

## Изучение технологических факторов термообработки фосфогипса

*М.А. Егорова, Ю.А. Гайдукова*

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

**Аннотация:** В работе проведено исследование возможности получения люминесцентного материала при термической обработке фосфогипса при температуре 800 °С. Показано, что для достижения результата нагрева системы до заданной температуры недостаточно, светимость образцов практически отсутствует. Для фосфогипса, термообработанного при 800 °С в течение 60 мин установлено, что наиболее выраженную светимость проявляли образцы, полученные в присутствии 50-150 мол. % лимонной кислоты, хуже (примерно на 50 %) была светимость образцов с крахмалом в количестве 50-75 мол %. Использование угля в качестве восстановителя при заданных условиях приводило к образованию образцов с наиболее низкой светимостью. Выявлено экстремальное изменение зависимости светимости от количества введенного восстановителя с максимумами в 25-75 % (мол.). Высказано предположение, что люминесцентная способность восстановленного фосфогипса связана с образованием композиционного материала  $\text{CaSO}_4/\text{CaS}$ .

**Ключевые слова:** режим термообработки, люминесцентный материал, переработка фосфогипса, восстановление.

### Введение

Современный уровень производства во всем мире непосредственным образом связан с глобальным использованием природных ресурсов и накоплением многотоннажных техногенных отходов [1-3]. Это – та реальность, с которой приходится считаться, и даже самый необходимый технически совершенный индустриальный комплекс, если его воздействие на природу простирается за экологически приемлемые границы или приобретает разрушительный характер, может оказаться нежелательным для общества, если не сегодня, то в обозримом будущем.

В настоящее время одной из важнейших проблем охраны окружающей среды является глубокая и комплексная переработка минерального сырья. Вопросам комплексной переработки рудного сырья и повышению экологической безопасности производства посвящен ряд исследований [4-6]. Особенно актуальна эта проблема при переработке некондиционных руд и отходов производства, одним из которых является фосфогипс.

---

Проблеме поиска решений утилизации фосфогипса посвящено множество исследований. В статье [2] рассматривали возможности использования фосфогипса в качестве материала для производства гипсовых вяжущих для дальнейшего применения в народном хозяйстве, предложена новая эффективная технология его утилизации. В работе [7] рассмотрены перспективы использования фосфогипса в производстве дорожных покрытий. Широкое применение набирают разработки в области извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса [8]. Синтез органо-неорганических композиционных материалов на основе биочаров и фосфогипса [9, 10] сопровождается получением эффективных адсорбентов антимононат-ионов и катионов свинца. Одна из возможных сфер применения фосфогипса – использование в качестве сырья для синтеза сульфида кальция [11, 12]. На основе CaS получают люминесцентные материалы [13].

Целью работы являлось изучение влияния ряда органических веществ, используемых в качестве восстановителя для термической обработки фосфогипса, на получение люминесцентного материала.

### **Экспериментальная часть**

Для изучения технологических факторов, влияющих на формирование люминесцентного материала из фосфогипса, был использован реактив сельскохозяйственного назначения по ГОСТ Р 58820-2020. Для изучения влияния вида восстановителя были использованы: сахар (ГОСТ 5833-75), древесный уголь (ГОСТ 7657-84), лимонная кислота (ГОСТ 31726-2012), крахмал картофельный (ГОСТ Р 53876-2010).

Фосфогипс и восстановители в соответствии с разработанными пропорциями тщательно гомогенизировали в механическом смесителе, помещали в инертных контейнерах в муфельную печь и проводили термообработку при температуре 800 °С, набор температуры в течение 60 мин. Более подробно методика синтеза описана в [14, 15].

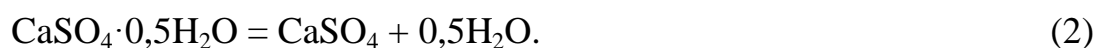
---

Полноту синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа, использовали дифрактометр ARL X'TRA (Cu-K $\alpha$  излучение).

Для образцов измеряли относительный световой поток, испускаемый поверхностью, с помощью оригинальной установки, описанной в [14, 15].

### Обсуждение результатов

Основную часть (до 99 %) фосфогипса составляет двухводный сульфат кальция CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Согласно изученным литературным источникам, при нагревании происходит его дегидратация в соответствии с уравнениями (1-2):



Сначала наблюдается отрыв 1,5 молей воды, затем оставшихся 0,5 молей. Процесс отрыва кристаллизационной воды активно происходит при температуре термообработки 105 °С. После этого образуется ангидрит CaSO<sub>4</sub>, который способен поглощать воду, превращаясь обратно в CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Однако, если температура термообработки была 800 °С и выше, вещество теряет способность присоединения кристаллизационной воды, образуется так называемый «мертвый» гипс. В этой связи, для повышения эксплуатационных свойств синтезируемых материалов (предотвращения их повторной гидратации) образцы термообработывали при температуре 800 °С.

При термообработке в присутствии восстановителей протекает реакция (3), формируется композиционный материал CaSO<sub>4</sub>/CaS и образцы начинают светиться желто-оранжевым светом при облучении излучением ультрафиолетового (УФ) диапазона.



Для рассмотренных восстановителей можно предложить следующие формальные реакции (4-6).

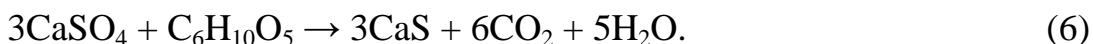
Для сахара:



Для лимонной кислоты:



Для крахмала:



В ходе эксперимента фосфогипс и восстановитель гомогенизировали до однородного состояния, помещали в тиглях в печь, проводили нагрев до 800 °С в течение 60 мин, затем печь отключали. Остывание образцов – медленное, с печью. В таблице № 1 приведены результаты изучения влияния различных восстановителей на люминесцентные свойства образцов термообработанного фосфогипса (светимость под действием облучения УФ диапазона). Масса фосфогипса во всех образцах серии была фиксирована и составляла 7 г.

Таблица № 1  
Влияние вида восстановителя на люминесцентную способность образцов

Образец	Восстановитель	Масса восстановителя, г	Потеря массы образцом, г	Светимость, отн. ед.
1	нет	0	1,4	0
2	крахмал	3,3	0,1	0,25
3	крахмал	4,9	0,2	0,24
4	уголь	3,8	0,1	0,13
5	уголь	5,6	0,1	0,1
6	лимонная кислота	4	0,0	0,53
7	лимонная кислота	6	0,2	0,59
8	сахар	3,5	0,1	0,68
9	сахар	5,3	0,6	0,27

Согласно полученным данным, светимость образцов была низкая (в случае термообработки без восстановителя – отсутствовала). Следует

предположить, что необходимо увеличить продолжительность термообработки для завершения процессов формирования структуры материалов. В этой связи было проведено изучение влияния вида, количества введенного восстановителя при термообработке с изотермической выдержкой в течение 60 мин (приготовление образцов, нагрев и охлаждение проводили аналогично описанному выше). Результаты представлены на рис. 1.

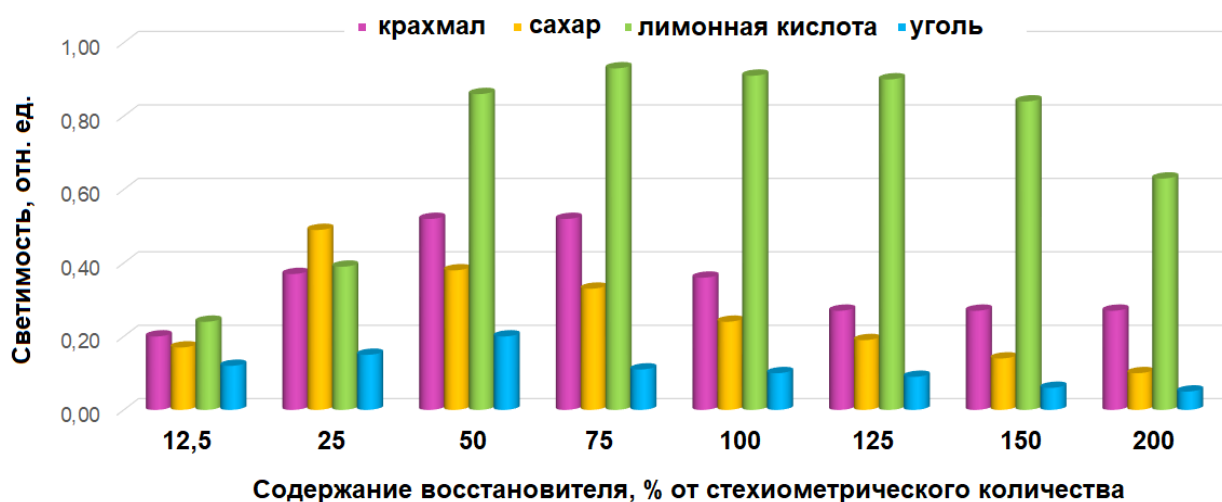


Рис. 1. – Зависимость светимости образцов от количества восстановителя

Установлено, что наиболее выраженную светимость проявляли образцы фосфогипса, термообработанные в присутствии 50-150 мол. % (от стехиометрического) лимонной кислоты. Несколько хуже (примерно на 50 %) была светимость образцов с крахмалом с содержанием его 50-75 мол. %. Использование угля в качестве восстановителя при заданных условиях приводило к образованию образцов с наиболее низкой светимостью. Последнее обстоятельство может быть связано с твердым агрегатным состоянием угля и ограниченным контактом зерен фосфогипса и восстановителя с затруднением протекания реакции.

Для всех изученных восстановителей наблюдали экстремальное изменение зависимости светимости от количества введенного восстановителя с максимумами в 25-75 % (мол.).

Для установления наличия в образцах сульфида кальция был проведен рентгенофазовый анализ (в качестве примера на рис. 2 приведена рентгенограмма образца, восстановленного в присутствии 50 % (мол.) лимонной кислоты). Рефлексы на рентгенограмме характеризуют фазы сульфата и сульфида кальция.

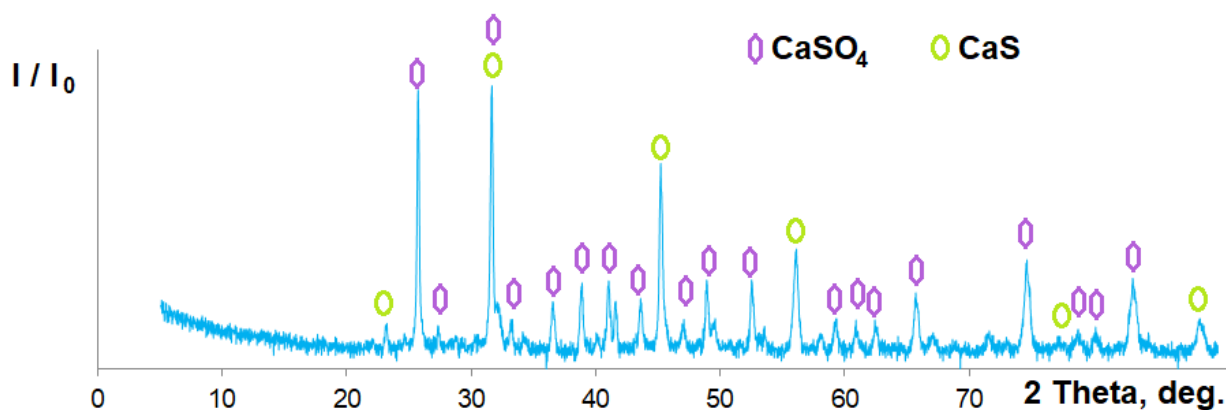


Рис. 2. – Рентгенограмма образца восстановленного материала

В этой связи можно предположить, что люминесцентная способность восстановленного фосфогипса связана с образованием композиционного материала  $\text{CaSO}_4/\text{CaS}$ .

### Выводы

На основании проведенного исследования по изучению влияния вида, количества восстановителя на процесс получения из фосфогипса люминесцентного материала можно заключить следующее.

Термообработка в режиме «нагрев-охлаждение» не приводит к положительному результату, светимость образцов практически отсутствует.

Для фосфогипса, термообработанного при 800 °С в течение 60 мин установлено, что наиболее выраженную светимость проявляли образы, полученные в присутствии 50-150 мол. % лимонной кислоты, хуже (примерно на 50 %) была светимость образцов с крахмалом в количестве 50-75 мол %. Использование угля в качестве восстановителя при заданных условиях приводило к образованию образцов с наиболее низкой светимостью.

Выявлено экстремальное изменение зависимости светимости от количества введенного восстановителя с максимумами в 25-75 % (мол.).

Высказано предположение, что люминесцентная способность восстановленного фосфогипса связана с образованием композиционного материала  $\text{CaSO}_4/\text{CaS}$ .

### 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. Rigante E.C.L., Calvano C.D., Picca R.A., Modugno F., Cataldi T.R.I. An insight into spray paints for street art: Chemical characterization of two yellow varnishes by spectroscopic and MS-based spectrometric techniques // Vacuum. 2023. V. 215. P. 112350.

---

2. Porwal T. Paint pollution harmful effects on environment // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2015. № 3. pp. 1-4.

3. Greiner T., Velva V., Phipps A. A background report for the national dialogue on paint product stewardship // Univ. of Massachusetts, Amherst, MA. 2004. pp. 1-85.

4. Байрамуков С.Х., Долаева З.Н., Кидакоева М.М. Факторный анализ влияния добавок на технологические свойства сухих строительных смесей // Инженерный вестник Дона, 2024, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2024/8938.

5. Василевская Г.В., Дружинкин С.В., Пересыпкин Е.В., Берсенева М.Л. Строительные материалы на основе гипсогидратных кеков ОАО «Красцветмет» // Инженерный вестник Дона, 2024, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2024/8976.

6. Wang M., Yuan X., Dong W., Fu Q., Ao X., Chen Q. Gradient removal of Si and P impurities from phosphogypsum and preparation of anhydrous calcium sulfate // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. V. 11. Is. 3. P. 110312. URL: doi.org/10.1016/j.jece.2023.110312.

7. Men J., Li Y., Cheng P., Zhang Z. Recycling phosphogypsum in road construction materials and associated environmental considerations: A review // Heliyon. 2022. V. 8. Is. 11. P. e11518. URL: doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11518.

8. Hong C., Tang Q., Liu S., Kim H., Liu D. A two-step bioleaching process enhanced the recovery of rare earth elements from phosphogypsum // Hydrometallurgy. 2023. V. 221. 2023. p. 106140. URL: doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106140.

9. Li L., Liao L., Wang B., Li W., Liu T., Wu P., Xu Q., Liu S. Effective Sb(V) removal from aqueous solution using phosphogypsum-modified biochar //



Environmental Pollution. 2022. V. 301. P. 119032. URL: doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119032.

10. Guo Z., Zhang C., Jiang H., Li L., Li Z., Zhao L., Chen H. Phosphogypsum/titanium gypsum coupling for enhanced biochar immobilization of lead: Mineralization reaction behavior and electron transfer effect // Journal of Environmental Management. 2023. V. 345. P. 118781. URL: doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118781.

11. Laasri F., Garcia A.C., Latifi M., Chaouki J. Reaction mechanism of thermal decomposition of Phosphogypsum // Waste Management. 2023. V. 171. P. 482-490. URL: doi.org/10.1016/j.wasman.2023.09.035.

12. Bounaga A., Alsanea A., Lyamlouli K., Zhou C., Zeroual Y., Boulif R., Rittmann B.E. Microbial transformations by sulfur bacteria can recover value from phosphogypsum: A global problem and a possible solution // Biotechnology Advances. 2022. V. 57. P. 107949. URL: doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107949.

13. Zhang H., Hu H., Di Y., Yao Z., Yang F., Cai H., Sun H., Liu Q. Luminescence and stability of CaS: Eu<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup> down/up conversion phosphor and film // Materials Today Communications. 2023. V. 34. P. 105457. URL: doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105457.

14. Medyannikov O.A., Egorova M.A., Shabelskaya N.P., Radjabov A.M., Sulima S.I., Sulima E.V., Khliyan Z.D., Monastyrsky D.I. Studying the Process of Phosphogypsum Recycling into a Calcium Sulphide-Based Luminophor // Nanomaterials. 2024. V. 14. № 11. № 904. URL: https://www.mdpi.com/2079-4991/14/11/904.

15. Шабельская Н.П., Меденников О.А., Хлиян З.Д., Ульянова В.А., Гайдукова Ю.А., Таранушич В.А., Кузнецов Д.М. Технологические особенности восстановительной термообработки фосфогипса //



Международный научно-исследовательский журнал, 2023, №2 (128). URL: [research-journal.org/archive/2-128-2023-february/10.23670/IRJ.2023.128.24](http://research-journal.org/archive/2-128-2023-february/10.23670/IRJ.2023.128.24).

### References

1. Rigante E.C.L., Calvano C.D., Picca R.A., Modugno F., Cataldi T.R.I. Vacuum. 2023. Vol. 215. pp. 112350.
  2. Porwal T. International Journal of Environmental Research and Public Health. 2015. № 3. pp. 1-4.
  3. Greiner T., Velva V., Phipps A. A background report for the national dialogue on paint product stewardship. Univ. of Massachusetts, Amherst, MA. 2004. pp. 1-85.
  4. Bayramukov S.H., Dolaeva Z.N., Kidakoeva M.M. Inzhenernyj vestnik Dona, 2024, №1. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2024/8938](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2024/8938).
  5. Vasilovskaya G.V., Druzhinkin S.V., Peresypkin E.V., Berseneva M.L. Inzhenernyj vestnik Dona, 2024, №1. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2024/8976](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2024/8976).
  6. Wang M., Yuan X., Dong W., Fu Q., Ao X., Chen Q. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. Is. 3. pp. 110312. URL: [doi.org/10.1016/j.jece.2023.110312](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110312).
  7. Men J., Li Y., Cheng P., Zhang Z. Heliyon. 2022. Vol. 8. Is. 11. pp. e11518. URL: [doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11518](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11518).
  8. Hong C., Tang Q., Liu S., Kim H., Liu D. Hydrometallurgy. 2023. Vol. 221. pp. 106140. URL: [doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106140](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106140).
  9. Li L., Liao L., Wang B., Li W., Liu T., Wu P., Xu Q., Liu S. Environmental Pollution. 2022. Vol. 301. pp. 119032. URL: [doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119032](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119032).
  10. Guo Z., Zhang C., Jiang H., Li L., Li Z., Zhao L., Chen H. Journal of Environmental Management. 2023. Vol. 345. pp. 118781. URL: [doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118781](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118781).
-



11. Laasri F., Garcia A.C., Latifi M., Chaouki J. Waste Management. 2023. Vol. 171. pp. 482-490. URL: [doi.org/10.1016/j.wasman.2023.09.035](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.09.035).
12. Bounaga A., Alsanea A., Lyamlouli K., Zhou C., Zeroual Y., Boulif R., Rittmann B.E. Biotechnology Advances. 2022. Vol. 57. pp. 107949. URL: [doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107949](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107949).
13. Zhang H., Hu H., Di Y., Yao Z., Yang F., Cai H., Sun H., Liu Q. Materials Today Communications. 2023. Vol. 34. pp. 105457. URL: [doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105457](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105457).
14. Medyanikov O.A., Egorova M.A., Shabel'skaya N.P., Radjabov A.M., Sulima S.I., Sulima E.V., Khliyan Z.D., Monastyrsky D.I. Nanomaterials. 2024. Vol. 14. № 11. pp. 904. URL: [mdpi.com/2079-4991/14/11/904](https://mdpi.com/2079-4991/14/11/904).
15. Shabel'skaya N.P., Medennikov O.A., Hliyan Z.D., Ul'yanova V.A., Gajdukova Yu.A., Taranushich V.A., Kuznecov D.M. Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal, 2023, № 2 (128). URL: [research-journal.org/archive/2-128-2023-february/10.23670/IRJ.2023.128.24](https://research-journal.org/archive/2-128-2023-february/10.23670/IRJ.2023.128.24).

**Дата поступления: 8.06.2024**

**Дата публикации: 18.07.2024**