DOI: 10.24892/RIJIE/20260314

Разработка люминесцентных пигментов на основе переработанного фосфогипса*

Баранова В.А., Меденников О.А., Серик А.В., Монастырский Д.И.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
г. Новочеркасск, Российская Федерация
nina_shabelskaya@mail.ru

Аннотация. **Поиск дешевых эффективных наполнителей лакокрасочных материалов является актуальной задачей. В работе показано, что синтезированные из фосфогипса люминесцентные материалы могут быть использованы в качестве ультрафиолетовых пигментов при производстве лакокрасочных материалов на неводной основе; использование бесцветного лака как основы лакокрасочных материалов и синтезированного люминесцентного пигмента приводит к получению практически прозрачных покрытий, обладающих люминесцентными свойствами. Введение дополнительно мела в качестве наполнителя приводит к получению покрытий с более высокой укрывной способностью. При этом люминесцентная способность сохраняется; установлена высокая устойчивость разработанных составов к воздействию дождя и прямых солнечных лучей; разработан ряд составов наполнителей лакокрасочных материалов на основе синтезированных пигментов. Полученные результаты позволяют снизить техногенную нагрузку за счет вовлечения производственных отходов во вторичную переработку.**

***Ключевые слова*: переработка фосфогипса, люминесцентные пигменты, восстановительная термообработка, наполнители лакокрасочных материалов.**

Введение

Пигменты или наполнители представляют собой специальный мелкодисперсный материал, добавляемый к лакокрасочному материалу (ЛКМ) с целью улучшения его ключевых свойств и снижения стоимости [1, 2]. Наполнители классифицируют по различным категориям, например, по химическому составу – силикаты, сульфаты, оксиды, карбонаты, органические наполнители, по происхождению – синтетические, природные [3].

Большинство пигментов и наполнителей влияют на свойства покрытия [4, 5]. Оптические свойства, такие как непрозрачность, яркость и блеск, безусловно, находятся в списке приоритетов, как и механические свойства, такие как стойкость к истиранию, твердость покрытия, адгезия и устойчивость к химическим веществам [6-8]. Кроме того, форма и распределение по размерам частиц наполнителя или пигмента важны для их коммерческого использования, они влияют на механические, оптические и укрывные свойства готового продукта.

В работе [9] было проведено изучение восприимчивости к солнечному свету 10 красок различного состава, обычно используемых городскими художниками. Их нанесли на бетон и кирпич и подвергли старению искусственным солнечным светом в лабораторных условиях. Изучали изменение цвета с течением времени, а также минералогические и физические свойства. Показано, что стойкость красок на этих подложках зависит, главным образом, от состава краски (основы, пигмента и наполнителя), а также от типа основания, так как он влияет на адгезию краски. Наибольшая модификация окраски выявлена у флуоресцентных красок, которые теряют цвет из-за разрушения органической фазы, а при увеличении дефектов при высыхании со временем отслаиваются от подложки.

В качестве наполнителей красок для снижения их стоимости используют отработанные отходы стали и магнетита [10, 11], тальк [12], оксидные соединения [13-15].

Наполнители полимерных материалов помогают контролировать заданные параметры. Например, каолинит обладает выраженными реологическими свойствами, которые помогают поддерживать надлежащую дисперсность и придают объем продукту [16]; маслопоглощающая способность глины помогает контролировать загрузку наполнителя; гранулометрический состав – плотность упаковки, стойкость к истиранию и растекание в красках [17]; вязкость способствует тиксотропности и стойкости краски к оседанию [18].

В этой связи актуальным является поиск дешевых эффективных наполнителей ЛКМ. Одним из перспективных направлений исследований является изучение возможности использования отходов производства в качестве наполнителей.

В последние десятилетия усилилась тенденция обострения проблем геоэкологического характера, обусловленных, в первую очередь, экстенсивной формой природопользования, ухудшением экологической обстановки, вызванной рядом причин [19, 20], в том числе – нерациональным ведением многих отраслей природопользования. Фосфогипс занимает ведущее место по объему накопления среди промышленных отходов, содержащих сульфат кальция, что создает условия нарастания научного и практического интереса к возможным путям решения проблемы его утилизации. Как правило, фосфогипс складируют на специально отведенных площадках, которые образуют огромные терриконы [21].

В этой связи разработка способа получения неорганического люминесцентного пигмента на основе сульфида кальция из фосфогипса является актуальной задачей, позволяющей осуществить комплексный подход к решению проблемы синтеза экономичных востребованных материалов с высокой добавочной стоимостью из отходов производства.

* Статья публикуется по рекомендации программного комитета Всероссийской научно-технической конференции "Строительство, архитектура и техносферная безопасность", https://iccats.org

Материалы и методы

Были приготовлены растворы солей марганца (II):

1) водный раствор сульфата марганца (II), содержащий 5 г ионов Mn^{2+} на 1 литр раствора;
2) водный раствор хлорида марганца (II), содержащий 5 г ионов Mn^{2+} на 1 литр раствора;
3) спиртовый раствор хлорида марганца (II), содержащий 5 г ионов Mn^{2+} на 1 литр раствора (растворимость сульфата марганца (II) в спирте ограничена, аналогичный раствор для этого соединения приготовить не удалось);
4) водный раствор нитрата свинца (II), содержащий 5 г ионов Pb^{2+} на 1 литр раствора.

Образцы фосфогипса смешивали с раствором соли, затем помещали в сушильный шкаф, высушивали при температуре 60 °С до постоянной массы. После этого шихту измельчали в ступке до прохождения через сито с размером отверстий 0,1 мм, загружали в тигли небольшого размера (30-50 мл), которые в перевернутом состоянии вместе с шихтой помещали в тигли большего размера (120 мл), сверху засыпали углем и накрывали крышками.

Тигли помещали в рабочее пространство муфельной печи, где происходила их термообработка при температурах 800-1200 °С (скорость подъема температуры 13 град/мин). Остывание образцов происходило вместе с печью.

Взвешивание образцов проводили на электронных лабораторных весах Меркурий 122ACFJR-300.005 в стеклянных бюксах.

Синтезированные образцы были всесторонне изучены с применением современных методов анализа.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали монохроматизированное Cu-Kα излучение) методом сканирования по точкам (шаг 0,01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 5° до 90°.

Для получения микрофотографий использовали растровый микроскоп Quanta 200.

Для получения лакокрасочных материалов в готовую матрицу вводили определенное количество восстановленного фосфогипса, наносили на поверхность гипсокартона. После полного высыхания визуально оценивали качество лакокрасочного покрытия и его люминесцентную способность.

Перед введением пигментов провеяли их гранулометрический состав с помощью ситового анализа, крупные фракции растирали в агатовой ступке в течение 20 мин до пудрообразного состояния.

С целью снижения стоимости лакокрасочных материалов на основе лака часть ультрафиолетового пигмента заменяли мелом.

Основные результаты

Рентгенограмма одного из образцов (легированного марганцем) приведена на рис. 1. Анализ полученных данных свидетельствует, что сульфат кальция почти полностью перешел в сульфид (содержание фаз $CaS/CaSO_4$ можно оценить как 9 : 1).

Основные линии, характеризующие сульфид кальция, имеют максимумы на следующих значениях двойных углов (индексов межплоскостных расстояний): 27.7 (111); 31.4 (200); 45.1 (220); 53.4 (311); 56.0 (222); 65.6 (400); 74.6 (420). Фаза сульфида кальция (PDF Number: 010-75-0261) окристаллизована в кубической сингонии, рассчитанный параметр решетки a = 0,5694 нм хорошо согласуется с табличным значением a = 0,5684 нм. Тонкие четкие пики свидетельствуют о том, что фазы хорошо окристаллизованы. В образце также присутствует фаза безводного сульфата кальция (PDF Number: 010-86-2270, орторомбическая сингония). Основные линии, характеризующие сульфат кальция, имеют максимумы на следующих значениях двойных углов (индексов межплоскостных расстояний): 25.5 (020); 28.6 (002); 31.4 (012); 32.0 (121); 38.6 (202); 40.8 (212); 43.3 (131); 48.7 (032); 49.1 (321). Часть линий указанных фаз совпадают. Соединения марганца и (или) свинца на рентгенограмме не идентифицированы вследствие их малого содержания.

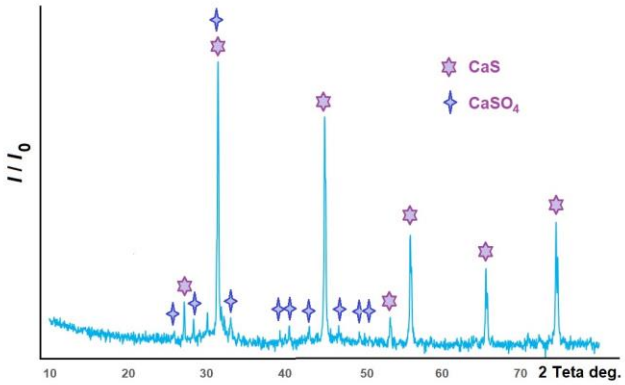

Рис. 1. РФА анализ образца CaS:Mn

На рис. 2 приведены микрофотографии синтезированных материалов. В отличие от сульфата кальция, образующего кристаллы в виде пластинок, восстановленный фосфогипс представлен кристаллами в виде кубиков. В составах, содержащих катион свинца, на поверхности видны характерные области в виде четырехлепестковых цветов.

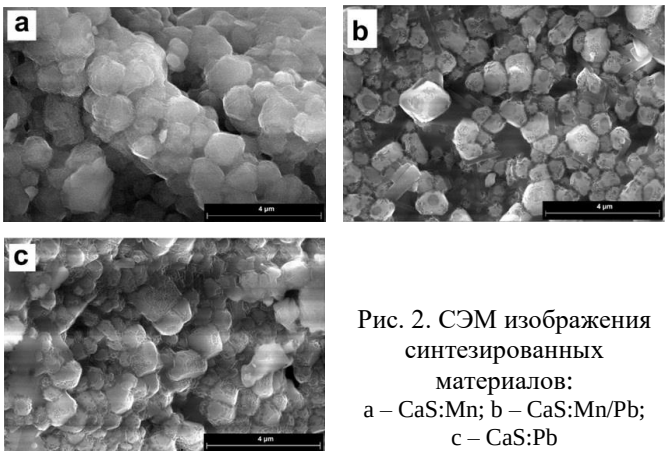

Рис. 2. СЭМ изображения синтезированных материалов:
a – CaS:Mn; b – CaS:Mn/Pb; c – CaS:Pb

Изучение влияния температуры термообработки на люминесцентную способность образцов в системе CaS : $Mn_{1-x}Pb_x$. Фосфогипс массой 8,6 г смешивали с 3,0 г крахмала и водным раствором соли марганца (II). Образцы помещали в сушильный шкаф, высушивали при температуре 60 °С до постоянного веса. После этого измельчали в

ступке и помещали в тигли небольшого размера (30-50 мл), которые в перевернутом состоянии вместе с образцами помещали в тигли большего размера (120 мл), сверху засыпали углем и накрывали крышками. Тигли помещали в рабочее пространство муфельной печи, где происходила их термообработка по следующему режиму: нагрев со скоростью 13 град/мин до необходимой температуры, выдержка в течение 1 часа.

В табл. 1 приведены данные о зависимости интенсивности свечения образцов от температуры термообработки.

Таблица 1

Зависимость светимости от температуры термообработки

x в $CaS : Mn_{1-x}Pb_x$	Температура термообработки, °C				
	800	*900*	*1000*	*1100*	*1200*
0,45	2,34	3,49	2,02	1,74	1,17
0,55	1,89	2,38	2,09	1,76	1,12
0,60	2,35	3,69	1,22	2,31	1,53
0,65	2,29	3,03	2,93	1,97	1,51
0,70	1,05	3,59	1,17	2,30	1,17
0,80	0,88	3,45	2,41	1,73	1,77

Было проведено изучение возможность получения лакокрасочных материалов с использованием разработанных составов. Для разработки практических рекомендаций был использован пигмент состава $CaS : Pb_{0,6}Mn_{0,4}$. Они почти на 90 % состоят из сульфида кальция, который подвергается гидролизу в водной среде. В этой связи получить лакокрасочные материалы (ЛКМ) на водной основе не удается. В качестве основы были использованы нитроцеллюлозный лак НЦ-62 (ТУ 6-21-090502-2-90), бесцветный поливинилхлоридный лак ХВ-784 (ГОСТ 7313-75. Эмали ХВ-785 и лак ХВ-784. Технические условия).

На рис. 3-5 приведены внешний вид покрытий при дневном и ультрафиолетовом освещении. основа: нитроцеллюлозный лак, наполнитель – разработанный пигмент и мел.

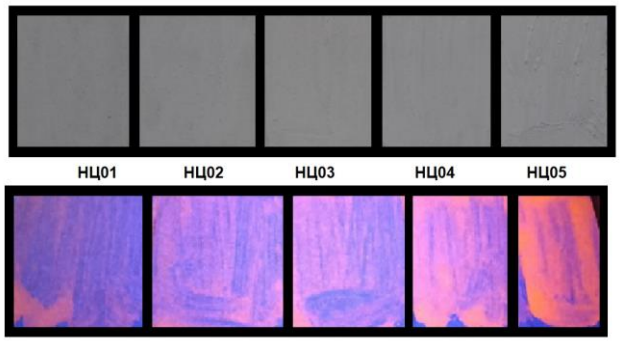

Рис. 3. Внешний вид покрытий при дневном освещении (сверху) и при освещении ультрафиолетовым светом (внизу)

На рис. 6, 7 приведены внешний вид покрытий при дневном и ультрафиолетовом освещении, основа: поливинилхлоридный лак, наполнитель – разработанный пигмент и мел.

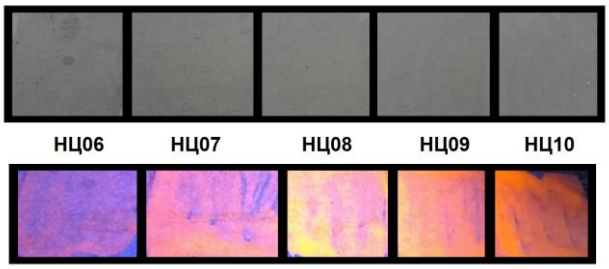

Рис. 4. Внешний вид покрытий при дневном освещении (сверху) и при освещении ультрафиолетовым светом (внизу), основа: нитроцеллюлозный лак, наполнитель – пигмент $CaS : Pb_{0,6}Mn_{0,4}$

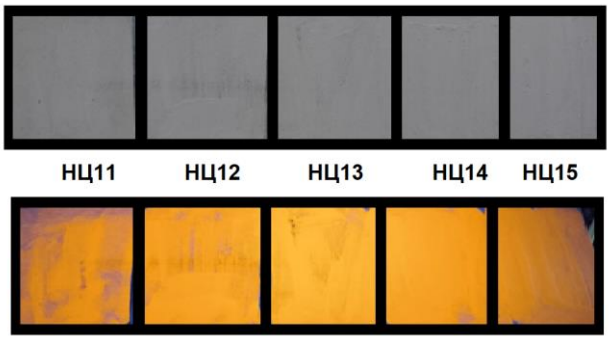

Рис. 5. Внешний вид покрытий при дневном освещении (сверху) и при освещении ультрафиолетовым светом (внизу), основа: нитроцеллюлозный лак, наполнитель – пигмент $CaS : Pb_{0,6}Mn_{0,4}$ и мел

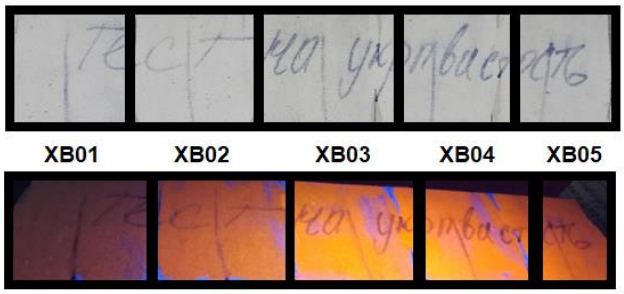

Рис. 6. Внешний вид покрытий при дневном освещении (сверху) и при освещении ультрафиолетовым светом (внизу), основа: полихлорвиниловый лак, наполнитель – пигмент $CaS : Pb_{0,6}Mn_{0,4}$ и мел

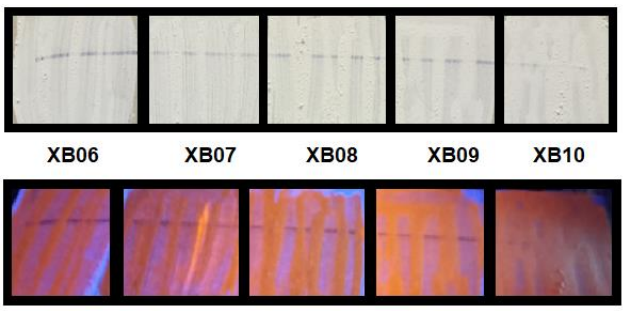

Рис. 7. Внешний вид покрытий при дневном освещении (сверху) и при освещении ультрафиолетовым светом (внизу), основа: полихлорвиниловый лак, наполнитель – пигмент $CaS : Pb_{0,6}Mn_{0,4}$ и мел

В первой серии образцов (Ц01-НЦ10 и ХВ01-ХВ-5) были изучены составы для получения полупрозрачных покрытий (при дневном освещении) и испускающих свечения при освещении ультрафиолетовым облучением. Для повышения укрывистости ЛКМ в некоторых случаях была использована добавка мела (ГОСТ 12085-88 «Мел природный обогащённый. Технические условия») (образцы НЦ11-НЦ15). В табл. 2 приведены составы исследуемых образцов (в расчете на 10 мл основы).

Таблица 2

Составы лакокрасочных материалов, с применением синтезированного пигмента CaS : $Pb_{0,6}Mn_{0,4}$

Образец	Содержание, г	
	CaS : $Pb_{0,6}Mn_{0,4}$	*мел*
НЦ01	0,1	-
НЦ02	0,2	-
НЦ03	0,3	-
НЦ04	0,4	-
НЦ05	0,5	-
НЦ06	1,0	-
НЦ07	1,5	-
НЦ08	2,0	-
НЦ09	2,5	-
НЦ10	3,0	-
НЦ11	1,0	2,5
НЦ12	2,0	2,5
НЦ13	3,0	2,5
НЦ14	4,0	2,5
НЦ15	5,0	2,5
ХВ01	1,0	1,0
ХВ02	1,5	1,0
ХВ03	2,0	1,0
ХВ04	2,5	1,0
ХВ05	3,0	1,0
ХВ06	0,1	2,0
ХВ07	0,2	2,0
ХВ08	0,3	2,0
ХВ09	0,4	2,0
ХВ10	0,5	2,0

При использовании только пигмента в качестве наполнителя ЛКМ получаются прозрачные покрытия, интенсивно светящиеся при действии ультрафиолетового излучения покрытия обладают достаточно хорошей укрывистостью, интенсивность свечения высокая практически во всех изученных интервалах количеств введенного пигмента. Таким образом, для получения прозрачных покрытий, обладающих одновременно высокую интенсивность свечения в ультрафиолете, можно рекомендовать вводить 5 – 10 % (масс.) синтезированного пигмента, используя в качестве основы нитроцеллюлозный лак НЦ-62. Для получения глухих покрытий может быть рекомендован состав: 20 % (масс) пигмент, 25 % (масс.) мел, основа – нитроцеллюлозный лак НЦ-62 или 20 % (масс) пигмент, 10 % (масс.) мел, основа – бесцветный поливинилхлоридный лак ХВ-784.

Заключение

В работе проведено комплексное изучение возможности переработки многотоннажного отхода производства ортофосфорной кислоты в неорганический люминесцентный материал. Получены следующие основные результаты.

На основе проведенного исследования по возможности применения синтезированных люминесцентных пигментов для получения лакокрасочных материалов можно сделать следующие выводы:

1) синтезированные люминесцентные материалы могут быть использованы в качестве ультрафиолетовых пигментов при производстве лакокрасочных материалов на неводной основе;

2) при использовании бесцветного лака как основы лакокрасочных материалов и синтезированного люминесцентного пигмента удается получить практически прозрачные покрытия, обладающие люминесцентными свойствами. Введение дополнительно мела в качестве наполнителя приводит к получению покрытий с более высокой укрывной способностью. При этом люминесцентная способность сохраняется;

3) установлена высокая устойчивость разработанных составов к воздействию дождя и прямых солнечных лучей;

4) для коммерческого использования могут быть рекомендованы разработанные составы: для получения прозрачных покрытий, обладающих одновременно высокую интенсивность свечения в ультрафиолете: 5-10 % (масс.) синтезированного пигмента, основа – нитроцеллюлозный лак НЦ-62 или бесцветный поливинилхлоридный лак ХВ-784; для получения глухих покрытий: 20 % (масс) пигмент, 25 % (масс.) мел, основа – нитроцеллюлозный лак НЦ-62 или 20 % (масс) пигмент, 10 % (масс.) мел, основа – бесцветный поливинилхлоридный лак ХВ-784.

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.

Авторы выражают благодарность сотруднику Центра коллективного пользования научным оборудованием «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» Удмуртского федерального научного центра Уральского отделения РАН к.ф.-м.н. Валееву Р.Г. за помощь в съемке и расшифровке данных, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, микроскопических исследований.

Литература

1. Svyatchenko A.V. Techno-genic fillers in the composition of modern polymer paints / A.V. Svyatchenko, N.Y. Kiryushina, O.N. Sharapov // Solid State Phenomena. – 2020. – P. 60-65.

2. Todorovic P. Sustainable Use of Bioactive Natural Pigments in the Food Industry / P. Todorovic, N. Kicovic, M. Sentic, I. Gadjanski, T. Karbowiak, P. Ristivojevic, J. Vidic //Applied Food Research. – 2026. – Art. 102039.

3. Detlef G. 4. Characterisation of fillers // Filled Paint. Vincentz Network. – 2019. – P. 63-90.

4. Кузнецова В.А. Матовые покрытия на основе двухфазной эпоксидно-акриловой композиции для окраски элементов кабины пилотов и панелей приборов / В.А. Кузнецова, Г.Г. Шаповалов, С.А. Марченко, Н.А. Коврижкина, А.А. Силаева // Труды ВИАМ. – 2020. –№12. – С. 94.

5. Коврижкина Н.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) / Н.А. Коврижкина, В.А. Кузнецова, А.А. Силаева, С.А. Марченко // Авиационные материалы и технологии. – 2019. – № 4. – С. 57.

6. Detlef G. Applications of fillers // Filled Paint. Vincentz Network. –2019. – P. 145-186.

7. Zhou M. Grafting natural pigments onto chitosan via Mannich reaction for development of pH-responsive intelligent food packaging films / M. Zhou, W. Liu, Y. Wang, G. Shu, D. Wei, Y. Feng, M. Zhu // Food Hydrocolloids. – 2026. – Vol. 179. – Art. 112779.

8. Koleske J. Additives handbook // J. Koleske, R. Springate, D. Brezinski / Paint & Coating Industries. – 2012. – P. 46-82.

9. Alonso-Villar E.M. Resistance to artificial daylight of paints used in urban artworks. Influence of paint composition and substrate / E.M. Alonso-Villar, T. Rivas, J.S. Pozo-Antonio // Progress in Organic Coatings. – 2021. – Vol. 154. – Art. 106180.

10. Calovi M. Evaluating the versatility of stainless steel flakes and magnetite powder as polyvalent additives for wood paints / M. Calovi, S. Rossi // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 29. – P. 1010-1024.

11. Тарасова Г.И. Рациональный способ получения пигментов - наполнителей из металлосодержащих промышленных отходов // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. – 2012. – №2. – С. 128-132.

12. Фатьянова Н.В. Особенности процесса подготовки высокодисперсных порошков талька // Техническая эксплуатация водного транспорта: проблемы и пути развития. – 2020. – №1. – С. 70-72.

13. Зиганшина М.Р. Эксплуатационные свойства эпоксидных покрытий на основе смолы Э-40, наполненных марганецсодержащим пигментом / М.Р. Зиганшина, Э.А. Байбурина, Э.Т. Азизова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №1. – С. 141-142.

14. Силаева А.А. Влияние размеров армирующего наполнителя на технологические и функциональные свойства ЛКМ / А.А. Силаева, В.А. Кузнецова, Е.В. Куршев, Е.А. Тимошина // Материаловедение. – 2022. – № 2. – С. 32-38.

15. López-Puértolas C. Pigments and craftsmanship: Color technology on Teotihuacan stucco-painted vessels and theater-type censers / C. López-Puértolas, C.M. López-Pérez, L.R. Manzanilla-Naim, J.L. Ruvalcaba-Sil // Journal of Archaeological Science: Reports. – 2026. – Vol. 72. – P. 105747.

16. Ahmed N.M. Comparative study on the role of kaolin, calcined kaolin and chemically treated kaolin in alkyd-based paints for protection of steel // Pigment Resin Technology. – 2013. – Vol. 42. – P. 3-14.

17. Siddiqui M.A. Evaluation of Swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses / M.A. Siddiqui, Z. Ahmed, A.A. Saleemi // Applied Clay Science. – 2005. – Vol. 29. – P. 55-72.

18. Ahmed N.M. Innovative titanium dioxide-kaolin mixed pigments performance in anticorrosive paints / N.M. Ahmed, M.M. Selim // Pigment Resin Technoljy. – 2011. – Vol. 40. – P. 4-16.

19. Ларионов М.В. Деградация окружающей среды в зоне влияния техногенных и сельскохозяйственных объектов / М.В. Ларионов, Е.Б. Смирнова, М.В. Бурдин // Известия Самарского научного центра РАН. – 2011. – Т. 13. – № 1-6. – С. 1347-1349.

20. Ларионов Н.В. Экологические особенности природопользования в Среднем и Нижнем Поволжье / Н.В. Ларионов, М.В. Ларионов // Естественные и математические науки в современном мире. – 2015. – № 28. – С. 58-64.

21. Jin S. Mechanical properties of phosphogypsum-recycled soil under varying dosages and curing times / S. Jin, Z. Wang, S. Qi, Y. Yang, Z. Feng, L. Li, Z. Xu, H. Li, A. Li // Cleaner Materials. – 2026. – Vol. 20. – Art. 100390.

DOI: 10.24892/RIJIE/20260314

Development of Luminescent Pigments Based on Recycled Phosphogypsum

Baranova V.A., Medennikov O.A., Serik A.V., Monastyrsky D.I.

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
Novocherkassk, Russian Federation
nina_shabelskaya@mail.ru

Abstract. **The search for cheap effective fillers of paint and varnish materials is an urgent task. The work shows that luminescent materials synthesized from phosphogypsum can be used as ultra violet pigments in the production of paint and varnish materials on a non-aqueous basis; the use of colorless varnish as the basis of paint and varnish materials and synthesized luminescent pigment leads to the production of practically transparent coatings with luminescent properties. The addition of chalk as a filler leads to the production of coatings with a higher opacity. At the same time, the luminescent ability remains; the high resistance of the developed compositions to rain and direct sunlight has been established; a number of compositions of fillers of paint and varnish materials based on synthesized pigments have been developed. The results obtained make it possible to reduce the technological load by involving industrial waste in recycling.**

Keywords: **phosphogypsum recycling, luminescent pigments, restorative heat treatment, paint and varnish fillers.**