в которую помещается фосфогипс для обработки. Одновременно с закрытием крышки автоклава в емкость опускается тихоходный вал с лопастями, перемешивающий обрабатываемый материал и препятствующий его слеживанию в процессе автоклавирования. Автоклав рассчитан на максимальное избыточное давление 1 МПа, которое обеспечивается выносным воздушным компрессором. Давление контролируется по манометру (10) и, при необходимости, сбрасывается через спускной клапан. Температура тэнов внутри рабочей камеры и температура обрабатываемого материала контролируется соответствующими термометрами (11).

Конструкция автоклава позволяет поддерживать необходимый уровень давления и температуры в качестве независимых параметров. Для автоклавной обработки изготавливалась пульпа из следующих компонентов: просеянный фосфогипс, вода, модификатор. В качестве модификатора применяется 5%-й раствор хлорида кальция. Раствор предварительно изготавливался посредством смешивания хлорида кальция с теплой водой при температуре $50-60^{\circ}\text{C}$. Соотношение фосфогипса с водой от 1:1 до 1:2 по массе. Принятая рабочая температура пульпы в процессе обработки составляет 110°C . Требуемое давление сразу обеспечивается компрессором и в дальнейшем, при его повышении от эффекта «самозапаривания» сбрасывается через клапан. Рабочее давление в автоклаве составляло 0,113 МПа. Общая длительность обработки в автоклаве составляет 3,5-4 часа, из которых выдержка при постоянной температуре и давлении составляет 3 часа.

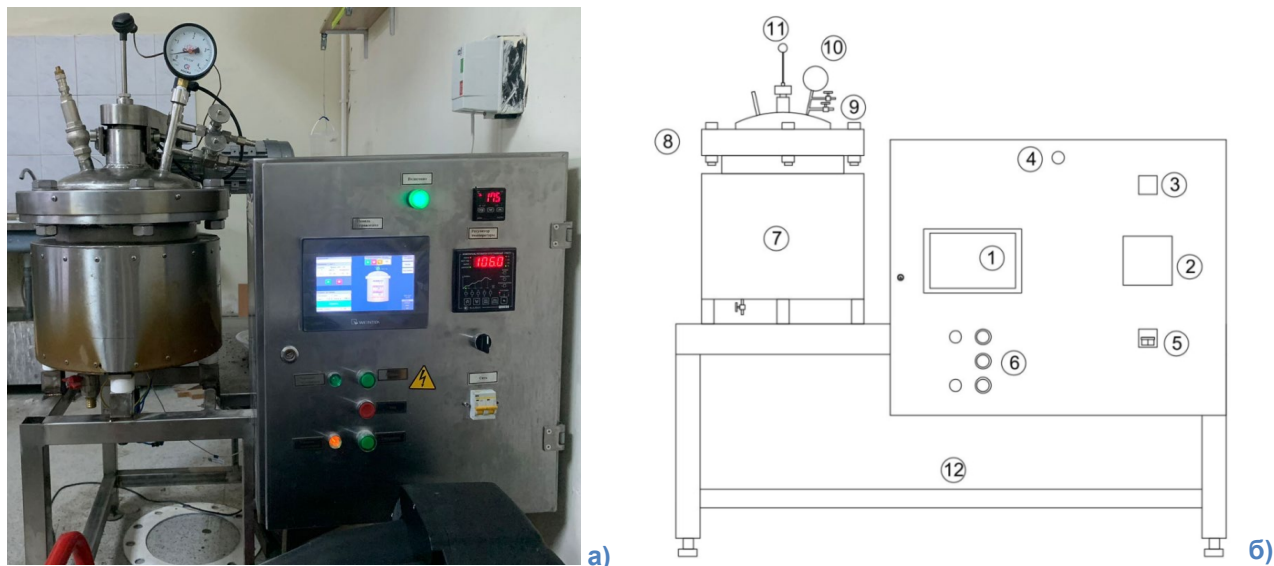


Иллюстрация выполнена авторами

Рис. 2 – Экспериментальный автоклав высокого давления.

а – внешний вид; **б** – схема узлов автоклава: 1- панель управления автоклавом; 2 - блок управления режимом нагрева/охлаждения; 3 - блок управления температуры нагревающих элементов; 4 - индикатор подачи сети; 5 - кнопка включения сети; 6 - кнопки управления поднятия/отпускания крышки автоклава; 7 – рабочая камера; 8 - крышка автоклава; 9 - кран регулирования давления в автоклаве; 10 – манометр; 11 - датчик температуры материала; 12 - силовая рама.

Fig. 2 – Experimental high-pressure autoclave.

a – appearance; **b** – circuit of autoclave units: 1- autoclave control panel; 2 - heating/cooling mode control unit; 3 - heating element temperature control unit; 4 - mains supply indicator; 5 - mains power button; 6 - control buttons for lifting/releasing the autoclave lid; 7 – working chamber; 8 - autoclave lid; 9 - pressure control valve in an autoclave; 10 – pressure gauge; 11 - material temperature sensor; 12 - power frame.

Реологические, гранулометрические, физико-механические показатели получаемых вяжущих веществ производились в соответствии с методикой ГОСТ 23789. Для определения физико-химических свойств применялся рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый и термический методы анализа. Условия проведения съемки рентгенофлуоресцентного анализа - прибор Shimadzu EDX-800HS (Япония), материал анода рентгеновской трубки - родий, время экспозиции - 500 с, диаметр облучаемой зоны - 10 мм, атмосфера – вакуум. Условия проведения съемки рентгенофазового анализа - прибор дифрактометр рентгеновский «Shimadzu XRD-7000 (Япония), Cu K α -1,54 Å, 40кВ, 30mA, диапазон углов 5-70 град., скорость съемки 1 град/мин. Дифференциально-термический анализа осуществлялся с использованием прибора STA-409 PC Luxx фирмы Netzsch, диапазон температур 30–1000°C. Испытания проводились в атмосфере воздуха в платиновых тиглях при скорости нагрева 10°C/мин.

3 Results and Discussion

Фосфогипс, хранящийся в открытых отвалах, подвергается систематическому воздействию солнца, ветра, атмосферных осадков. Часть материала, недавно переведенного в отвалы, можно считать свежим, другая часть имеет срок хранения до нескольких десятков лет. При этом, по мере наполнения отвалов, более старый фосфогипс оказывается под все более увеличивающимся слоем свежего. Очевидно, что фосфогипс в разных слоях испытывает воздействие окружающей среды с разной интенсивностью, что может привести к различию его физико-химических свойств, и, следовательно, к необходимости оперативно учитывать данный фактор в технологическом процессе производства вяжущего. В связи с этим, первой важной задачей является установить различия в свойствах свежего и лежалого фосфогипса.

Из таблицы 1 следует, что суммарное содержание оксидов CaO и SO₃ в обеих пробах практически одинаково и составляет 97,42-98,25%, что положительно характеризует фосфогипс в качестве сырья для получения гипсового вяжущего. Известно, что в природном гипсовом камне содержание примесей может достигать 35%. Разница по содержанию оксида кремния SiO₂ составляет 23%, что, по-видимому, обусловлено колебаниями оксидного состава ископаемых, применяемых для получения удобрений. Учитывая, что содержание SiO₂, в целом, не превышает 1,24%, выявленные колебания его содержания в фосфогипсе не окажут значимого влияния на свойства гипсового вяжущего. Более существенна разница в содержании оксида фосфора P₂O₅: в Пробе №2 его содержание в 4 раза меньше. Это может объясняться вымывающим действием осадков при хранении. Предположительно, этим же объясняется и более кислая среда свежего фосфогипса (pH =4-5) по сравнению с лежалым (pH =7-9).

Рентгенофазовый (рис. 3) и дифференциально-термический (рис. 4) анализы также не показали отсутствие существенной разницы в свойствах Пробы №1 и Пробы №2.

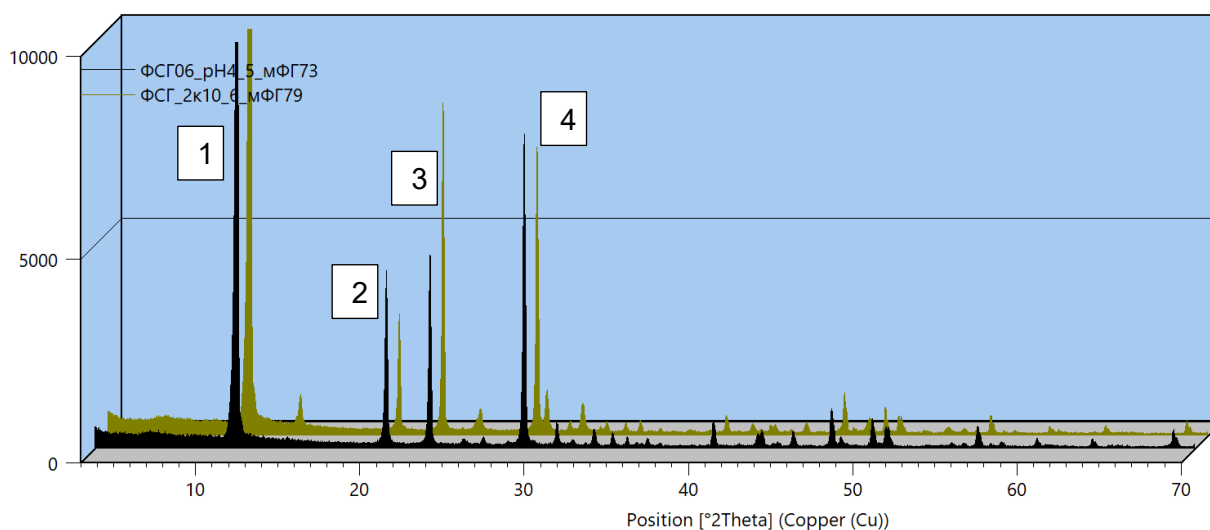


Иллюстрация выполнена авторами

Рис. 3 – Сравнение дифрактограмм образцов: Проба №1 (обозначен как «ФСГ06» на графике) и Проба №2 (обозначен как «ФСГ_2к» на графике). Цирями обозначены межплоскостные расстояния: 1- 7,59А; 2- 4,28А; 3- 3,79А; 4- 3,06А

Fig. 3 – Comparison of diffractograms of samples: Sample No. 1 (marked as "FSH06" on the graph) and Sample No. 2 (marked as "FSH_2c" on the graph). The numbers indicate the interplanar distances: 1- 7.59 Å; 2- 4.28 Å; 3- 3.79 Å; 4- 3.06 Å

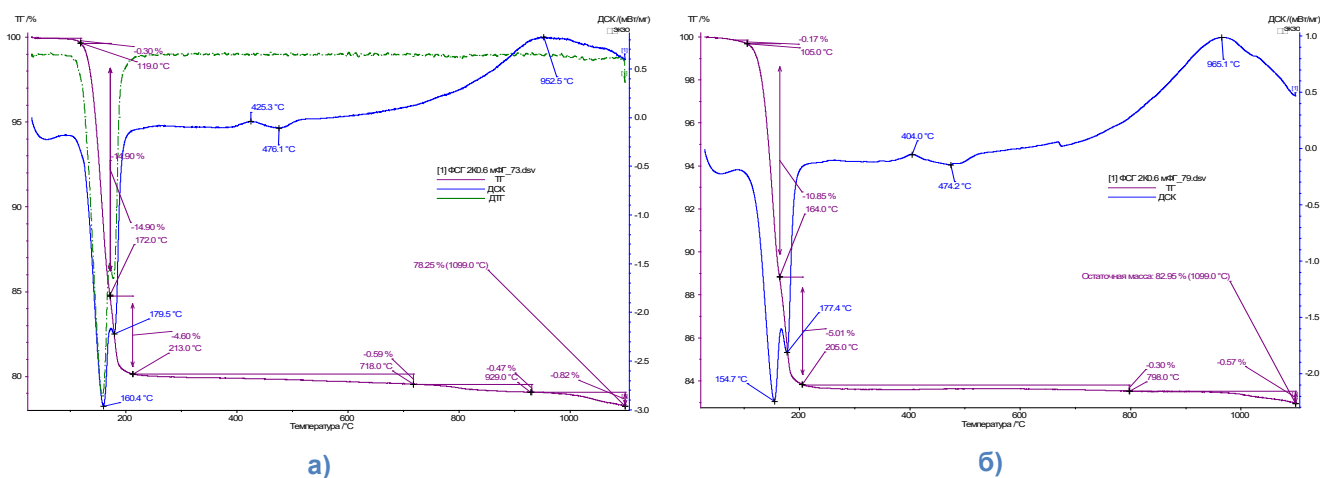


Иллюстрация выполнена авторами

**Рис. 4 – Термограммы образцов: а – Проба №1; б – Проба №2.
Fig. 4 – Thermograms of samples: а – Sample No. 1; б – Sample No. 2.**



В контексте практического применения изделий из фосфогипса эксперты зачастую обращают внимание на возможную проблему безопасности, связанную с активностью радионуклидов. Определение эффективной удельной активности радионуклидов Аэфф проводилось в соответствии с ГОСТ 30108. Основные результаты исследований фосфогипса ООО «ЕвроХим - Белореченские минудобрения» по показателю эффективной удельной активности радионуклидов приведены в таблице 2.

Полученные данные согласуются с имеющимися в технической литературе сведениями и свидетельствуют о безопасности применения фосфогипса в строительстве с точки зрения уровня активности естественных радионуклидов. В исследуемых образцах показатель Аэфф в 4-10 раз ниже допустимого.

Табл. 2 - Результаты исследований фосфогипса ООО «ЕвроХим - Белореченские минудобрения» по показателю эффективной удельной активности радионуклидов
Table 2 - Results of research on phosphogypsum of EuroChem - Belorechenskiye Mineral Fertilizers LLC in terms of effective specific activity of radionuclides

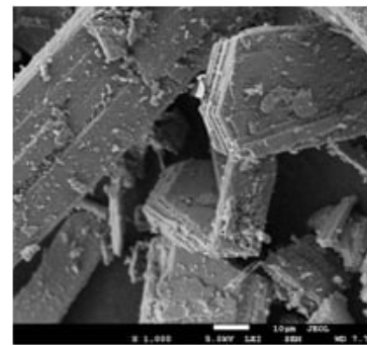
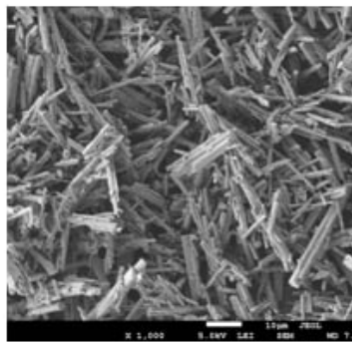
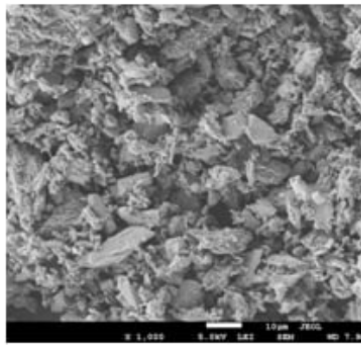
| Тип фосфогипса | Наименование показателей в пробе | Допустимые уровни по НД (Бк/кг) | Фактический уровень (Бк/кг) |
|----------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Проба №1 | Калий-40 | - | Менее 40 |
| | Торий-232 | - | 20,59 |
| | Радий-226 (U-238) | - | 65,70 |
| | УЭА ЕРН | 370 | 92,5 |
| Проба №2 | Калий-40 | - | Менее 40 |
| | Торий-232 | - | Менее 8 |
| | Радий-226 (U-238) | - | 24,46 |
| | УЭА ЕРН | 370 | 34,1 |

В соответствии с приведенными ранее методиками были получены гипсовые вяжущие α - и β -модификации. Снимки ЭМС частиц полученных вяжущих, а также исходного фосфогипса приведены на рис. 5.

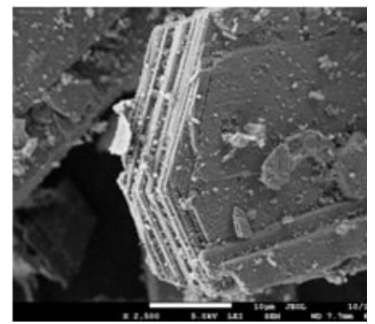
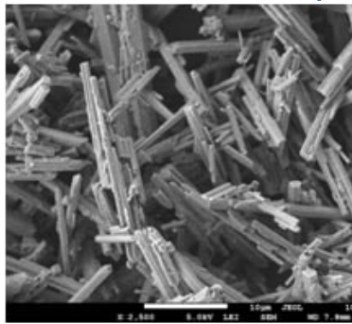
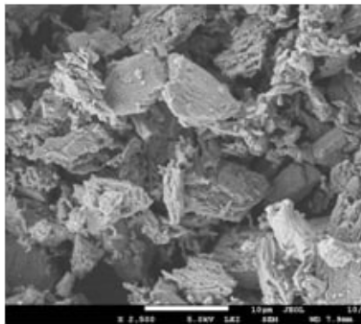
Сравнение зерен β - и α -модификации полученных вяжущих подтверждает существенную разницу в их качестве и строении. Гипс β -модификации имеет сравнительно крупные, но при этом рыхлые, с развитой поверхностью кристаллы. Такая поверхность обуславливает повышенную водопотребность гипса и, как следствие, низкие прочностные показатели: нормальная густота составила НГ=100-106%, прочность при сжатии в марочном возрасте 1-1,1 МПа. В противоположность этому кристаллы α -модификации имеет четкое призматическое строение с гладкими гранями. Благодаря выраженной кристаллической структуре гипс α -модификации до введения добавок-пластификаторов имеет значение НГ=65%.

Вместе с тем, размеры кристаллов гипса α -модификации составляют, в среднем, 10-20 мкм по длине, 1-2 мкм по толщине, и следует отметить, что в сравнении с высокопрочным гипсовым вяжущем из природного гипса значение НГ=65% также достаточно велико. Как правило, у автоклавных гипсов из природного сырья НГ=35-45%. Тем не менее, марка по прочности гипса α -модификации составила Г5, т.е. необходимый минимум, обусловленный сложившимися потребностями и традициями рынка гипсовых вяжущих веществ, достигнут.

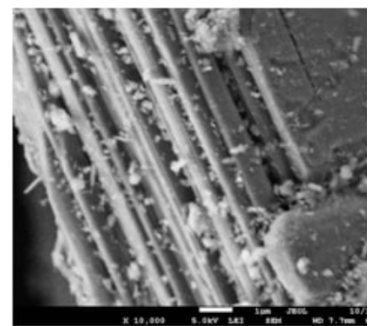
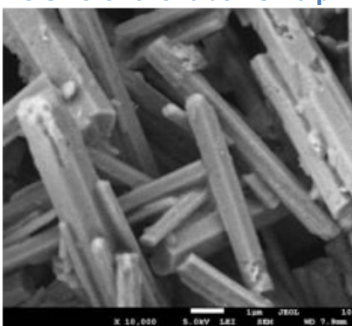
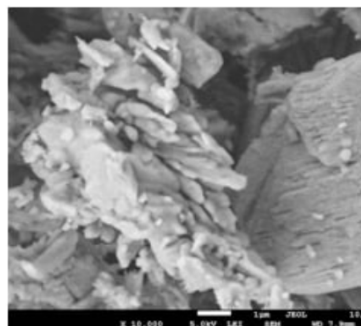
В целях повышения прочности в составы полученных вяжущих вводились модифицирующие добавки, вид и диапазон варьирования которых были установлены предварительными экспериментами. В качестве регулятора сроков схватывания вводилась винная кислота (ВК) совместно с гидратной известью в дозировках 0,05 и 0,1% от массы гипса соответственно; в качестве регулятора водопотребности вяжущего вводилась добавка суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов (ПКЭ) в дозировке 0,25 и 0,3% от массы гипса. Все добавки вводились в форме сухих порошков белого цвета. Прочностные характеристики полученных составов приведены в табл 3.



Размер метки - 10 мкм
The size of the label is 10 μm



Размер метки - 10 мкм
The size of the label is 10 μm



Размер метки - 1 мкм
The size of the label is 1 μm

Иллюстрация выполнена авторами

Рис. 5 – Микрофотографии кристаллов: справа – исходный фосфогипс, в центре - α -модификация гипса, слева - β -модификация гипса

Fig. 5 – Micrographs of crystals: on the right – the initial phosphogypsum, in the center - the α -modification of gypsum, on the left - the β -modification of gypsum

Табл. 3 – Прочностные характеристики модифицированных гипсовых вяжущих α - и β -модификации
Table 3 – Strength characteristics of modified gypsum binders α - and β -modifications

| Показатель | Гипс α -модификации | | | Гипс β -модификации | | |
|-------------------------|----------------------------|----------|----------|---------------------------|----------|----------|
| | Состав 1 (контрольный) | Состав 2 | Состав 3 | Состав 1 (контрольный) | Состав 2 | Состав 3 |
| В/Г | 0,65 | 0,5 | 0,4 | 1,1 | 0,7 | 0,65 |
| ПКЭ, % | - | 0,25 | 0,3 | - | 0,25 | 0,3 |
| ВК, % | - | 0,05 | 0,05 | - | 0,05 | 0,05 |
| Ca(OH) ₂ , % | - | 0,1 | 0,1 | - | 0,1 | 0,1 |
| D расплыва, мм | 178 | 182 | 181 | 182 | 179 | 178 |
| R _{сж} , МПа | 5,64 | 10,23 | 13,45 | 1,06 | 4,82 | 6,44 |
| R _{изг} , МПа | 2,68 | 4,52 | 5,54 | 0,71 | 2,04 | 2,87 |
| Марка | Г5 | Г10 | Г13 | менее Г2 | Г4 | Г5 |



4 Conclusions

На основании полученных результатов исследования можно сделать следующие выводы:

1. Фосфогипс, являющийся побочным продуктом производства минеральных удобрений на ООО «ЕвроХим – БМУ», пригоден для получения гипсовых вяжущих, в том числе модифицированных, марки Г5 и выше.
2. Срок хранения фосфогипса в открытых отвалах оказывает несущественное влияние на физико-механические свойства как самого фосфогипса, так и получаемых из него гипсовых вяжущих.
3. Активность радионуклидов в исходном сырье, определенная в соответствии с методикой ГОСТ 30108, в 4-10 раз ниже допустимого значения, что свидетельствует о безопасности применения фосфогипса и материалов из него в жилищном строительстве.
4. Гипсовое вяжущее β -модификации, получаемое температурной обработкой при атмосферном давлении имеет марку по прочности ниже Г2, однако может быть повышена до марки Г5 за счет применения комплекса химических и минеральных модификаторов.
5. Гипсовое вяжущее α -модификации, получаемое в условиях повышенной температуры и давлении имеет марку по прочности Г5. Использование комплекса химических и минеральных модификаторов позволяет повысить марку вяжущего до Г13.
6. Расчетная себестоимость модифицированных гипсовых вяжущих ниже себестоимости равнопрочных аналогов из природного гипса на 30-50%.

5 Funding

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «ЕвроХим-БМУ» (г. Белореченск) в рамках научно-инновационного проекта № МФИ-П-7/22 «Разработка технологии получения гипсового вяжущего из побочных продуктов производственного цикла предприятия (фосфогипса)».

6 Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interest. The authors made equivalent contributions to the publication.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

References

1. Saadaoui E., Ghazel N., Romdhane Ch., Massoudi N (2017) Phosphogypsum: potential uses and problems – a review. *International Journal of Environmental Studies*. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00207233.2017.1330582>
2. Krichen M, Jraba A, Ksibi H, Elaloui E. (2024) Compressive performance of non-fired phosphogypsum bricks for reducing environmental pollution. *Emergent Materials*. <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00889-6>
3. Yin P., Pan B., Li Z. Multi-scale investigation of the adhesion properties of phosphogypsum whisker composite modified asphalt (2024), *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 420. – P. 135608. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2024.135608.
4. Применение фосфогипса в дорожном строительстве / Я. Н. Ковалев, В. Н. Яглов, Т. А. Чистова, В. В. Гиринский // *Наука и техника*. – 2021. – Т. 20, № 6. – С. 493-498. – DOI 10.21122/2227-1031-2021-20-6-493-498.
5. Довыденко, А. В. Использование фосфогипса в сфере дорожного строительства: потенциал и проблемы / А. В. Довыденко, А. А. Лунев // *Вестник МГСУ*. – 2023. – Т. 18, № 2. – С. 254-269. – DOI 10.22227/1997-0935.2023.2.254-269.



6. Alfimova N.I., Pirieva S.Yu., Titenko A.A. Utilization of gypsum-bearing wastes in materials of the construction industry and other areas, (2021), *Construction Materials and Products*. DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-1-5-17.

7. Zhou X., Zhao Y., Zhu H., Zhou Q. Performance activation and strength evolution mechanism of carbide slag on anhydrous phosphogypsum backfill material (2024), *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 419. – P. 135503. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2024.135503.

8. Lin Sh., Huang G., F. Ma Yu. Investigation of phosphogypsum-based cementitious materials: The effect of lime modification (2024), *Developments in the Built Environment*. – 2024. – Vol. 18. – P. 100477. – DOI 10.1016/j.dibe.2024.100477.

9. Zhang Yi., Tao Zh., Zhang Zh. Effects of particle shaping on the performance of phosphorus building gypsum (2023), *Case Studies in Construction Materials*. – 2023. – Vol. 19. – P. e02520. – DOI 10.1016/j.cscm.2023.e02520.

10. Бахтин А.С., Любомирский Н.В., Федоркин С.И., Бахтина Т.А., Биленко Г.Р., Влияние принудительной карбонизации на свойства гипсоизвестковых систем на основе вторичного сырья, (2021), *Строительные материалы и изделия*. DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-6-69-81.

11. Qi H., Tang D., Ma B. Influence of H_3PO_4 and $H_2PO_4^-$ on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes (2023), *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 394. – P. 132062. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2023.132062.

12. Villalón Fornés I., Vaičiukynienė D., Tamošaitis G. The improvement of the thermal and acoustic insulation properties of phosphogypsum specimens by adding waste wood fibre (2022), *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 331. – P. 127341. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2022.127341.

13. Wu N., Huang B., Xie J. Optimizing gypsum particleboard properties: An orthogonal analysis of pennisetum giganteum and phosphogypsum composites (2024), *Case Studies in Construction Materials*. – 2024. – Vol. 20. – P. e03118. – DOI 10.1016/j.cscm.2024.e03118.

14. Cui Zh., Jiao Zh., Tong W., Li P. (2024) Axial compressive properties of round bamboo-fiber reinforced phosphogypsum composite short columns. *Scientific Reports*. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-75061-5>

15. Yi. Wu, F. Xu, X. Wu Retardation mechanism of phosphogypsum in phosphogypsum-based excess-sulfate cement, (2024), *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 428. – P. 136293. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2024.136293.

16. X. Yao, Sh. Wu, Ch. Ren, W. Wang Preparing sulfoaluminate cement using phosphogypsum as the only calcium oxide source: Effects of fluoride impurities, (2024), *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 416. – P. 135296. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2024.135296.

17. Potgieter J. H., Potgieter S. S., Mccrindle R. I., Strydom C. A. An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South African phosphogypsum to render it suitable as a set retarder for cement (2003), *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Vol. 33, No. 8. – P. 1223-1227. – DOI 10.1016/S0008-8846(03)00036-X.

18. Ouyang G., Sun T., Guo Yu. Study on the composite compatibility and interfacial properties of excess sulfate phosphogypsum cementing system to OPC and CS⁻A (2024), *Composite Structures*. – 2024. – Vol. 345. – P. 118389. – DOI 10.1016/j.compstruct.2024.118389.

19. Huang Y., Wang S., Qian J. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P_2O_5 and F on the clinker formation and cement performances (2019), *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 203. – P. 432-442. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.112.

20. Yang J., Zeng J., He X. Sustainable clinker-free solid waste binder produced from wet-ground granulated blast-furnace slag, phosphogypsum and carbide slag (2022), *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 330. – P. 127218. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2022.127218.

21. Pratap B., Mondal S., Rao Pratap B. H., B. Prediction of compressive strength of bauxite residue-based geopolymer mortar as pavement composite materials: an integrated ANN and RSM approach (2024), *Asian Journal of Civil Engineering*. – 2024. – Vol. 25, No. 1. – P. 597-607. – DOI 10.1007/s42107-023-00797-w.

22. Liao G., Mei Ju., Xie J. Effect of modified amino acids on hydration behavior of β -hemihydrate phosphogypsum (2024), *Developments in the Built Environment*. – 2024. – Vol. 19. – P. 100491. – DOI 10.1016/j.dibe.2024.100491.

23. Chen X., Liu Yu., Wu Q. Study on physical and chemical characteristics of β -hemihydrate phosphogypsum (2022), *Case Studies in Construction Materials*. – 2022. – Vol. 17. – P. e01461. – DOI 10.1016/j.cscm.2022.e01461.

Fediuk, R.; Udodov, S.; Buzko, V.; Shiyani, D.; Samandasiuk, G.

Gypsum binder α - and β -modifications from by-product phosphogypsum;

2024; *Construction of Unique Buildings and Structures*; **113** Article No 11320. doi: 10.4123/CUBS.113.20



24. Liu D., Wang Q., Xu G. Effect of modifiers on crystalizing habit and mechanical strength of α -hemihydrate gypsum prepared from PG by an autoclaved method (2023), *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 366. – P. 130114. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2022.130114.
25. Wang Q., Jia R., A novel gypsum-based self-leveling mortar produced by phosphorus building gypsum (2019) // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 226. – P. 11-20. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289.
26. Xu J., Xu F., Jiang Yu. Mechanical properties and soluble phosphorus solidification mechanism of a novel high amount phosphogypsum-based mortar (2023), *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 394. – P. 132176. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2023.132176.
27. Shen X., Ding H., Chen Zh. Effects of Sodium Gluconate on the Fluidity and Setting Time of Phosphorus Gypsum-Based Self-Leveling (2024), *Buildings*. – 2024. – Vol. 14, No. 1. – P. 89. – DOI 10.3390/buildings14010089.
28. Yu J., Wang H., Wu F., Yu H., Guo J. Effects of Water-Reducing Agents on the Mechanical Properties of Foamed Phosphogypsum (2024) *Appl. Sci.* <https://doi.org/10.3390/app14188147>
29. Zheng T., Miao X., Kong D. Proportion and Performance Optimization of Lightweight Foamed Phosphogypsum Material Based on an Orthogonal Experiment (2022), *Buildings*. – 2022. – Vol. 12, No. 2. – DOI 10.3390/buildings12020207.
30. Zhang L., Mo K. H., Yap S. P. Mechanical strength, water resistance and drying shrinkage of lightweight hemihydrate phosphogypsum-cement composite with ground granulated blast furnace slag and recycled waste glass (2022), *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 345. – P. 128232. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2022.128232.
31. Jin Z., Cui Ch., Wan Z. Preparation of eco-friendly functional lightweight gypsum: Effect of three different lightweight aggregates (2023), *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 400. – P. 132875. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2023.132875.
32. Wang Ch. Q., Cheng L. X., Wang Ze. Yu. Preparation and properties of high blending phosphogypsum-desulfurization ash-waste soil based functional prefabricated autoclaved aerated concrete slabs (2024), *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 423. – P. 135879. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2024.135879.