

Люминесцентные материалы из восстановленного фосфогипса и их физико-химические свойства

*О.А. Меденников, В.А. Баранова, Д.В. Мосин, Ю.А. Гайдукова,
Е.В. Васильева*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, Новочеркасск*

Аннотация: В работе проведено изучение устойчивости синтезированных из фосфогипса неорганических ультрафиолетовых пигментов по отношению к действию ряда растворителей. Отмечено, что в изученных условиях образцы стабильны в присутствии воды, растворов органических растворителей, обработка образцов концентрированными растворами серной кислоты и гидроксида натрия приводит к снижению люминесцентных свойств. Способность к люминесценции образцов сохраняется при нагревании до 800 °С. На основе разработанных пигментов могут быть получены строительные смеси, обладающие люминесцентной способностью при облучении ультрафиолетовым светом.

Ключевые слова: строительные смеси, шпатлевка, люминесцентные пигменты, переработка фосфогипса, термическая устойчивость, обработка растворителями, действие растворов кислот и щелочей.

Введение

Фосфогипс относится к категории твердых промышленных отходов от производства фосфорной кислоты, при этом на 1 т целевого продукта образуется 4,5–5 т фосфогипса [1]. Коэффициент использования фосфогипса составляет около 15 %, остальные 85 % [2–4], складируют в отвалы, что отрицательно влияет на экологическую среду [5]. Поэтому попытки использования фосфогипса в строительных материалах является актуальной задачей современности. Фосфогипс обычно перерабатывался и повторно использовался в качестве замедлителя твердения цемента [6], пенобетона [7], суперсульфатированного цемента [8], наполнителя для кирпича [9], строительных растворов [10], дорожных материалов [11]. Фосфогипс является высококачественным гипсовым ресурсом благодаря высокому содержанию $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (более 90%) [12].

Метод термической обработки, благодаря простоте процесса и большой производительности, считается одним из самых эффективных и

высокопроизводительных способов переработки фосфогипса [2]. Он включает в себя низкотемпературное прокаливание для получения полугидрата сульфата кальция и высокотемпературное прокаливание для получения ангидрита. Прокаливание фосфогипса при низких температурах для получения полуводного гипса является низкоуглеродистым и экономичным процессом [13].

Прокаливание фосфогипса при высоких температурах для получения ангидрита позволяет избежать плохих и нестабильных характеристик полугидрата сульфата кальция, вызванных растворимыми примесями [14]. При относительно высоких температурах прокаливания растворимые примеси фосфора и фтора превращались в инертные соединения [15]. В исследовании [16] установлено, что обжиг фосфогипса при $800\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к получению стабильной ангидритовой штукатурки.

Стоит отметить, что сульфиды, легированные переходным металлом и/или редкоземельными элементами, широко используются в качестве люминофорного материала для реализации различного светового излучения. Хотя различные неорганические люминофоры могут быть использованы для излучения видимого света, возбуждение синим или ближним ультрафиолетовым излучением может быть возможно в небольшом количестве люминофоров. В твердотельном освещении большое значение придается легированным сульфидам переходных и щелочноземельных металлов, поскольку они используются для излучения света различной окраски в производстве полноцветных дисплеев [17]. Недорогой люминофор CaS:EuCe может преобразовывать коротковолновый сине-зеленый свет в длинноволновый красный и служит эффективным агентом преобразования света в фотоэкологическом сельском хозяйстве [18].

Широкому использованию подобных соединений препятствует их склонность легко подвергаться гидролизу и окислению, плохая термическая

стабильность. Значительные усилия исследователей направлены на повышение химической и термической стабильности путем модификации поверхности [19]. В работе [20] эффективно улучшили влагостойкость путем нанесения на поверхность люминофора CaS:Eu^{2+} покрытия с нитридом бора.

С другой стороны, накопление гипсовых отходов, к которым может быть отнесен фосфогипс, требует разработки новых методов вовлечения во вторичную переработку производственных отходов. Около 60 % гипсовых отходов остаются необработанными, что приводит к их накоплению в местах хранения [21]. Ненадлежащая утилизация отходов создает серьезные экологические риски, включая загрязнение почвы и грунтовых вод, а также занятие ценных земельных ресурсов [22]. Решение этой проблемы стало важнейшей задачей для продвижения устойчивых практик в экологии и промышленности [23].

Данная статья посвящена синтезу люминесцентных материалов желтого свечения в процессе переработки фосфогипса, изучению их устойчивости к действию растворителей и повышенной температуры, возможности получения шпатлевки на их основе.

Экспериментальная часть

Для получения ультрафиолетовых пигментов был использован фосфогипс для сельского хозяйства с содержанием двуводного сульфата кальция 98 % (масс.), Фосфогипс и восстановитель помещали в алундовых тиглях в виде смеси в соотношении 5 : 1 (фосфогипс : восстановитель). В качестве восстановителя использовали древесный уголь, предварительно измельченный до размера 1 мм. Термообработку проводили при температуре 800 оС в течение 60 мин, скорость набора температуры 13 °С/мин.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали монохроматизированное Cu-K α излучение) методом

сканирования по точкам (шаг $0,01^\circ$, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 5° до 90° .

Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра СМ 22203, длина волны излучения возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{Ex}} = 390$ нм.

Синтезированные материалы проверили на отношение к действию воды, кислот и щелочей растворов серной (98 % (масс.)), соляной (36 % (масс.)), азотной (63 % (масс.)) кислот и гидроксида натрия (с концентрацией 0,1; 1,0; 5,0 моль/л). Отвешивали на весах с точностью 0,001 г 5 г исследуемого образца, помещали в колбу, заливали раствор неорганического вещества в количестве 50 мл, выдерживали в течение 10 мин. Далее твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали дважды дистиллированной водой, высушивали до постоянного веса, измельчали в ступке, измеряли относительный световой поток с поверхности образца.

Исследование взаимодействия полученного материала с органическими растворителями: этанол, ацетон, ксилол, толуол, гептан, диметилфлрмамид, растворитель 646 проводили следующим образом. Отвешивали на весах с точностью 0,001 г 5 г исследуемого образца, помещали в колбу, заливали раствор органического вещества в количестве 250 мл, выдерживали 24 ч. Далее твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали дважды дистиллированной водой, высушивали до постоянного веса, измельчали в ступке, измеряли относительный световой поток с поверхности образца.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов после термообработки. Фосфогипс, термообработанный при температуре 800°C без восстановителя, представляет собой безводный сульфат кальция (рис. 1а). Рентгенограмма содержит рефлексы, принадлежащие CaSO_4 (PDF Number 010-74-2421) в орторомбической модификации. Рентгенограмма образца фосфогипса,

термообработанного при температуре 800 °С в присутствии восстановителя, показана на рис. 1б. Рентгенограмма содержит рефлексy, принадлежащие безводному сульфату кальция CaSO_4 (PDF Number 010-70-0909) в орторомбической модификации и сульфиду кальция CaS (PDF Number 000-08-0464) в кубической модификации.

На рис. 2, 3 приведены данные результатов воздействия того или иного химического вещества с указанием, как изменяется относительный световой поток с поверхности материала, обозначения: 1 – дистиллированная вода; 2 – соляная кислота конц.; 3 – азотная кислота разб.; 4 – серная кислота конц.; 5 – гидроксид натрия 0,1 моль/л; 6 – гидроксид натрия 1 моль/л; 7 – гидроксид натрия 5 моль/л; 8 – ацетон; 9 – ксилол; 10 – гептан; 11 – диметилформамид; 12 – этанол; 13 – толуол; 14 – растворитель 646.

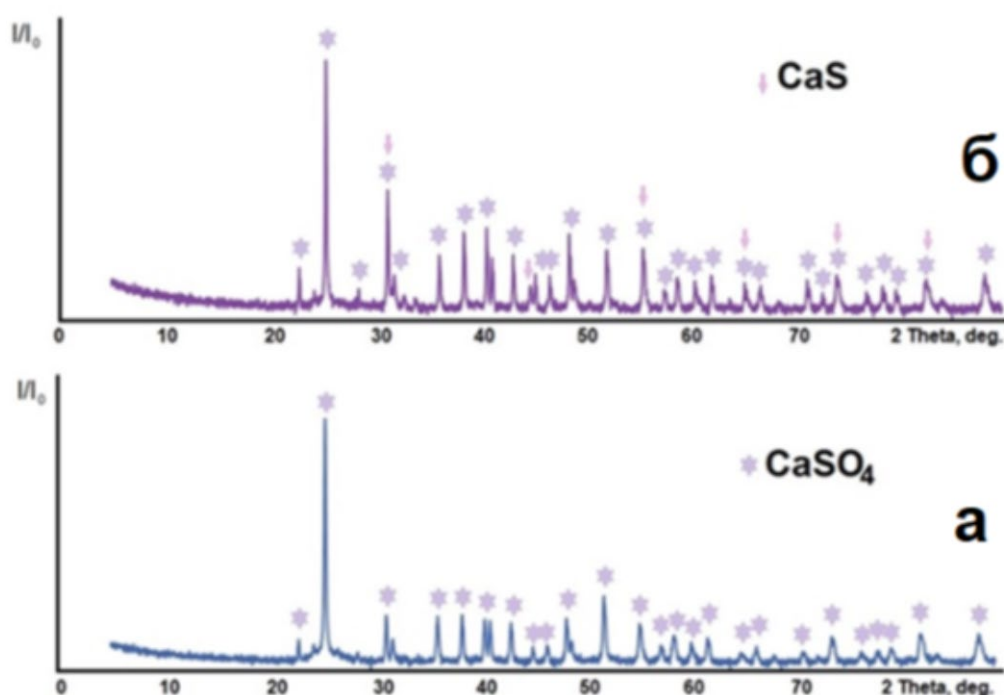


Рис. 1. – Рентгенограмма фосфогипса, термообработанного:
а – без восстановителя; б – в присутствии восстановителя

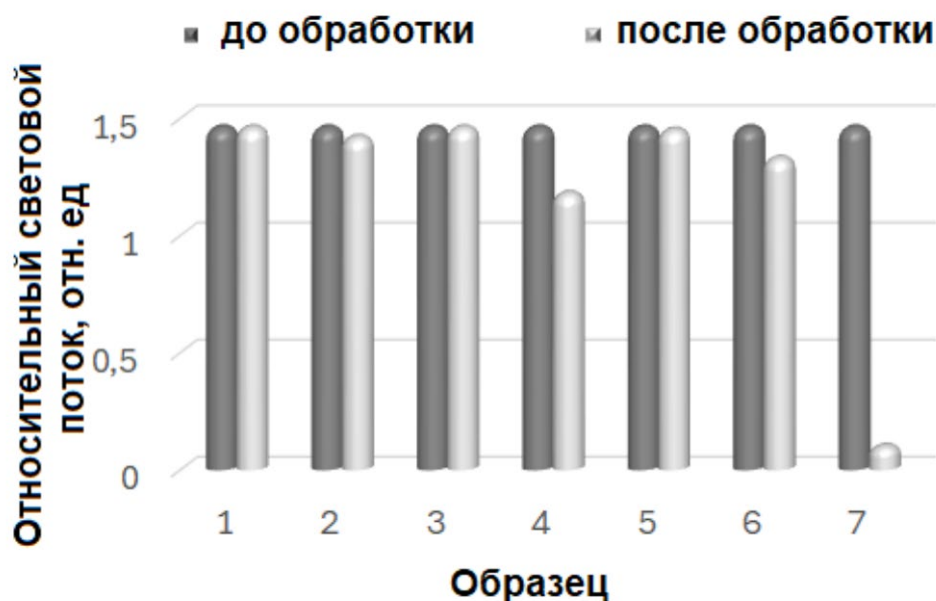


Рис. 2. – Результаты обработки материала водой, растворами кислот и щелочи

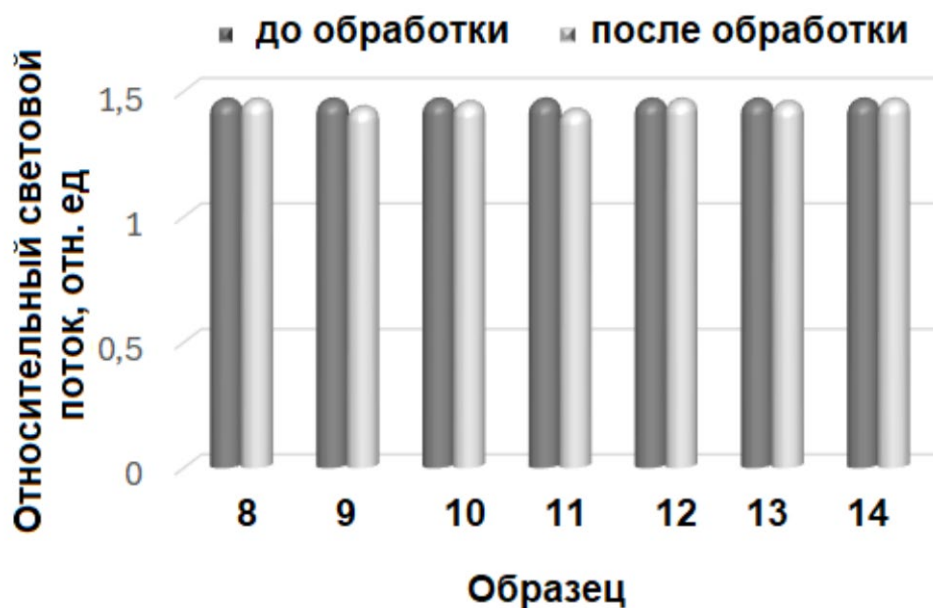


Рис. 3. – Результаты обработки материала органическими растворителями

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что обработка образцов концентрированной серной кислотой и концентрированным раствором гидроксида натрия приводит к снижению люминесцентных свойств, воздействие дистиллированной воды, соляной, азотной кислот,

разбавленного раствора гидроксида натрия практически не влияет на величину светового потока. Органические растворители практически не оказывают воздействия на люминесцентную способность полученного материала.

Изучение влияния повторной термообработки материала на его люминесцентную способность. Образец материала был помещен в алундовых тиглях в рабочее пространство печи, разогретой до определенной температуры. С периодичностью 20 мин из печи вынимался один из тиглей. После его остывания проводили измерение светового потока с его поверхности. Результаты исследования приведены на рис. 4.

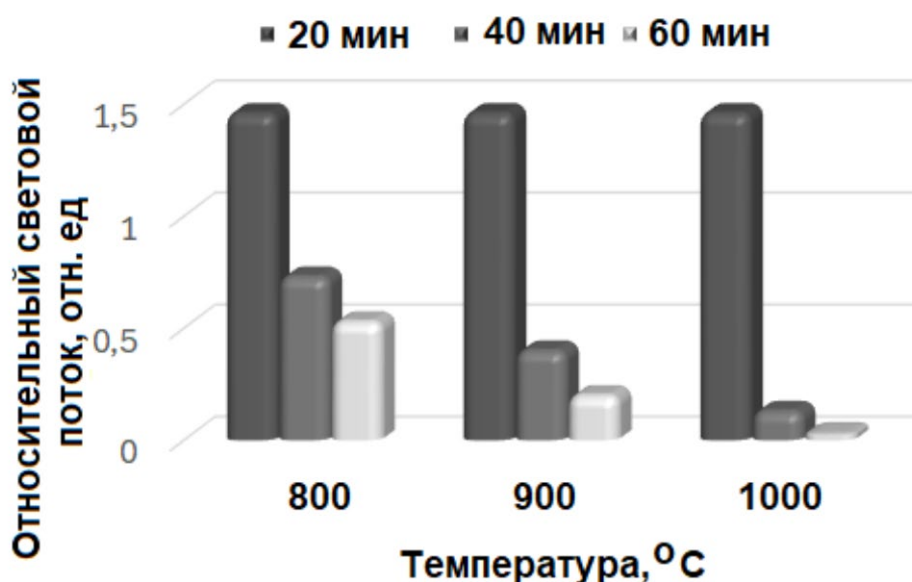


Рис. 4. – Влияние термообработки на люминесцентную способность восстановленного фосфогипса

Полученные данные позволяют судить об устойчивости люминесцентных свойств восстановленного фосфогипса до температуры 800 °C.

Ранее [24] была показана возможность получения лакокрасочных материалов с использованием синтезированных ультрафиолетовых

пигментов. Для выяснения возможности получения шпатлевок на основе разработанных материалов были опробованы составы, включающие основу – бесцветный лак ХВ-784, мел строительный (ГОСТ 17498-72, марки ММИП1), синтезированный пигмент. В ряде случаев использовали дополнительно не восстановленный фосфогипс. Изученные составы приведены в таблице № 1.

Таблица № 1

Составы для шпатлевок

Состав	Количество, % (масс.)			Относительная светимость, отн. ед.
	Пигмент	Мел	Фосфогипс	
Ш1	5	10	0	0
Ш2	10	10	0	0
Ш3	15	10	0	0,05
Ш4	20	10	0	0,1
Ш5	25	10	0	0,15
Ш6	5	20	0	0
Ш7	10	20	0	0
Ш8	15	20	0	0
Ш9	20	20	0	0,05
Ш10	25	20	0	0,1
Ш11	40	10	5	0,7
Ш12	40	10	10	0,7
Ш13	40	10	15	0,6
Ш14	40	10	20	0,6
Ш15	40	10	25	0,6

Составление смесей проводили следующим образом. Отмеряли в соответствие с рецептурой необходимое количество вещества с точностью 0,001 г, помещали в ступку, гомогенизировали в течение 10 мин до

однородного состояния. Полученную сухую смесь смешивали с основой (лаком). Полученные составы наносили на гипсокартон, оценивали качество покрытия и наличие светимости при действии ультрафиолетового облучения.

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что для получения светящихся шпатлевок следует использовать составы с содержанием пигмента 20-40 % (масс.); общее количество наполнителя до 25 % (масс.) не оказывает влияния на светимость образцов, свыше 25 % (масс.) наблюдается снижение светимости.

Выводы

Синтезированные из фосфогипса люминесцентные материалы на основе сульфида кальция термически стабильны, устойчивы во влажной атмосфере, к действию минеральных и органических растворителей. Полученные пигменты могут быть использованы для получения шпатлевок, светящихся при освещении ультрафиолетовым светом, лучшая светимость отмечена для составов с содержанием пигмента 20-40 % (масс.). Полученные результаты открывают широкие возможности по вовлечению в процессы переработки отходов промышленного производства с получением продуктов с высокой добавочной стоимостью и эксплуатационными характеристиками.

Благодарности

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».

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

Литература

1. Rashad A.M. Journal of Cleaner Production. 2017. V. 166. pp. 732-743. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049.
2. Cao W., Yi W., Peng J., Yin S. Construction and Building Materials. 2023. V. 372. pp. 130824. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130824.
3. Wang Q., Cui Y., Xue J. Construction and Building Materials. 2020. V. 230. pp. 117014. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117014.
4. Wang Y., Huo H., Chen B., Cui Q. Construction and Building Materials. 2023. V. 369. pp. 130577. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130577.
5. Bituh T., Vučić Z., Marović G., Prlića I. Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 261. pp. 584-592. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.012.
6. Holanda F.D.C., Schmidt H., Quarcioni V.A. Cement and Concrete Composites. 2017. V. 83. pp. 384-393. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.029.
7. Tian T., Yan Y., Hu Z., Xu Y., Chen Y., Shi J. Construction and Building Materials. 2016. V. 115. pp. 143-152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028.
8. Wang Y., Hu Y., He X., Su Y., Strnadel B., Miao W. Cement and Concrete Composites. 2023. V. 136. pp. 104892. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104892.
9. Maierdan Y., Haque M.A., Chen B., Maimaitiyiming M., Ahmad M.R. Construction and Building Materials. 2020. V. 260. pp. 120666. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120666.
10. Wang Q., Jia R. Construction and Building Materials. 2019. V. 226. pp. 11-12. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289.
11. Chen Q., Sun S., Wang Y., Zhang Q., Zhu L., Liu Y. Chemosphere. 2023. V. 313. pp. 137412. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137412.
12. Jin Z., Ma B., Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Construction and Building Materials. 2020. V. 242. pp. 118198. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118198.
13. Camarini G., dos Santos Lima K.D., Pinheiro S.M.M. Green Materials. 2015 V. 3 (4). pp. 104-112.

14. Liu S., Ouyang J., Ren J. Construction and Building Materials. 2020. V. 243. pp. 118226. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118226.
 15. Cao W., Yi W., Peng J., Li J., Yin S. Journal of Building Engineering. 2022. V. 45. pp. 103511. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.103511.
 16. Singh M., Garg M. Construction and Building Materials. 2005. V. 19. pp. 25-29. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2004.04.038.
 17. Park J., Lee J.-W., Singh S.P., Kim M., Lee B.D., Park W.B., Sohn K.-S. Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 922. pp. 166187. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166187.
 18. Peng M., Xu J., Li S., Qiu Z., Mi Q., Zhou W., Zhang J., Yu L., Xu J., Lian S. Journal of Luminescence. 2025. V. 281. pp. 121180. DOI: 10.1016/j.jlumin.2025.121180.6.
 19. Yan L., Peng M., Song Z., He Y., Fan Y., Wang Y., Xiong R., Lian S., Ma X., Qiu Z. Journal of Materials Chemistry C. 2024. V. 12. pp. 3090-3097. DOI: 10.1039/d3tc04188c.
 20. Lin J., Huang Y., Bando Y., Tang C., Golberg D. Chemical Communications. 2009. pp. 6631-6633. DOI: 10.1039/b911215d.
 21. Ghaffar S.H., Burman M., Braimah N. Journal of Cleaner Production. 2020. V. 244. pp. 118710. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118710.
 22. Слободчикова Н.А., Степаненко А.А., Ключев С.В. Оценка эффективности применения золошлаковых смесей ТЭЦ в конструкциях автомобильных дорог // Инженерный вестник Дона, 2025, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2025/9867.
 23. Makhathini T.P., Bwapwa J.K., Mtsweni S. Sustainability. 2023. V. 15. № 3. pp. 2518. DOI: 10.3390/su15032518.
 24. Ульянова В.А., Гайдукова Ю.А. Разработка составов лакокрасочных материалов на основе термообработанного фосфогипса // Инженерный вестник Дона, 2024, №7, URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2024/9339.
-

References

1. Rashad A.M. Journal of Cleaner Production. 2017. V. 166. pp. 732-743. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049.
2. Cao W., Yi W., Peng J., Yin S. Construction and Building Materials. 2023. V. 372. pp. 130824. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130824.
3. Wang Q., Cui Y., Xue J. Construction and Building Materials. 2020. V. 230. pp. 117014. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117014.
4. Wang Y., Huo H., Chen B., Cui Q. Construction and Building Materials. 2023. V. 369. pp. 130577. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130577.
5. Bituh T., Vučić Z., Marović G., Prlića I. Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 261. pp. 584-592. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.012.
6. Holanda F.D.C., Schmidt H., Quarcioni V.A. Cement and Concrete Composites. 2017. V. 83. pp. 384-393. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.029.
7. Tian T., Yan Y., Hu Z., Xu Y., Chen Y., Shi J. Construction and Building Materials. 2016. V. 115. pp. 143-152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028.
8. Wang Y., Hu Y., He X., Su Y., Strnadel B., Miao W. Cement and Concrete Composites. 2023. V. 136. pp. 104892. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104892.
9. Maierdan Y., Haque M.A., Chen B., Maimaitiyiming M., Ahmad M.R. Construction and Building Materials. 2020. V. 260. pp. 120666. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120666.
10. Wang Q., Jia R. Construction and Building Materials. 2019. V. 226. pp. 11-20. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289.
11. Chen Q., Sun S., Wang Y., Zhang Q., Zhu L., Liu Y. Chemosphere. 2023. V. 313. pp. 137412. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137412.
12. Jin Z., Ma B., Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Construction and Building Materials. 2020. V. 242. pp. 118198. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118198.
13. Camarini G., dos Santos Lima K.D., Pinheiro S.M.M. Green Materials. 2015 V. 3 (4). pp. 104-112.

14. Liu S., Ouyang J., Ren J. Construction and Building Materials. 2020. V. 243. pp. 118226. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118226.
15. Cao W., Yi W., Peng J., Li J., Yin S. Journal of Building Engineering. 2022. V. 45. pp. 103511. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.103511.
16. Singh M., Garg M. Construction and Building Materials. 2005. V. 19. pp. 25-29. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2004.04.038.
17. Park J., Lee J.-W., Singh S.P., Kim M., Lee B.D., Park W.B., Sohn K.-S. Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 922. pp. 166187. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166187.
18. Peng M., Xu J., Li S., Qiu Z., Mi Q., Zhou W., Zhang J., Yu L., Xu J., Lian S. Journal of Luminescence. 2025. V. 281. pp. 121180. DOI: 10.1016/j.jlumin.2025.121180.6.
19. Yan L., Peng M., Song Z., He Y., Fan Y., Wang Y., Xiong R., Lian S., Ma X., Qiu Z. Journal of Materials Chemistry C. 2024. V. 12. pp. 3090-3097. DOI: 10.1039/d3tc04188c.
20. Lin J., Huang Y., Bando Y., Tang C., Golberg D. Chemical Communications. 2009. pp. 6631-6633. DOI: 10.1039/b911215d.
21. Ghaffar S.H., Burman M., Braimah N. Journal of Cleaner Production. 2020. V. 244. pp. 118710. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118710.
22. Slobodchikova N.A., Stepanenko A.A., Klyuev S.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2025, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2025/9867.
23. Makhathini T.P., Bwapwa J.K., Mtsweni S. Sustainability. 2023. V. 15. № 3. pp. 2518. DOI: 10.3390/su15032518.
24. Ulyanova V.A., Gaidukova Yu.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2024, №7. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2024/9339.

Дата поступления: 6.06.2025

Дата публикации: 25.07.2025