

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ/TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.169.56> EDN: HGORYK

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Научная статья

Гайдукова Ю.А.¹, Егорова М.А.², Монастырский Д.И.³, Меденников О.А.⁴, Шабельская Н.П.^{5,*}⁵ORCID : 0000-0001-8266-2128;^{1, 2, 3, 4, 5} Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (nina_shabelskaya[at]mail.ru)

Предложена: 01.04.2026; Принята: 26.06.2026; Опубликовано: 17.07.2026

Аннотация

Работа посвящена поиску возможности переработки отхода химической промышленности — фосфогипса с применением сельскохозяйственного отхода — лузги подсолнечника. Предложено проводить термообработку фосфогипса в присутствии указанного восстановителя в соотношении (1,7–3,4) : 1, что приводит, согласно экспериментальным данным, к формированию оксида кальция. Полученные материалы охарактеризованы с применением метода рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. Высказано предположение, что формирование оксида кальция в присутствии избытка восстановителя протекает через стадию образования карбоната кальция с его последующим разрушением. Результаты исследования открывают широкие перспективы использования многотоннажного отхода химической промышленности — фосфогипса — для получения материалов с высоким содержанием оксида кальция.

Ключевые слова: переработка отхода промышленности, фосфогипс, оксид кальция, переработка лузги подсолнечника.

STUDY OF THE POSSIBILITY OF PROCESSING PHOSPHOGYPSUM TO PRODUCE CALCIUM OXIDE

Research article

Gaidukova Y.A.¹, Egorova M.A.², Monastyrsky D.I.³, Medennikov O.A.⁴, Shabelskaya N.P.^{5,*}⁵ORCID : 0000-0001-8266-2128;^{1, 2, 3, 4, 5} Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

* Corresponding author (nina_shabelskaya[at]mail.ru)

Suggested: 01.04.2026; Accepted: 26.06.2026; Published: 17.07.2026

Abstract

The work is devoted to the search for the possibility of processing chemical industry waste, phosphogypsum, using agricultural waste, sunflower husk. It is proposed to carry out heat treatment of phosphogypsum in the presence of the specified reducing agent in a ratio of (1,7–3,4) :1, which leads, according to experimental data, to the formation of calcium oxide. The obtained materials are characterized using the method of X-ray phase and differential thermal analysis. It is suggested that the formation of calcium oxide in the presence of an excess reducing agent proceeds through the stage of formation of calcium carbonate with its subsequent destruction. The results of the study open up broad prospects for the use of high-tonnage waste from the chemical industry, phosphogypsum, to produce materials with a high content of calcium oxide.

Keywords: industrial waste processing, phosphogypsum, calcium oxide, sunflower husk processing.

Введение

Фосфогипс — это крупный промышленный побочный продукт, образующийся при производстве фосфорной кислоты во влажном процессе, с годовым мировым производством более 300 миллионов тонн [1], [2]. Его обширное накопление несёт значительные экологические риски, включая выщелачивание тяжёлых металлов, радиологические проблемы и занятие земель, что подчёркивает острую необходимость устойчивого управления и использования [3]. Большие объёмы фосфогипса накапливаются по всему миру, в частности в США (Флорида, >30 млн тонн в год), Испании (~2,5 млн тонн в год), Тунисе (~10 млн тонн в год), Бразилии (5,4 млн тонн/год), Марокко (15 млн т/год), Украине (10 млн тонн/год), Китае (70 млн тонн/год), Иордании (~3 млн т/год), Турции (3 млн т/год), Сирии (0,35 млн тонн/год) и Хорватии (8,5 млн тонн/год, увеличение за счёт производства удобрений) [4].

Фосфогипс используется как замена натурального гипса в производстве гипсокартона, настенных панелей и цемента. Например, он был включён в состав строительных материалов [5], использовался как синтетический гипс для строительных применений и использовался как сырьё в растворах для покрытия [6] и различных цементных системах [7]. Наличие различных сосуществующих примесей в фосфогипсе, таких как фтор и фосфор, значительно ограничивает его масштабное и высокоценное использование. Поэтому перед повторным использованием требуется предварительная обработка [8].

Исследования показали, что термическая обработка фосфогипса может эффективно улучшать её свойства для повторного использования [9]. Например, было установлено [9], что обработка фосфогипса при 800 °С демонстрирует наиболее благоприятную эффективность, характеризующуюся быстрой застывшей, повышенной прочностью на

сжатие, плотной микроструктурой и сниженной степенью гидратации. Эти улучшения в первую очередь связаны с образованием Na_2SO_5 и увеличением доступности нуклеационных участков. Высокотемпературная флюидизированная кальцинация существенно влияет на фазовое преобразование и удаление примесей в фосфогипсе. При температуре от 700 до 800 °С примеси постепенно удаляются. При 725 °С происходит полное превращение в II-ангидрит, а также значительное удаление фосфатных и фторидных примесей. Кальцинация при 750 °С обеспечивает наибольшую белизну и уменьшает кристаллические дефекты, тогда как 775 °С обеспечивает минимальную гидратационную активность. При 800 °С кристаллический P_2O_5 полностью разлагается [10].

На рисунке 1 приведен примерный состав фосфогипса на основании данных литературных источников.

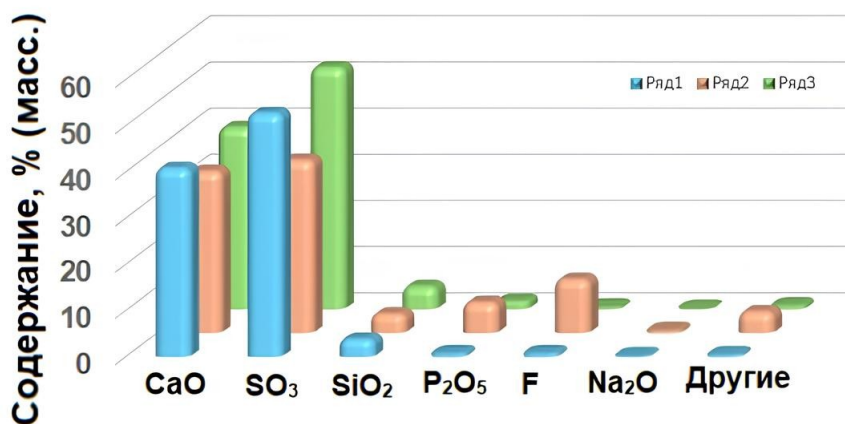


Рисунок 1 - Состав фосфогипса из различных месторождений

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.169.56.1>

Примечание: источник: ряд 1 – [11], ряд 2 – [12], ряд 3 – [13]

Ранее было получено [14], что процесс термической деструкции сульфата кальция (основного вещества фосфогипса) на составляющие его оксиды начинается при температуре около 1250 °С, достигает максимума при температуре 1380 °С.

В этой связи основной целью работы был экспериментальный поиск параметров ресурсосберегающего процесса переработки фосфогипса в оксид кальция.

Методы и принципы исследования

Исходными веществами служили не токсичные отходы химической промышленности (фосфогипс, класс опасности – V) и сельского хозяйства (лузга подсолнечника). В экспериментах использовали соотношения фосфогипс : лузга подсолнечника, равные 1,7 : 1; 2,5 : 1; 3,4 : 1. Меньшее содержание восстановителя приводило к формированию нежелательного в данных условиях сульфида кальция; большее количество восстановителя существенно не изменяло путь протекания процесса и в этой связи было экономически нецелесообразно.

Компоненты отвешивали, гомогенизировали в механическом смесителе, обжигали при температурах от 800 до 1200 °С (для поиска оптимальных условий процесса). Продолжительность обжига во всех экспериментах составляла 60 мин.

Основные результаты

Полученные материалы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Исходный фосфогипс (рис. 2) характеризуется набором пиков (наиболее интенсивные — на значениях угла 11,65; 20,75 29,15), принадлежащих $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF Number 010-70-7008), сингония моноклинная.

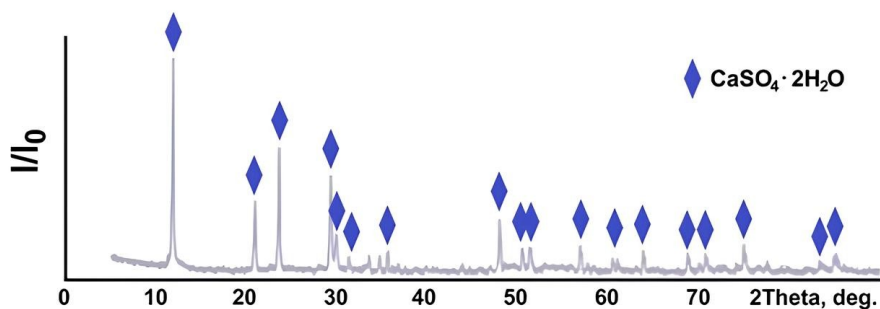


Рисунок 2 - Рентгенограмма образца исходного фосфогипса
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.169.56.2>

Согласно результатам элементного анализа (рис. 3), основными элементами являются кислород (55,5 вес. %), кальций (21,4 вес. %), сера (14,1 вес. %), углерод (6,1 вес. %), а также примеси фтора, кремния и фосфора.

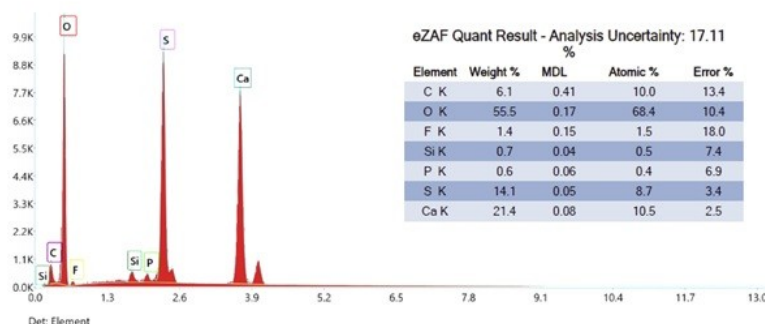
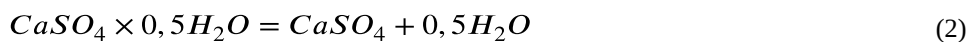
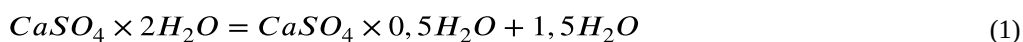


Рисунок 3 - Элементный анализ фосфогипса
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.169.56.3>

Содержание примесных фаз мало, они не определяются с помощью метода рентгенофазового анализа.

В случае, когда фосфогипс был термообработан при температуре 800 °С и выше (без введения в систему восстановителя), наблюдается отрыв кристаллизационной воды по реакциям (1), (2).



В результате формируется так называемый жженный гипс (рис. 4), наиболее интенсивные линии на значениях 25,46; 31,36; 40,82), характерны для CaSO_4 (PDF Number 010-74-2421), сингония орторомбическая.

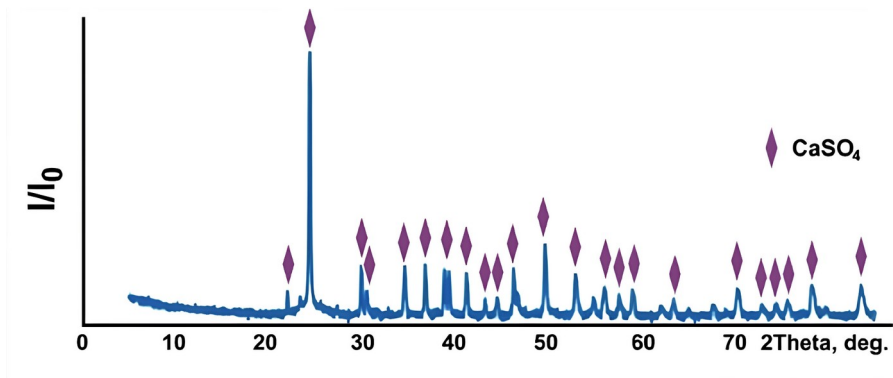


Рисунок 4 - Рентгенограмма образца фосфогипса, термообработанного при температуре 800 °С без восстановителя
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.169.56.4>

Для уточнения полученных данных был проведен дифференциально-термический анализ образцов (рис. 5). Анализ результатов позволяет зафиксировать двойной пик эндотермического эффекта при температуре около 150–160 °С; при этом образец теряет в массе около 20%. Эти данные хорошо коррелируют с предположением об отрыве двух молекул воды, обсужденное выше.

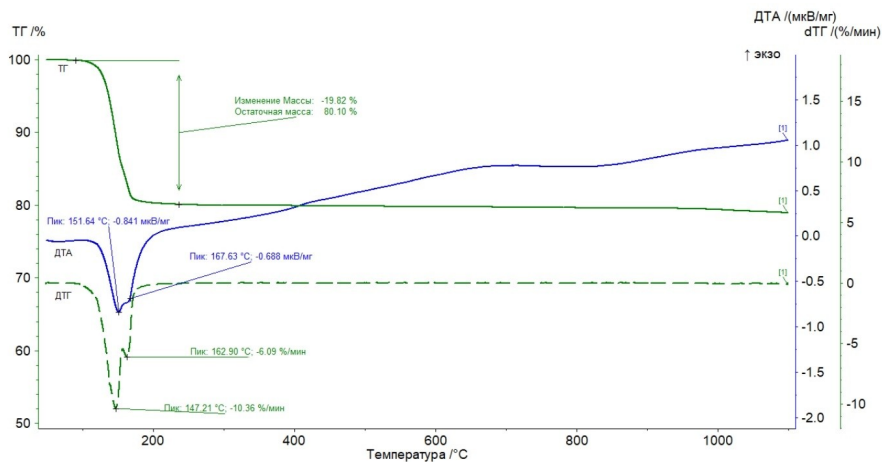


Рисунок 5 - Термогравиметрический анализ фосфогипса в отсутствии восстановителя

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.169.56.5>

Следует отметить, что данные ДТА не фиксируют дальнейшее изменение массы во всем оставшемся интервале температур, что может свидетельствовать об отсутствии реакции (3):



Обсуждение

При проведении экспериментальных исследований по восстановительной термообработке фосфогипса было установлено, что, в зависимости от температурных условий процесса и количества введенного восстановителя, возможно преимущественное образование в системе либо сульфида, либо оксида кальция.

Проведение процесса восстановления при относительно низкой температуре (900 °С) в присутствии меньшего количества восстановителя (соотношение фосфогипс : восстановитель 14,3 : 1) приводит к протеканию преимущественно процесса формирования сульфида кальция и материала CaS/CaSO₄ по реакциям (4-6):



Увеличение количества восстановителя (наилучший результат получен при соотношении фосфогипс : лужа подсолнечника 2,3 : 1) и повышение температуры реакции до 1100 °С изменяет механизм протекания процесса. Следует предположить формирование карбоната кальция по реакции (7):



На рисунке 6 приведены рефлексы рентгенограммы, по которым рассчитаны параметры решетки этого соединения.

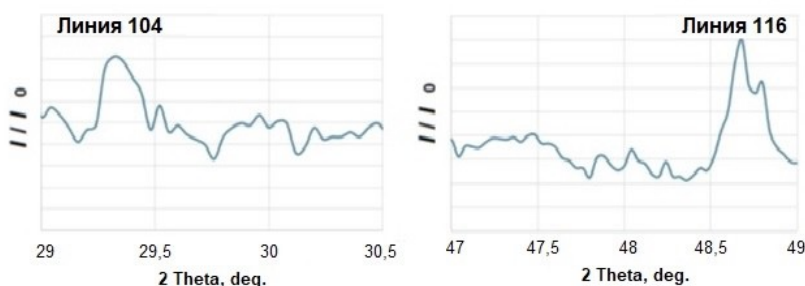


Рисунок 6 - Фрагменты рентгенограммы с пиками фазы CaCO_3
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.169.56.6>

Расчетные параметры решетки фазы CaCO_3 в ромбоэдрической модификации (расчет проводили по линиям 140, 116; линии выбирали таким образом, чтобы избежать наложения рефлексов разных фаз) составляют $a = 0,4330$ нм, $c = 1,4068$ нм, что отличается от табличных значений (PDF Number: 000-08-0464, $a = 0,4984$ нм, $c = 1,7121$ нм); это свидетельствует о высокой степени дефектности фазы. Разложение этого дефектного, высоко реакционноспособного карбоната кальция по приведенной ниже реакции (8) сопровождается образованием оксида кальция:



Параллельно возможны процессы взаимодействия сульфида кальция, сформировавшегося в системе, с сульфатом или карбонатом кальция по реакциям (9, 10):



протекание последней реакции становится возможным при температуре около 1100 °С.

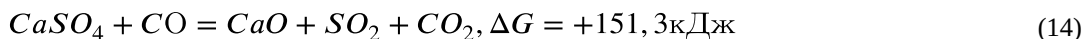
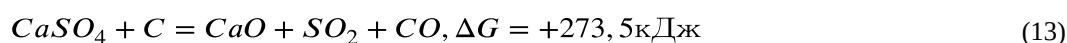
Параллельно, на поверхности образцов при контакте с кислородом воздуха может формироваться оксид кальция по реакции (11)



Совокупность описанных реакций приводит к снижению и даже к полному отсутствию в полученных материалах фазы CaS.

В промышленности оксид кальция получают по реакции (8) разложением кальцита, она начинается при температуре около 625 °С.

Термодинамическая оценка показывает возможность протекания еще ряда реакций перевода сульфата кальция в оксид (реакции 9, 12-14), среди которых только (12) имеет высокое положительное значение величины энергии Гиббса, остальные способны протекать при комнатной температуре (реакция 9) или при нагревании до 700 °С (реакции 13, 14):



Часть процессов идет через образование карбоната кальция (реакции 7, 12) или сульфида кальция (реакции 4-6). Образование наиболее вероятного восстанавливающего агента – оксида углерода (II) — возможно в ходе реакций 15–17:



Как было отмечено выше, прямое разложение сульфата кальция на оксиды реализуется при достаточно высоких температурах. Проведенное исследование позволяет синтезировать оксид кальция в экономичных условиях, при снижении температуры термообработки на 150-250 °С.

Полученный материал содержит оксид кальция в количестве 65–80% (масс.), что соответствует значениям ГОСТ 9179-2018 Известь строительная. Технические условия.

Предложенные основы технологии термообработки фосфогипса открывают широкие перспективы использования многотоннажного отхода химической промышленности для получения материалов с высоким содержанием оксида кальция.

Заключение

На основании изучения возможности получения из фосфогипса материалов, содержащих оксид кальция, можно заключить следующее.

1. Показана возможность варьирования продуктов процесса восстановления фосфогипса в зависимости от условий проведения реакции с получением либо сульфида, либо оксида кальция.
2. Проведение термической обработки фосфогипса в присутствии отхода сельского хозяйства (лузги подсолнечника) в соотношении фосфогипс : восстановитель (1,7–3,4) : 1 сопровождается формированием оксида кальция.
3. Предложена совокупность реакций, описывающих процесс образования оксида кальция из фосфогипса в присутствии восстанавливающего агента.
4. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования многотоннажного отхода химической промышленности — фосфогипса — для получения материалов с высоким содержанием оксида кальция.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект FENN-2024-0006 «Разработка технологии неорганических ультрафиолетовых красителей».

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику центра коллективного пользования Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова к.т.н. А.Н. Яценко за помощь в съемке и расшифровке данных РФА.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment, the FENN-2024-0006 project "Development of technology of inorganic ultraviolet dyes".

Acknowledgement

The authors express their gratitude to A.N. Yatsenko, PhD in Engineering, a member of staff at the Shared Resources Centre of the M.I. Platov South Russian State Polytechnic University (NPI), for the assistance in recording and transcribing the XRF data.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Wang J. AI-driven smart materials intelligence for the sustainable valorization of phosphogypsum in green engineering applications / J. Wang // *Microchemical Journal*. — 2026. — Vol. 221. — P. 117053. — DOI: 10.1016/j.microc.2026.117053.
2. Fang K. Upgrading recycled phosphogypsum solid waste to produce anhydrous calcium sulfate / K. Fang, Q. Chen, C. Li [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2026. — Vol. 737. — Part 1. — P. 139777. — DOI: 10.1016/j.colsurfa.2026.139777.
3. Liao H. Phosphogypsum-based environmental remediation materials: Properties, applications, mechanisms and future perspectives / H. Liao, X. Liu, Z. Zhang [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2026. — Vol. 14. — № 3. — P. 122162. — DOI: 10.1016/j.jece.2026.122162.
4. Layr K. Market analysis for urban mining of phosphogypsum / K. Layr, P. Hartlieb // *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*. — 2019. — Vol. 164. — № 6. — P. 245–249. — DOI: 10.1007/s00501-019-0855-8.
5. Yang X. Mechanical properties and failure mechanism of polypropylene fiber-reinforced phosphogypsum-based backfill material / X. Yang, C. Pan, Y. Zuo [et al.] // *Structures*. — 2026. — Vol. 86. — P. 111393. — DOI: 10.1016/j.istruc.2026.111393.
6. Cao W. Upcycling of phosphogypsum as anhydrite plaster: The positive effect of soluble phosphorus impurities / W. Cao, W. Yi, J. Peng [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2023. — Vol. 372. — P. 130824. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130824.
7. Xu Y. Phosphogypsum foam to suppress leakage of Aluminum melt / Y. Xu, Z. Lu, Y. Wang [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2026. — Vol. 356. — P. 132355. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2026.132355.
8. Du S. Study on mechanical properties and expansion inhibition of high-volume modified phosphogypsum road base materials under high humidity environment / S. Du, Y. Chen, G. Huang [et al.] // *Case Studies in Construction Materials*. — 2025. — Vol. 23. — P. e05378. — DOI: 10.1016/j.cscm.2025.e05378.
9. Cao W. Recycling of phosphogypsum to prepare gypsum plaster: Effect of calcination temperature / W. Cao, W. Yi, J. Peng [et al.] // *Journal of Building Engineering*. — 2022. — Vol. 45. — P. 103511. — DOI: 10.1016/j.jobe.2021.103511.
10. Li H. Effect of temperature on properties of II-anhydrite prepared by phosphogypsum with high-temperature fluidized calcination / H. Li, J. Zhong, H. Zhang [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. — 2025. — Vol. 198. — P. 107167. — DOI: 10.1016/j.psep.2025.107167.
11. Li Z. Innovative development of high-performance aerogel-phosphogypsum thermal insulation mortars: Optimization of composition and enhanced mechanical properties / Z. Li, S. Yao, G. Wang [et al.] // *Journal of Building Engineering*. — 2024. — Vol. 98. — Art. 111277. — DOI: 10.1016/j.jobe.2024.111277.

12. Abdel-Gawwad H.A. Mesoporous expansive ettringite binder from chemically-treated phosphogypsum waste: Physico-mechanical properties and phase composition / H.A. Abdel-Gawwad, A.A. Saleh, M.S. Meddah [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2024. — Vol. 422. — Art. 135698. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135698.

13. Wu Q. Effect of different water reducing agents on mechanical properties and micro-mechanism of modified hemihydrate phosphogypsum cementitious materials / Q. Wu, Q. Long, J. Tao [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2024. — Vol. 457. — Art. 139390. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.139390.

14. Сагындыков А.А. Ангидритовые вяжущие из фосфогипса и доломита / А.А. Сагындыков, Б.А. Нурлыбаев, Н.Т. Карабаев [и др.] // *Механика и технологии*. — 2022. — № 1 (75). — С. 71–77. — DOI: 10.55956/DIOB2736.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Wang J. AI-driven smart materials intelligence for the sustainable valorization of phosphogypsum in green engineering applications / J. Wang // *Microchemical Journal*. — 2026. — Vol. 221. — P. 117053. — DOI: 10.1016/j.microc.2026.117053.

2. Fang K. Upgrading recycled phosphogypsum solid waste to produce anhydrous calcium sulfate / K. Fang, Q. Chen, C. Li [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2026. — Vol. 737. — Part 1. — P. 139777. — DOI: 10.1016/j.colsurfa.2026.139777.

3. Liao H. Phosphogypsum-based environmental remediation materials: Properties, applications, mechanisms and future perspectives / H. Liao, X. Liu, Z. Zhang [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2026. — Vol. 14. — № 3. — P. 122162. — DOI: 10.1016/j.jece.2026.122162.

4. Layr K. Market analysis for urban mining of phosphogypsum / K. Layr, P. Hartlieb // *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*. — 2019. — Vol. 164. — № 6. — P. 245–249. — DOI: 10.1007/s00501-019-0855-8.

5. Yang X. Mechanical properties and failure mechanism of polypropylene fiber-reinforced phosphogypsum-based backfill material / X. Yang, C. Pan, Y. Zuo [et al.] // *Structures*. — 2026. — Vol. 86. — P. 111393. — DOI: 10.1016/j.istruc.2026.111393.

6. Cao W. Upcycling of phosphogypsum as anhydrite plaster: The positive effect of soluble phosphorus impurities / W. Cao, W. Yi, J. Peng [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2023. — Vol. 372. — P. 130824. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130824.

7. Xu Y. Phosphogypsum foam to suppress leakage of Aluminum melt / Y. Xu, Z. Lu, Y. Wang [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2026. — Vol. 356. — P. 132355. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2026.132355.

8. Du S. Study on mechanical properties and expansion inhibition of high-volume modified phosphogypsum road base materials under high humidity environment / S. Du, Y. Chen, G. Huang [et al.] // *Case Studies in Construction Materials*. — 2025. — Vol. 23. — P. e05378. — DOI: 10.1016/j.cscm.2025.e05378.

9. Cao W. Recycling of phosphogypsum to prepare gypsum plaster: Effect of calcination temperature / W. Cao, W. Yi, J. Peng [et al.] // *Journal of Building Engineering*. — 2022. — Vol. 45. — P. 103511. — DOI: 10.1016/j.job.2021.103511.

10. Li H. Effect of temperature on properties of II-anhydrite prepared by phosphogypsum with high-temperature fluidized calcination / H. Li, J. Zhong, H. Zhang [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. — 2025. — Vol. 198. — P. 107167. — DOI: 10.1016/j.psep.2025.107167.

11. Li Z. Innovative development of high-performance aerogel-phosphogypsum thermal insulation mortars: Optimization of composition and enhanced mechanical properties / Z. Li, S. Yao, G. Wang [et al.] // *Journal of Building Engineering*. — 2024. — Vol. 98. — Art. 111277. — DOI: 10.1016/j.job.2024.111277.

12. Abdel-Gawwad H.A. Mesoporous expansive ettringite binder from chemically-treated phosphogypsum waste: Physico-mechanical properties and phase composition / H.A. Abdel-Gawwad, A.A. Saleh, M.S. Meddah [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2024. — Vol. 422. — Art. 135698. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135698.

13. Wu Q. Effect of different water reducing agents on mechanical properties and micro-mechanism of modified hemihydrate phosphogypsum cementitious materials / Q. Wu, Q. Long, J. Tao [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2024. — Vol. 457. — Art. 139390. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.139390.

14. Sagyndykov A.A. Angidritovye vjazhushhie iz fosfogipsa i dolomita [Anhydrite binders from phosphogypsum and dolomite] / A.A. Sagyndykov, B.A. Nurlybaev, N.T. Karabaev [et al.] // *Mehanika i tehnologii [Mechanics and Technologies]*. — 2022. — № 1 (75). — P. 71–77. — DOI: 10.55956/DIOB2736. [in Russian]