
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-357-368>



УДК 661.842.532

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Технология переработки фосфогипса
в люминесцентный краситель на основе сульфида кальция**

О.А. Меденников[✉], Н.П. Шабельская

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Новочеркасск, 346428 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: monomors@yandex.ru

Аннотация

Цели. Материалы с люминесцентными свойствами на основе сульфида кальция являются объектом интенсивного изучения ввиду широкого круга возможностей их использования. Легирование структуры сульфида кальция катионами редкоземельных элементов приводит к появлению свечения различной окраски. Синтез подобных материалов осуществляют из химически чистых реактивов, что приводит к высокой стоимости люминофоров. Разработка способа получения люминесцентного материала на основе сульфида кальция из фосфогипса является актуальной задачей химической технологии, позволяющей осуществить комплексный подход к решению проблемы получения экономичных востребованных материалов из отходов производства.

Методы. Синтезированные материалы были изучены с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Фотографии образцов выполняли при освещении лампой накаливания или люминесцентной ультрафиолетовой лампой.

Результаты. Согласно данным рентгенофазового анализа, фосфогипс представляет собой двуводный сульфат кальция и полуводный сульфат кальция. Термообработка при температуре 1073 К образца фосфогипса сопровождается образованием безводного сульфата кальция, в присутствии восстановителя происходит образование

композиционного материала, содержащего фазу безводного сульфата кальция и сульфида кальция. Термообработанный в присутствии ряда восстановителей – активированного угля, березового угля, растительного масла, лимонной кислоты, крахмала, сахарозы – фосфогипс обладает способностью к люминесценции, обусловленной наличием сульфида кальция.

Выводы. Выявлены оптимальные технологические условия получения композиционного материала, проявляющего люминесцентные свойства. Показано, что для синтеза люминофора наиболее удачным является использование фосфогипса без предварительной обработки. Оптимальные технологические условия получения композиционного материала, проявляющего люминесцентные свойства: температура термообработки 1073–1173 К, продолжительность изотермической выдержки 60 мин, количество восстановителя – 37–50 мол. %. Проведенное исследование открывает широкие возможности переработки отхода многотоннажного химического производства с получением востребованного неорганического продукта.

Ключевые слова: фосфогипс, термическое восстановление, люминесцентные материалы, сульфид кальция

Для цитирования: Меденников О.А., Шабельская Н.П. Технология переработки фосфогипса в люминесцентный краситель на основе сульфида кальция. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(4):357–368. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-357-368>

RESEARCH ARTICLE

Technology for processing phosphogypsum into a fluorescent dye based on calcium sulfide

Oleg A. Medennikov[✉], Nina P. Shabelskaya

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: monomors@yandex.ru

Abstract

Objectives. There is considerable economic demand for products obtained by processing phosphogypsum. In particular, calcium sulfide-based materials having luminescent properties are the object of intensive study due to the wide range of possibilities for their use. The alloying of the structure of calcium sulfide with cations of rare earth elements leads to the appearance of a glow having various colors. However, the high cost of such phosphorescent materials is due to the high chemical purity of the reagents required for their synthesis. The development of efficient methods for obtaining calcium sulfide-based luminescent materials from phosphogypsum is part of an integrated approach to solving the problem of synthesizing economically demanded materials from production waste.

Methods. The synthesized materials were studied using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. Photos of the samples were taken under illumination with an incandescent lamp or a fluorescent ultraviolet lamp.

Results. According to X-ray phase analysis, phosphogypsum is mainly comprised of calcium sulfate dihydrate and calcium sulfate hemihydrate. Heat treatment of a phosphogypsum sample at a temperature of 1073 K is accompanied by the formation of anhydrous calcium sulfate. In the presence of a reducing agent, a composite material is formed containing a phase of anhydrous calcium sulfate and calcium sulfide. Due to the calcium sulfide content, phosphogypsum has luminescent properties when heat-treated in the presence of various reducing agents, including activated carbon, wood charcoal, vegetable oil, citric acid, starch, and sucrose.

Conclusions. Optimal technological conditions for obtaining a composite material exhibiting luminescent properties are revealed. The successful synthesis of phosphor from without non-pretreated phosphogypsum is demonstrated. Optimal technological conditions for obtaining a composite material exhibiting luminescent properties are as follows: heat treatment temperature is 1073–1173 K; isothermal holding time is 60 min; reducing agent quantity is 37–50% (mol). The study results are widely applicable to processing wastes obtained from large-scale chemical production involving the production of a highly demanded inorganic product.

Keywords: phosphogypsum, thermal reduction, luminescent materials, calcium sulfide

For citation: Medennikov O.A., Shabelskaya N.P. Technology for processing phosphogypsum into a fluorescent dye based on calcium sulfide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):357–368 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-357-368>

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии неорганических материалов оказывают все возрастающее экологическое давление на окружающую среду. Одним из активно развивающихся производств является получение минеральных удобрений. В частности, в процессе производства фосфорной кислоты для дальнейшей переработки в фосфорсодержащие удобрения из апатитового сырья образуется фосфогипс. Многотоннажные отвалы фосфогипса занимают значительные площади и приводят к нарушениям экосистемы [1, 2]. Актуальной задачей химической технологии неорганических веществ является разработка основ способа вовлечения в процессы переработки данных отходов производства. В настоящее время основным направлением повторного использования фосфогипса является производство строительных материалов – стеновых панелей, сухих смесей и т.п. [3–5], и получение удобрений [6, 7]. Накопленные запасы фосфогипса приравнивают к природным ископаемым с нулевыми затратами на добычу. В этой связи актуальным является исследование возможности переработки фосфогипса с получением востребованных неорганических продуктов.

Сульфид кальция служит матрицей для получения неорганических люминофоров [8–10]. В современном мире материалы с люминесцентными свойствами являются объектом интенсивного изучения ввиду широкого круга возможностей их использования [11–13]. Одним из широко распространенных материалов является люминофор на основе сульфида кальция [14–17]. Легирование структуры сульфида кальция катионами европия приводит к появлению красного [14–16] и оранжевого [14] свечения; присутствие в составе церия позволяет получить зеленое и желто-зеленое свечение [16];

катионы некоторых *d*-элементов приводят к получению материалов с фиолетовым, синим [9] и желтым [17] свечением. Как правило, синтез подобных материалов проводят из химически чистых реактивов, что приводит к высокой стоимости люминофоров (50–70 евро за кг).

В этой связи цель настоящего исследования – разработать способ получения сульфида кальция из фосфогипса, что позволит осуществить комплексный подход к решению проблемы синтеза экономичных востребованных материалов из отходов производства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения возможности получения неорганического люминесцентного материала был использован фосфогипс, содержащий $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не менее 99 мас. %. В качестве восстановителя использовали сахарозу (ИТО «ОСНОВА», Россия), активированный уголь марки БАУ-А (СБВ ГРУПП, Россия), древесный уголь (ПКФ «СИСТЕМА», Россия), растительное масло (ГК «Юг Руси», Россия), лимонную кислоту (Стандарт, Россия), крахмал (КОНДИТЕРСКАЯ ФАБРИКА «БОГОРОДСКАЯ», Россия).

Для оценки способности восстановления до целевого продукта были использованы следующие образцы фосфогипса:

- 1) предварительно прошедший термообработку при 1073 К в течение 60 мин;
- 2) просушенный в сушильном шкафу при температуре 473 К в течение 5 ч до постоянной массы;
- 3) без предварительной термообработки, с добавлением воды в количестве 10 мас. % от массы фосфогипса;
- 4) без предварительной обработки.

Изучение возможности восстановления проводили следующим образом. К фосфогипсу добавляли восстановитель согласно рецептуре. Образцы гомогенизировали в смесителе мощностью 0.45 кВт со скоростью 1500 об/мин, после чего помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, где производили термообработку образцов по следующему режиму: образцы нагревали со скоростью 13 К/мин до температуры термообработки, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. По окончании термообработки охлаждали образцы вместе с печью до температуры 293 К. После термической обработки образцы взвешивали и измельчали в ступке.

Для каждого образца был измерен относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади с помощью оригинальной установки (рис. 1), состоящей из источника ультрафиолетового (УФ) излучения, светофильтров, регистрирующего датчика. Образец и эталонный образец, в качестве которого использовали люминофор желтый YAG:Ce, помещали в установку, освещали излучением с длиной волны 380 нм, фиксировали световой поток с поверхности образца и эталонного образца через светофильтр, не пропускающий лучи ультрафиолетового диапазона. Относительный световой поток получали как отношение светового потока с поверхности исследуемого образца к световому потоку с поверхности эталонного образца.

С целью определения оптимального времени термообработки образцы фосфогипса и восстановитель гомогенизировали способом, аналогичным описанному выше. Далее производили термообработку образцов по следующему режиму: образцы нагревали со скоростью 13 К/мин до температуры

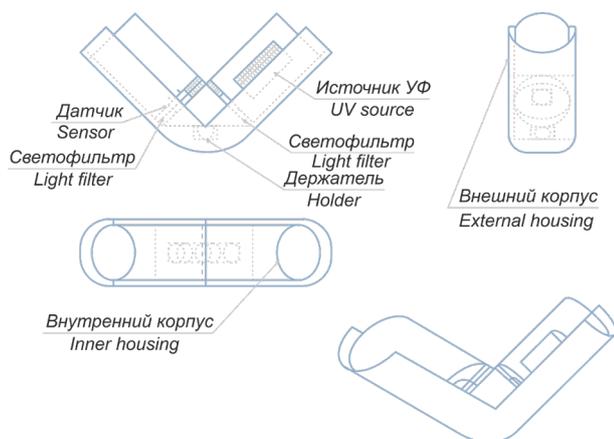


Рис. 1. Схема установки для измерения светового потока с поверхности облученного УФ образца.

Fig. 1. Diagram of the installation for measuring the luminous flux from the surface of the irradiated UV sample.

1173 К, по достижении которой партии образцов каждые 10 мин перемещали в камеру охлаждения из термоизоляционного материала, где происходило медленное остывание образцов до температуры 293 К. После этого образцы взвешивали и измельчали в ступке. Затем измеряли относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади.

С целью выбора восстановителя и температуры термообработки фосфогипс массой 17.20 г и восстановитель отвешивали с точностью до 0.01 г на технических электронных весах согласно соотношениям, указанным в табл. 1, гомогенизировали в смесителе мощностью 0.45 кВт со скоростью 1500 об/мин, после чего помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, где производили их термообработку по следующим режимам: образцы нагревали со скоростью 13 К/мин до температуры прокаливания, которая составляла 1073 К, 1173 К, 1273 К. По достижении температуры прокаливания образцы выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. По окончании термообработки производили охлаждение образцов вместе с печью до температуры 293 К. После этого образцы измельчали в ступке до порошкообразного состояния. Измеряли относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (ARL, Швейцария) с использованием монохроматизированного Cu-K α излучения методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2 θ от 15° до 80°. Определение качественного фазового состава осуществляли с помощью PDF-2 в программном комплексе Crystallographica¹.

Микрофотографии образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 (FEI, США). Съемку изображений вели при ускоряющем напряжении до 30 кВ.

Фотографии образцов выполняли при освещении лампой накаливания или люминесцентной ультрафиолетовой лампой FT5 BLACK LIGHT (Camelion, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, фосфогипс представляет собой двухводный сульфат кальция (Calcium Sulfate Hydrate gypsum low, PDF Number: 010-70-7008) и полуводный сульфат кальция (Calcium Sulfate Hydrate, PDF Number: 010-80-1235) (рис. 2a). Термообработка при

¹ PDF-2. The Powder Diffraction File™. International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 Release 2012, www.icdd.com (2014).

Таблица 1. Соотношение фосфогипса и восстановителей
 Table 1. Ratio of phosphogypsum and reducing agents

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Molar fraction of the reducing agent, %
Активированный уголь БАУ-А A grade birch activated carbon	0.30	12.5
	0.60	25
	1.20	50
	1.80	75
	2.40	100
	3.00	125
	3.60	150
	4.80	200
Сахар Sugar	0.70	12.28
	1.40	24.56
	2.90	50.88
	4.30	75.44
	5.70	100.00
	7.10	124.56
	8.60	150.88
	11.40	200.00
Растительное масло Vegetable oil	0.30	13.64
	0.60	27.27
	1.10	50.00
	1.70	77.27
	2.20	100.00
	2.80	127.27
	3.40	154.55
	4.40	200.00
Лимонная кислота Citric acid	1.10	6.40
	2.10	12.21
	4.30	25.00
	6.40	37.21
	8.50	49.42
	10.70	62.21
	12.80	74.42
	17.10	99.42
Крахмал Starch	0.70	12.96
	1.40	25.93
	2.70	50.00
	4.10	75.93
	5.40	100.00
	6.80	125.93
	8.10	150.00
	10.80	200.00

температуре 1073 К образца фосфогипса сопровождается образованием безводного соединения сульфат кальция (Calcium Sulfate, PDF Number: 010-74-2421) (рис. 2b). Термообработка при температуре 1073 К образца фосфогипса в присутствии восстановителя приводит к образованию композиционного материала, содержащего фазу безводного сульфата кальция (Calcium Sulfate, PDF Number: 010-70-0909) и сульфида кальция (Calcium Sulfide, PDF Number: 000-08-0464) (рис. 2c) (в качестве примера приведены данные для фосфогипса, восстановленного в присутствии сахарозы).

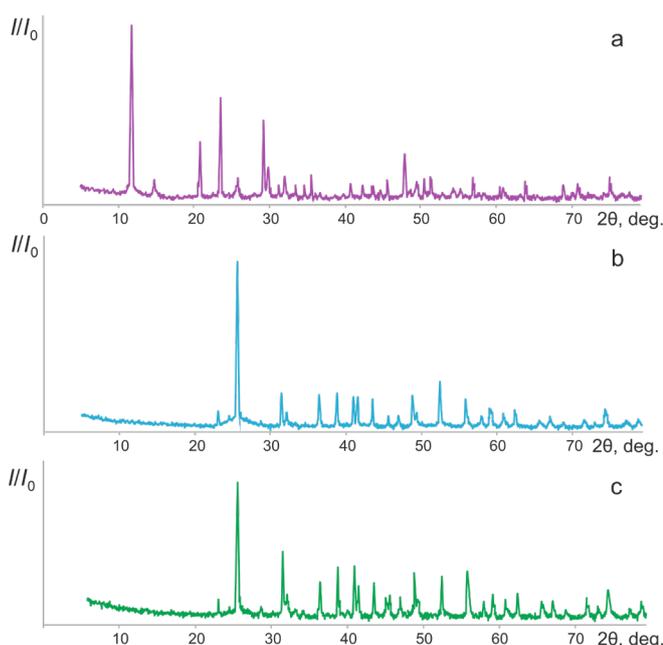


Рис. 2. Рентгенограммы образцов фосфогипса: (a) высушенного при температуре 473 К, (b) термообработанного при температуре 1073 К, (c) термообработанного в присутствии восстановителя при температуре 1073 К.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the phosphogypsum samples: (a) dried at a temperature of 473 K, (b) heat-treated at a temperature of 1073 K, (c) heat-treated in the presence of a reducing agent at a temperature of 1073 K.

Также были получены различные микрофотографии фосфогипса: высушенного при температуре 473 К (рис. 3a), термообработанного при температуре 1073 К (рис. 3b), термообработанного в присутствии восстановителя при температуре 1073 К (рис. 3c), где в качестве примера приведены данные для фосфогипса, восстановленного в присутствии сахарозы.

Согласно данным рис. 3, образцы фосфогипса, термообработанного при температуре 473 К и 1073 К, представлены пластинчатыми кристаллами. При повышении температуры термообработки на кристаллах появляются трещины, что может быть

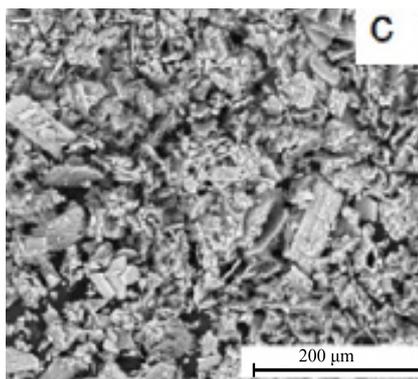
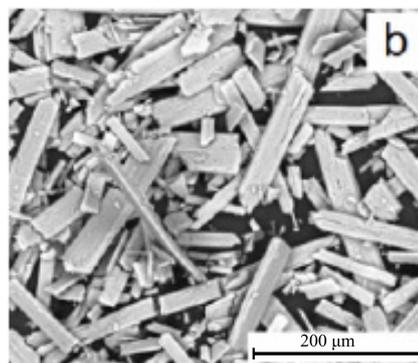
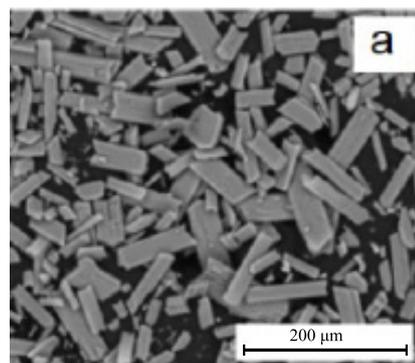


Рис. 3. Микрофотографии фосфогипса: (a) высушенного при температуре 473 К, (b) термообработанного при температуре 1073 К, (c) термообработанного в присутствии восстановителя при температуре 1073 К.

Fig. 3. Micrographs of phosphogypsum: (a) dried at a temperature of 473 K, (b) heat-treated at a temperature of 1073 K, (c) heat-treated in the presence of a reducing agent at a temperature of 1073 K.

связано с процессами удаления кристаллизационной воды. Термообработка в присутствии восстановителя сопровождается частичным разрушением структуры, пластинчатые кристаллы теряют четкость границ, на их поверхности образуются кластеры восстановленного материала. На рис. 4 схематически представлен процесс перехода исходной структуры в восстановленную.

Термообработанный в присутствии восстановителя фосфогипс обладает способностью к люминесценции (рис. 5), обусловленной наличием

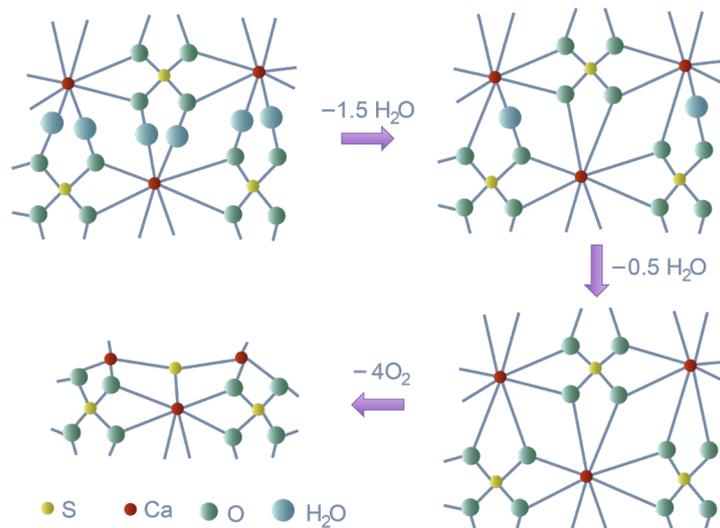


Рис. 4. Схематическое изображение образования композиционного материала CaSO_4/CaS .

Fig. 4. Schematic representation of the formation of the composite material CaSO_4/CaS .

сульфида кальция. На рис. 5 приведены фотографии образцов под видимым освещением (рис. 5a), ультрафиолетовом освещении (рис. 5b и 5c), со светофильтром, удаляющим УФ-диапазон (рис. 5b).

Результаты изучения влияния предварительной обработки

Результаты измерения относительного светового потока с поверхности исследуемого образца фосфогипса, полученного с различной предварительной подготовкой, приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 результатов следует, что для синтеза люминофора больше подходит фосфогипс без предварительной обработки.

Определение оптимального времени термообработки

При расчете изменения массы образца из начальной массы образца были вычтены конечная масса образца, масса восстановителя и масса воды.

Результаты этих расчетов и измерений приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при заданной температуре выдержка в 60 мин была оптимальной для получения люминесцентного материала. Можно предположить, что меньшего времени выдержки недостаточно для протекания процесса восстановления, о чем также свидетельствуют недостаточная убыль массы, по сравнению с расчетной, и следы непрореагировавшего угля в прокаленных образцах. Большее же время прокаливания приводит к протеканию обратной реакции окисления полученных в процессе восстановления соединений.

Выбор восстановителя

Для процесса восстановления были выбраны следующие восстановители: активированный уголь БАУ-А, сахар, растительное масло, лимонная кислота, крахмал.



Рис. 5. Образцы восстановленного фосфогипса при освещении: обычным светом (a), ультрафиолетовым светом (b, c), ультрафиолетовым светом со светофильтром (b).

Fig. 5. Samples of reduced phosphogypsum under illumination: ordinary light (a), ultraviolet light (b, c), and ultraviolet light with a light filter (b).

Таблица 2. Результаты восстановления фосфогипса, прошедшего различную предварительную обработку
 Table 2. Results of the recovery of phosphogypsum that has undergone various pretreatment

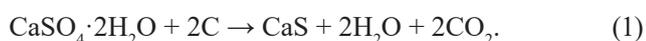
Образцы фосфогипса Phosphogypsum samples	Средняя потеря массы, г Average mass loss, g	Относительный световой поток Relative luminous flux
Предварительно термообработанные при 1073 К в течение 60 мин Pre-heat treated at 1073 K for 60 min	0.24	0.36
Просушенные в сушильном шкафу при температуре 473 К в течение 5 ч Dried in an oven at 473 K for 5 h	0.27	0.51
Без предварительной термообработки с добавлением воды Without pre-heat treatment with the addition of water	0.23	0.52
Без предварительной обработки Without pretreatment	0.21	0.88

Таблица 3. Определение оптимального времени термообработки
 Table 3. Determination of the optimal heat treatment time

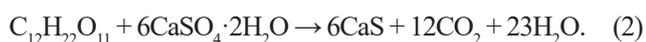
Время, мин Time, min	Изменение массы, г Mass change, g	Относительный световой поток Relative luminous flux
0	-0.48	0.10
10	-0.02	0.15
20	0.03	0.24
30	0.12	0.34
40	0.14	0.68
50	0.18	0.71
60	0.21	0.88
70	0.21	0.85
80	0.18	0.81
90	0.12	0.80
100	0.11	0.75
110	0.05	0.69

Для этих восстановителей были предложены следующие реакции восстановления фосфогипса до сульфида кальция (1)–(5).

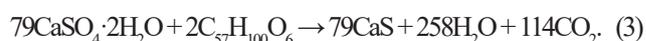
Для угля (1):



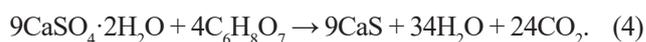
Для сахарозы (2):



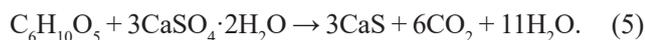
Для растительного масла было сделано допущение о том, что подсолнечное масло представляет собой олеодилолеат глицерина (3):



Для лимонной кислоты (4):



Для крахмала (5):



Исходя из предложенных реакций, за 100% было принято 2.40 г угля, 5.70 г сахарозы, 2.20 г растительного масла, 8.50 г лимонной кислоты и 5.40 г крахмала.

С целью проверки воздействия условий термообработки на чистые восстановители, образцы восстановителей были помещены в тиглях в муфельную печь и прокалены в течение 60 мин при температуре 1073 К. По окончании термообработки тигли были пусты, восстановители полностью сгорели.

В табл. 4 приведены данные по изучению действия различных восстановителей на процесс получения целевого материала. Во всех опытах масса образца фосфогипса составляла 17.20 г.

Для проверки возможности использования вместо березового активированного угля БАУ-А березового древесного угля, стоимость которого ниже, образцы фосфогипса массой 17.20 г и восстановитель, в качестве которого выступает активированный уголь БАУ-А и березовый древесный уголь различной массы, термообработывали при температуре 1173 К аналогично описанию выше. Результаты проведенного исследования приведены в табл. 5.

Из приведенных в табл. 5 данных для березового активированного угля и березового древесного угля можно сделать вывод о том, что они одинаково хорошо подходят для использования в качестве восстановителя фосфогипса, однако цена на березовый древесный уголь делает его более экономически привлекательным.

Согласно данным проведенного исследования (табл. 4, 5), наилучшие значения относительного

Таблица 4. Результаты термической обработки фосфогипса с различными восстановителями при различных температурах
Table 4. Results of heat treatment of phosphogypsum with various reducing agents at different temperatures

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Mole fraction of the reducing agent, %	Относительный световой поток при температуре термообработки, К Relative luminous flux at heat treatment temperature, K		
			1073	1173	1273
Активированный уголь БАУ-А A grade birch activated carbon	0.30	12.5	0.12	0.12	0.10
	0.60	25	0.15	0.14	0.25
	1.20	50	0.20	0.88	0.61
	1.80	75	0.11	0.73	0.55
	2.40	100	0.10	0.68	0.48
	3.00	125	0.09	0.59	0.30
	3.60	150	0.06	0.25	0.16
	4.80	200	0.05	0.05	0.06
Сахар Sugar	0.70	12.28	0.17	0.14	0.10
	1.40	24.56	0.49	0.38	0.14
	2.90	50.88	0.38	1.13	0.86
	4.30	75.44	0.33	1.00	0.88
	5.70	100.00	0.24	0.85	0.81
	7.10	124.56	0.19	0.82	0.92
	8.60	150.88	0.14	0.77	0.83
	11.40	200.00	0.10	0.72	0.38
Растительное масло Vegetable oil	0.30	13.64	0.20	0.12	0.10
	0.60	27.27	0.29	0.14	0.10
	1.10	50.00	0.80	0.22	0.10
	1.70	77.27	0.79	0.40	0.10
	2.20	100.00	0.78	0.65	0.10
	2.80	127.27	0.73	0.59	0.20
	3.40	154.55	0.70	0.42	0.10
	4.40	200.00	0.74	0.42	0.20

Таблица 4. Окончание
Table 4. Continued

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Mole fraction of the reducing agent, %	Относительный световой поток при температуре термообработки, К Relative luminous flux at heat treatment temperature, K		
			1073	1173	1273
Лимонная кислота Citric acid	1.10	6.40	0.24	0.10	0.10
	2.10	12.21	0.39	0.12	0.10
	4.30	25.00	0.86	0.35	0.15
	6.40	37.21	0.93	0.75	0.15
	8.50	49.42	0.91	0.90	0.15
	10.70	62.21	0.90	0.88	0.10
	12.80	74.42	0.84	0.80	0.26
Крахмал Starch	17.10	99.42	0.63	0.60	0.21
	0.70	12.96	0.20	0.14	0.14
	1.40	25.93	0.37	0.33	0.19
	2.70	50.00	0.52	1.00	0.62
	4.10	75.93	0.52	0.97	0.81
	5.40	100.00	0.36	0.92	0.92
	6.80	125.93	0.27	0.82	0.83
	8.10	150.00	0.27	0.69	0.79
10.80	200.00	0.27	0.41	0.60	

Таблица 5. Сравнение БАУ-А и березового древесного угля
Table 5. Comparison of A grade birch activated carbon and wood charcoal

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Mole fraction of the reducing agent, %	Относительный световой поток Relative luminous flux
Активированный уголь БАУ-А A grade birch activated carbon	1.2	50	0.88
	1.8	75	0.73
	2.4	100	0.68
	4.8	200	0.05
Березовый древесный уголь Wood charcoal	1.2	50	0.86
	1.8	75	0.77
	2.4	100	0.70
	4.8	200	0.10

светового потока отмечены для образцов фосфогипса с сахарозой и крахмалом в качестве восстановителя при мольной доле восстановителя 50% и температурой термообработки 1173 К. Для образцов с восстановителями – растительным маслом и лимонной кислотой – оптимальной оказалась температура 1073 К, при которой максимальное значение относительного светового потока достигалось при мольной доле восстановителя 37–50%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено комплексное изучение возможности получения востребованного неорганического люминесцентного материала из многоотоннажного отхода производства ортофосфорной кислоты. Получены следующие основные результаты:

1. Изучение влияния предварительной подготовки фосфогипса в виде термической обработки

при различной температуре, увлажнения образцов, позволило установить, что для синтеза люминофора наиболее удачным является использование фосфогипса без предварительной обработки.

2. Термообработка при температуре 1073 К образца фосфогипса сопровождается образованием безводного соединения – сульфата кальция, термообработка в присутствии восстановителя приводит к образованию композиционного материала, содержащего фазу безводного сульфата кальция и сульфида кальция.

3. При повышении температуры термообработки на кристаллах появляются трещины, что может быть связано с процессами удаления кристаллизационной воды. Термообработка в присутствии восстановителя сопровождается частичным разрушением структуры, пластинчатые кристаллы теряют четкость границ, на их поверхности образуются кластеры восстановленного материала.

4. Термообработанный в присутствии ряда восстановителей – активированного угля, березового угля, растительного масла, лимонной кислоты, крахмала, сахарозы – фосфогипс обладает способностью к люминесценции, обусловленной наличием сульфида кальция.

5. Выявлены оптимальные технологические условия получения композиционного материала, проявляющего люминесцентные свойства: температура термообработки 1073–1173 К, продолжительность изотермической выдержки 60 мин, количество восстановителя – 37–50 мол. %.

6. Проведенное исследование открывает широкие возможности переработки отхода многотоннажного химического производства с получением восстановленного неорганического продукта.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РТУ МИРЭА «Инновации в реализации приоритетных направлений развития науки и технологий», проект НИЧ 28/29/948-ЮУ. 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 рентгенофлуоресцентного анализа и выполнение микроскопических исследований.

Acknowledgments

The work was supported by the RTU MIREA grant of “Innovations in the implementation of priority areas of science and technology development,” the Research Institute Project No. 28/29/948-YuU. The authors thank A.N. Yatsenko, Candidate of Sciences (Engineering), the employee of the Center for Collective Use of Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), for his help in shooting and decoding X-ray data and performing microscopic studies.

Вклад авторов

О.А. Меденников – синтез и экспериментальное исследование свойств образцов, интерпретация экспериментальных результатов, написание текста статьи;

Н.П. Шабельская – интерпретация экспериментальных результатов, написание текста статьи.

Authors' contributions

О.А. Medennikov – synthesis and experimental study of sample properties, interpretation of experimental results, writing the text of the article;

N.P. Shabelskaya – interpretation of experimental results, writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Xu J.P., Fan L.R., Xie Y.C., Wu G. Recycling-equilibrium strategy for phosphogypsum pollution control in phosphate fertilizer plants. *J. Clean. Prod.* 2019;215:175–197. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.236>

2. El Zrelli R., Rabaoui L., Abda H., Daghouj N., Perez-Lopez R., Castet S., Aigouy T., Bejaoui N., Courjault-Rade P. Characterization of the role of phosphogypsum foam in the transport of metals and radionuclides in the Southern Mediterranean Sea. *J. Hazard. Mater.* 2019;63:258–267. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.083>

3. Szajerski P., Celinska J., Bern H., Gasiorowski A., Anyszka R., Dziugan P. Radium content and radon exhalation rate from sulfur polymer composites (SPC) based on mineral fillers. *Constr. Build. Mater.* 2019;198:390–398. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.262>

4. Miękoś E., Zieliński M., Kolodziejczyk K., Jaksender M. Application of industrial and biopolymers waste to stabilise the subsoil of road surfaces. *Road Mater. Pavement Des.* 2017;20(2):440–453. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1389766>

5. James J. Strength benefit of sawdust/wood ash amendment in cement stabilization of an expansive soil. *Revista Facultad de Ingenieria, Universidad Pedagogica y Tecnologica de Colombia*. 2019;28(50):44–61. <https://doi.org/10.19053/01211129.v28.n50.2019.8790>

6. Michalovicz L., Muller M.M.L., Tormena C.A., Dick W.A., Vicensi M., Meert L. Soil chemical attributes, nutrient uptake and yield of no-till crops as affected by phosphogypsum doses and parceling in southern Brazil. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 2019;65(3):385–399. <https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1505041>

7. Федотов П.С., Петропавловский И.А., Норов А.М., Мальявин А.С., Овчинникова К.Н. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20-5S с использованием различного фосфатного сырья. *Химическая промышленность сегодня*. 2016;(2):6–11.

[Fedotov P.S., Petropavlovsk I.A., Norov A.M., Malyavin A.S., Ovchinnikova K.N. Production of PKS-fertilizers grade 0-20-20-5S using different phosphate raw materials. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical industry today*. 2016;(2):6–11 (in Russ.).]

8. Zhuang Y.F., Li T.Y., Yuan P., Li Y.Q., Yang Y.M., Yang Z.P. The novel red persistent phosphor CaS: Yb²⁺, Cl⁻ potentially applicable in AC LED. *Appl. Phys. A*. 2019;125(2):141. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2447-6>

9. Tong X.B., Yang J.X., Wu P.P., Zhang X.M., Seo Y.J. Color tunable emission from CaS: Cu⁺, Mn²⁺ rare-earth-free phosphors prepared by a simple carbon-thermal reduction method. *J. Alloys Compd.* 2018;779:399–403. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.325>

10. Medennikov O.A., Shabelskaya N.P., Gaidukova Y.A., Astakhova M.N., Chernysheva G.M. The use of phosphoric acid waste product for calcium sulfide production. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021;677(5):052049. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/677/5/052049>

11. Янькова Т.В., Мельников П.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К. Хемиллюминесцентные реакции люминола и N-октиллюминола с гипохлоритом в неионогенных поверхностно-активных веществах. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(3):90–97. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-90-97>

[Yankova T.V., Melnikov P.V., Yashtulov N.A., Zaitsev N.K. Chemiluminescent reactions of luminol and N-octylluminol with a hypochlorite in non-ionic surfactants. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(3) 90–97 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-90-97>

12. Get'man E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I. Determining the phase stability of luminescent materials based on the solid solutions of oxyorthosilicates (Lu_{1-x}Ln_x)(SiO₄)_{0.5}O_{0.5}], where Ln = La–Yb. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(5):54–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62>

13. Tomina E.V., Lastochkin D.A., Maltsev S.A. The synthesis of nanophosphors YP_xV_{1-x}O₄ by spray pyrolysis and microwave methods. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4):496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3120>

14. Rosa J., Lahtinen J., Julin J., Sun Z., Lipsanen H. Tuning of emission wavelength of CaS:Eu by addition of oxygen using atomic layer deposition. *Materials*. 2021;14(20):5966. <https://doi.org/10.3390/ma14205966>

15. Wang X., Ke J., Wang Y., Liang Y., He J., Song Z., Lian S., Qiu Z. One-Step Design of a Water-Resistant Green-to-Red Phosphor for Horticultural Sunlight Conversion. *ACS Agric. Sci. Technol.* 2021;1(2):55–63. 2021;1(2):55–63. <https://doi.org/10.1021/acsagritech.0c00062>

16. Arai M., Fujimoto Y., Koshimizu M., Kawamura I., Nakauchi D., Yanagida T., Asai K. Development of rare earth doped CaS phosphors for radiation detection. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2020;128(8):523–531. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20036>

17. Sharma R., Bhatti H.S., Kyhm K. Enhanced transition probabilities and trapping state emission of quencher impurities doped CaS:Mn phosphors. *J. Optoelektron. Adv. Mater.* 2009;11(1):62–69.

Об авторах:

Меденников Олег Александрович, аспирант кафедры «Экология и промышленная безопасность», ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346428, Россия, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: monmors@yandex.ru. Scopus Author ID 57222569316, ResearcherID AGR-5187-2022, <https://orcid.org/0000-0002-4269-8684>

Шабельская Нина Петровна, д.т.н., доцент, заведующая кафедрой «Экология и промышленная безопасность», ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346428, Россия, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru. Scopus Author ID 56011930200, ResearcherID P-9749-2019, SPIN-код РИНЦ 8696-7146, <https://orcid.org/0000-0001-8266-2128>

About the authors:

Oleg A. Medennikov, Postgraduate Student, Department of Ecology and Industrial Safety, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) (132, ul. Prosveshcheniya, Novocherkassk, Rostov oblast, 346428, Russia). E-mail: monomors@yandex.ru. Scopus Author ID 57222569316, ResearcherID AGR-5187-2022, <https://orcid.org/0000-0002-4269-8684>

Nina P. Shabelskaya, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department Ecology and Industrial Safety, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) (132, ul. Prosveshcheniya, Rostov oblast, Novocherkassk, 346428, Russia). E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru. Scopus Author ID 56011930200, ResearcherID P-9749-2019, RSCI SPIN-code 8696-7146, <https://orcid.org/0000-0001-8266-2128>

Поступила: 24.02.2022; получена после доработки: 19.04.2022; принята к опубликованию: 11.07.2022.
The article was submitted: February 24, 2022; approved after reviewing: April 19, 2022; accepted for publication: July 11, 2022.