

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ФОСФОГИПСА

Н.П. Шабельская, Ю.С. Подковырина, А.А. Скорынина, Е.А. Васильева, Е.А. Яковенко

Нина Петровна Шабельская\*, Елена Викторовна Васильева, Елена Александровна Яковенко  
Кафедра экологии и промышленной безопасности, Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346430  
E-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru \*

Юлия Сергеевна Подковырина, Алина Александровна Скорынина  
Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный Федеральный университет, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 344006

*В работе обсуждены технологические приемы получения люминесцентного материала из фосфогипса. Полученные материалы охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии. Определение элементного состава образцов проведено на лабораторном микро-флуориметре. В ходе проведенного исследования установлены технологические условия перевода основной части фосфогипса в люминесцентный материал на основе сульфида кальция. Показано, что процесс получения люминесцентного CaS состоит из стадий обезвоживания: начальной, проводимой при температуре 373 К для удаления физически связанной воды, и конечной, при температуре 1073 К – для удаления кристаллизационной воды, а также стадии восстановления фосфогипса при температуре 1173 К в течение 0,5 ч. В качестве восстановителя рассмотрен экологически чистый материал – сахароза. Показано, что в случае изменения технологических режимов восстановления люминесцентный материал получить не удастся. Проведение процесса восстановления при температуре 773 К сопровождается получением образца, загрязненного продуктами неполного разложения органической составляющей шихты. В этом случае образец не содержит сульфид кальция. При длительной изотермической выдержке при температуре 1173 К наблюдали повторное окисление образцов с потерей люминесцентной способности. Сформулированы оптимальные технологические режимы получения материалов со свойствами люминофоров. Согласно результатам рентгенофазового анализа, образцы, не проявляющие люминесцентной способности, в качестве основной фазы содержат сульфат кальция. Образцы-люминофоры состоят из смеси сульфата и сульфида кальция. Полученные результаты открывают широкие возможности вовлечения в повторную переработку отходов производства с получением дешевых востребованных продуктов.*

**Ключевые слова:** люминесцентный материал, отходы, фосфогипс, восстановление сульфата кальция, сульфид кальция

## FEATURES OF SYNTHESIS OF INORGANIC LUMINESCENT MATERIAL FROM PHOSPHOGYPSUM

N.P. Shabelskaya, Yu.S. Podkovyrina, A.A. Skorynina, E.V. Vasilieva, E.A. Yakovenko

Nina P. Shabelskaya\*, Elena V. Vasilieva, Elena A. Yakovenko

Department of Ecology and Industrial Safety, Platov South Russian State Polytechnic University, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, 346430, Russia

E-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru \*

Yulia S. Podkovyrina, Alina A. Skorynina

International Research Institute of Intellectual Materials, Southern Federal University, Andrey Sladkov st., 178/24, Rostov-on-don, 344090, Russia

*The paper discusses technological methods for obtaining a luminescent material from phosphogypsum. The obtained materials were characterized using X-ray phase analysis, X-ray fluorescence analysis, and electron microscopy. The elemental composition of the samples was determined using a laboratory micro-fluorimeter. In the course of the study, the technological conditions for converting the main part of phosphogypsum into a luminescent material based on calcium sulfide were established. It is shown that the process of obtaining luminescent CaS consists of dehydration stages: the initial stage, carried out at a temperature of 373 K to remove physically bound water, and the final stage, at a temperature of 1073 K – to remove crystallization water, as well as the stage of phosphogypsum reduced at a temperature of 1173 K for 0.5 h. An environmentally friendly material-sucrose-is considered as a reducing agent. It is shown that in the case of changing the technological modes of reduction the luminescent material cannot be obtained. Conducting the reduction process at a temperature of 773 K is accompanied by obtaining a sample contaminated with products of incomplete decomposition of the organic component of the charge. In this case, the sample does not contain calcium sulfide. Under prolonged isothermal exposure at a temperature of 1173 K, repeated oxidation of samples with loss of luminescence ability was observed. Optimal technological modes for obtaining materials with phosphor properties are formulated. According to the results of X-ray phase analysis, samples that do not show luminescence capacity contain calcium sulfate as the main phase. Samples-phosphors consist of a mixture of calcium sulfate and sulfide. Results obtained open up wide opportunities for involving in the re-processing of production waste to obtain cheap products in demand.*

**Key words:** luminescent material, waste, phosphogypsum, calcium sulfate reduction, calcium sulfide

### Для цитирования:

Шабельская Н.П., Подковырина Ю.С., Скорынина А.А., Васильева Е.А., Яковенко Е.А. Особенности синтеза неорганического люминесцентного материала из фосфогипса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 46–52

### For citation:

Shabelskaya N.P., Podkovyrina Yu.S., Skorynina A.A., Vasilieva E.V., Yakovenko E.A. Features of synthesis of inorganic luminescent material from phosphogypsum. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 10. P. 46–52

### ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения экологической безопасности промышленных предприятий необходимо создание замкнутых производственных циклов. Одним из критериев «зеленых» технологий является вовлечение отходов производства во вторичную переработку. К числу многотоннажных отходов можно отнести фосфогипс, который образуется при производстве ортофосфорной кислоты сер-

нокислотным методом из апатитового сырья. Складирование фосфогипса приводит к образованию отвалов, занимающих значительные площади, нарушающих экосистему [1-3]. Фосфогипс может быть рассмотрен как полезное ископаемое с нулевыми затратами на добычу и исходное сырье для получения ценных продуктов, например, редкоземельных элементов [4-8], композиционных материалов для удаления ионов хрома из

водных растворов [9]. В настоящее время значительное количество фосфогипса направляют на получение строительных материалов: цемента [10-12], несгорающих стеновых панелей [6, 13, 14], стеклокерамики [15].

В современном мире материалы, обладающие люминесцентными свойствами, находят все более широкое применение [16-18]. Они могут быть использованы не только традиционно, для получения красителей в промышленности полимерных материалов, но и как хемосенсоры ряда металлов [19]. В качестве люминесцентных материалов применяют силикаты, фосфаты, сульфиды и другие соединения щелочно-земельных и переходных элементов. Сульфид кальция является одним из широко распространенных люминофоров [20-22]. Проблеме восстановления сульфата кальция, являющегося основным компонентом фосфогипса, посвящен ряд публикаций [23-26].

Целью исследования являлось изучение технологических особенностей получения неорганического люминесцентного материала из фосфогипса, что позволит осуществить комплексный подход к решению проблемы синтеза экономичных востребованных продуктов из отходов производства.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения неорганических люминофорных материалов был использован фосфогипс (ФГ) для сельского хозяйства (ТУ 113-08-418-94 (с изменениями 1-12)) с содержанием двухводного сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 99% (масс.). В качестве восстановителя использовали сахарозу ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) (ГОСТ 33222-2015).

Фосфогипс был предварительно высушен при температуре 100 °С до постоянного веса в электрическом сушильном шкафу и прокален в течение 1 ч при температуре 800 °С для перевода дигидрата в ангидрит.

Для приготовления образцов использовали фосфогипс и сахарозу (в пересчете на углерод) в мольном соотношении  $\text{CaSO}_4/\text{C} = 1/2$ , как было показано ранее [24], такое соотношение сульфат кальция / восстановитель является оптимальным. Для установления вида восстанавливающегося соединения была проведена модельная реакция с применением сульфата кальция двухводного марки «х.ч.».

Фосфогипс (или сульфат кальция) и восстановитель отвешивали с точностью 0,01 г на технических электронных весах, гомогенизировали в течение 30 с в смесителе мощностью 0,45 кВт со скоростью 1500 об/мин., помещали в алундо-

вых тиглях в рабочее пространство муфельной печи и подвергали термообработке в различных технологических режимах, приведенных в табл. 1. Охлаждение образцов медленное, с печью до комнатной температуры.

Далее образцы разделяли под действием ультрафиолетового излучения, отделяя светящуюся часть от не светящейся. Для изучения способности образцов к люминесценции их освещали люминесцентной ультрафиолетовой лампой Camelion FT5 BLACK LIGHT, без солнечного света.

Таблица 1

#### Состав образцов и режим термообработки

Table 1. Samples composition and heat treatment mode

Образец	Основной компонент	Термообработка	
		Температура, °С	Продолжительность, ч
1	ФГ	500	2
2	ФГ	900	0,5
3	ФГ	900	0,5
4	ФГ	900	1
5	$\text{CaSO}_4$	900	1

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали Cu-K $\alpha$  излучение), микрофотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200. Тестовые измерения спектров флуоресценции проводили на флуоресцентном спектрофотометре Agilent Cary Eclipse. Определение элементного состава проводили на лабораторном микро-флуориметре BrukerM4 TRONADO с пространственным разрешением 25 мкм в ЦКП «Наноразмерная структура вещества». Перед измерением каждый образец был помещен на спрессованную таблетку из 0,5 г борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и повторно спрессован. Измерения элементного состава проводили в режиме Multi-Point, который позволяет на поверхности образца равномерно задавать 150 точек, для каждой из которых измеряется спектр. Время выдержки в каждой точке составляло 4 с.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образец 1 представлял собой порошок черного цвета. По-видимому, температура термообработки 500 °С оказывается недостаточной для восстановления сульфата кальция в сульфид. Происходит неполное окисление сахарозы, образец загрязнен углеродом. Образцы 2-5 были белыми кристаллическими веществами. Образцы 2 и 3 отобраны из одной пробы (2 – обладает свой-

ствами люминофора при облучении ультрафиолетовым светом, 3 – не обладает). При формировании образца 4 использовали наибольшие изотермическую выдержку и температуру термообработки, люминесцентной способностью не обладает. Образец 5 изначально представлял собой реактивный сульфат кальция. После восстановления в сульфид перешло порядка 85% (масс.) сульфата кальция. Для исследований была отобрана часть, ярко светящаяся в ультрафиолете.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, образцы 1, 3 и 4 представляют собой сульфат кальция (Calcium Sulfate, PDF Number 010-71-4906). В качестве примера на рис. 1, кривая 1, приведена рентгенограмма образца 3. Образцы 2 и 5 – это смесь сульфата кальция и сульфида кальция (Calcium Sulfide, PDF Number 010-77-2011) (рис. 1, кривая 2).

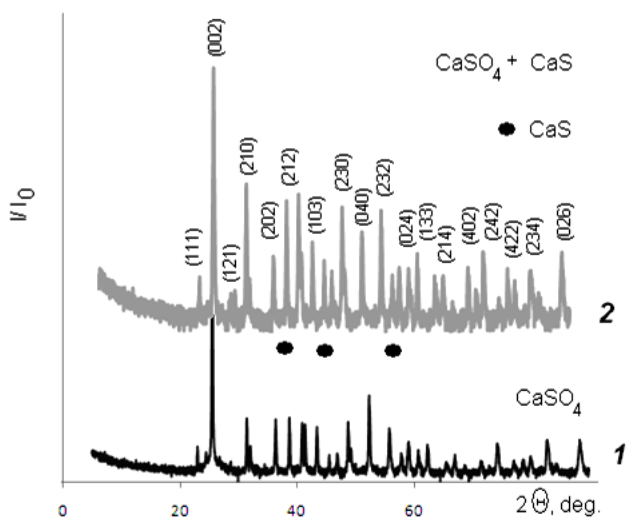
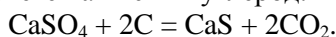


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1 – образец 3, 2 – образец 2. Индексированы линии, принадлежащие CaSO<sub>4</sub>  
 Fig. 1. X-ray patterns of samples: 1-sample 3, 2-sample 2. Indexed lines belonging to CaSO<sub>4</sub>

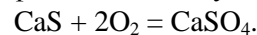
На рис. 2 приведены микрофотографии образцов 2 и 3. В образце 3 видны правильно сформированные кристаллы, характерные для сульфата кальция. Образец 2 представлен кристаллами различной формы, что подтверждает данные рентгенофазового анализа о наличии в образце смеси сульфата и сульфида кальция.

Можно предположить следующий механизм реакции образования сульфида кальция:  
 $CaSO_4 + C_{12}H_{22}O_{11} + 10O_2 = CaS + 12CO_2 + 11H_2O$ ,  
 или, в пересчете на чистый углерод:



Термодинамическую возможность и наибольшую вероятность протекания последней реакции обосновали авторы работы [24].

Образец 4, как было отмечено выше, был получен при термообработке при максимальной температуре в течение 1 ч. Эти технологические условия способствовали, по-видимому, повторному окислению сульфида кальция в сульфат по реакции:



Спектр измеренной рентгеновской флуоресценции представлен набором характеристических линий элементов в шкале интенсивности от энергии. В табл. 2 представлены результаты определения элементного состава образцов.

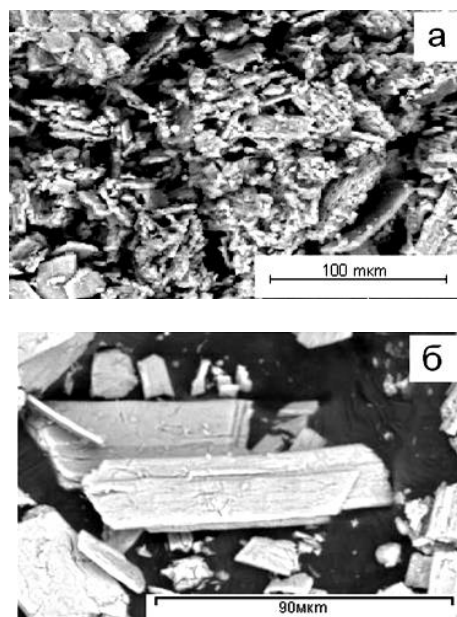


Рис. 2. Микрофотография образцов 2 (а) и 3 (б)  
 Fig. 2. Micrograph of samples 2 (a) and 3 (б)

Таблица 2  
 Содержание элементов согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа  
 Table 2. Content of elements according to X-ray fluorescence analysis data

№	Наличие люминофорных свойств	Содержание элементов, ат. %							
		Ca	S	P	Si	Sr	Fe	Gd	прочие
1	нет	54,4	45,3	0,83	0,39	0,11	0,01	-	-
2	да	55,4	43,6	0,76	0,16	0,16	0,01	-	-
3	нет	53,8	45,3	-	0,72	0,12	0,02	0,01	-
4	нет	55,0	41,9	2,30	0,37	0,15	-	0,02	0,27
5	да	53,7	46,2	0,15	-	0,01	-	-	-

Анализ данных рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, микроскопического анализов позволяет предположить, что в результате реакции восстановления сульфата кальция образуется сульфид кальция, который проявляет свойства люминесцентного материала при облучении излу-

чением ультрафиолетового диапазона. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа, образцы, проявляющие свойства люминесценции, содержат большее количество фосфора, чем кремния.

Под действием возбуждающего излучения ультрафиолетового диапазона образцы излучают в желто-оранжевой области спектра с максимумом длины излучения, приходящегося на 550-600 нм (рис. 3).

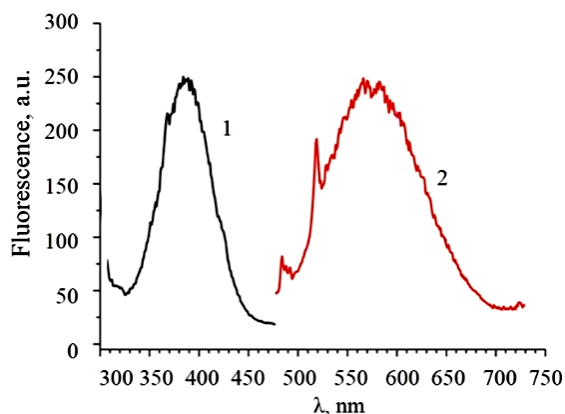


Рис. 3. Спектры люминесценции образца 2 (1 – спектр возбуждения, 2 – спектр флуоресценции)

Fig. 3. Luminescence spectra of sample 2 (1 - excitation spectrum, 2 - fluorescence spectrum)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Локшин Е.П., Тареева О.А., Седнева Т.А., Елизарова И.Р. Получение фосфорной кислоты сорбционной конверсией апатитового концентрата с использованием сульфокатионита в натриевой или калиевой формах *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 78-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.5851.
2. Yang J., Ma L., Liu H., Guo Z., Dai Q., Zhang W., Bounkhong K. Chemical behavior of fluorine and phosphorus in chemical looping gasification using phosphogypsum as an oxygen carrier. *Chemosphere.* 2020. V. 248. P. 125979. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125979.
3. Plyatsuk L., Balintova M., Chernysh Y., Demcak S., Holub M., Yakhnenko E. Influence of phosphogypsum dump on the soil ecosystem in the Sumy region (Ukraine). *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 24. P. 5559. DOI: 10.3390/app9245559.
4. Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Извлечение редкоземельных элементов из твердых отходов производства фосфорной кислоты с последующей сорбцией на катионообменных смолах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 87-93. DOI: 10.6060/tcct.20176010.5571.
5. Фирсов А.В., Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П. Сорбция редкоземельных металлов из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты на сильнокислотном макропористом катионите. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 4. С. 50-54. DOI: 10.6060/tcct.20165904.5321.

Таким образом, на основании ряда проведенных исследований, можно сформулировать наиболее оптимальные из изученных технологические условия синтеза люминесцентного материала из фосфогипса: температура термообработки 900 °С, изотермическая выдержка в течение 0,5 ч.

#### ВЫВОДЫ

Предложен простой способ получения люминесцентного материала из отходов производства ортофосфорной кислоты сульфатным методом.

Установлены технологические условия перевода основной части фосфогипса – сульфата кальция – в люминесцентный материал на основе сульфида кальция. Показано, что процесс получения люминесцентного CaS состоит из стадий обезвоживания (при 100 °С для удаления физически связанной воды и при 800 °С – для удаления кристаллизационной воды) и восстановления фосфогипса сахарозой при температуре 900 °С в течение 0,5 ч.

Показано, что в случае изменения технологических режимов восстановления люминесцентный материал синтезировать не удастся.

Полученные результаты открывают широкие возможности вовлечения в повторную переработку отходов производства с получением дешевых востребованных продуктов.

#### REFERENCES

1. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Sedneva T.A., Elizarova I.R. Preparation of phosphoric acid by sorption conversion of Apatite concentrate using sulfocationite in sodium or potassium forms. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 1. P. 78-85 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.5851.
2. Yang J., Ma L., Liu H., Guo Z., Dai Q., Zhang W., Bounkhong K. Chemical behavior of fluorine and phosphorus in chemical looping gasification using phosphogypsum as an oxygen carrier. *Chemosphere.* 2020. V. 248. P. 125979. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125979.
3. Plyatsuk L., Balintova M., Chernysh Y., Demcak S., Holub M., Yakhnenko E. Influence of phosphogypsum dump on the soil ecosystem in the Sumy region (Ukraine). *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 24. P. 5559. DOI: 10.3390/app9245559.
4. Artamonov A.V., Smirnova D.N., Smirnov N.N., Ilyin A.P. Extraction of rare earth elements from solid wastes of phosphoric acid production with subsequent sorption on cation exchange resins. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 87-93 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20176010.5571.
5. Firsov A.V., Artamonov A.V., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Kochetkov S.P. Sorption of rare earth metals from neuverenno dihydrate wet-process phosphoric acid in a strongly acidic, macroporous cation exchange resin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 4. P. 50-54 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165904.5321.

6. **Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Barabash D.E.** Structure-forming role and properties of phosphogypsum in unburned technology of wall materials and rare-earth metals concentrate simultaneous production. *IOP Conf. Series: Mat. Sci. and Eng.* 2019. V. 687. N 2. P. 022028. DOI: 10.1088/1757-899X/687/2/022028.
7. **Malyshev A.S., Kirillov S.V., Kirillov E.V., Bunkov G.M., Botalov M.S., Smyshlyaev D.V., Rychkov V.N.** Influence of mechanoactivation on kinetics of REE leaching from phosphogypsum. *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2174. P. 020038. DOI: 10.1063/1.5134189.
8. **Hagag M.S., Morsy A.M.A., Ali A.H., El-Shiekh A.S.** Adsorption of rare earth elements onto the phosphogypsum a waste byproduct. *Water, Air, Soil Pollution.* 2019. V. 230. N 12. P. 308. DOI: 10.1007/s11270-019-4362-z.
9. **Lian G., Wang B., Lee X., Li L., Liu T., Lyu W.** Enhanced removal of hexavalent chromium by engineered biochar composite fabricated from phosphogypsum and distillers grains. *Sci. Total Environ.* 2019. V. 697. P. 134119. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134119.
10. **Gong X., Liu J., Sun Z., Li F.** Effects of phosphogypsum and calcined phosphogypsum content on the basic physical and mechanical properties of Portlan. *J. Test. Eval.* 2020. V. 48. N 5. P. JTE20180380. DOI: 10.1520/JTE20180380.
11. **Liu S., Ouyang J., Ren J.** Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construc. Build. Mat.* 2020. V. 243. P. 118226. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118226.
12. **Chen X., Gao J., Zhao Y.** Investigation on the hydration of hemihydrates phosphogypsum after post treatment. *Construc. Build. Mat.* 2019. V. 229. P. 116864. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116864.
13. **Kielė A., Vaičiukynienė D., Tamošaitis G., Bistrickaitė R.** Thermal properties of alkali activated slag plaster for wooden structures. *Scien. Rep.* 2020. V. 10. N 1. P. 726. DOI: 10.1038/s41598-020-57515-8.
14. **Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y., Shen X.** Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum. *Construc. Build. Mat.* 2020. V. 243. P. 118091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118091.
15. **Liu H., Yang J., Yang J., Ma L., Jiang M., Li Y., Cheng Y., Li Y., Cao Z.** Preparation of glass-ceramics from phosphogypsum. *IOP Conf. Series: Earth and Environ. Scien.* 2018. V. 199. N 4. P. 0420442018. DOI: 10.1088/1755-1315/199/4/042044.
16. **Ksenofontova K.V., Ksenofontov A.A., Khodov I A., Rumyantsev E.V.** Synthesis and study of spectral properties of amino acids –bodipy conjugates. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6101.
17. **Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Мамардашвили Н.Ж., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Крук М.М.** Флуоресцентные свойства фенил-содержащих изомеров палладиевых комплексов октаэтилпорфина в ацетонитриле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 63. Вып. 1. С. 71-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.6125.
18. **Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V.** Complex formation of europium(III) with photoditazine according to luminescence and IR spectroscopy. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 329–334. DOI: 10.1134/S0036023620030171.
6. **Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Barabash D.E.** Structure-forming role and properties of phosphogypsum in unburned technology of wall materials and rare-earth metals concentrate simultaneous production. *IOP Conf. Series: Mat. Sci. and Eng.* 2019. V. 687. N 2. P. 022028. DOI: 10.1088/1757-899X/687/2/022028.
7. **Malyshev A.S., Kirillov S.V., Kirillov E.V., Bunkov G.M., Botalov M.S., Smyshlyaev D.V., Rychkov V.N.** Influence of mechanoactivation on kinetics of REE leaching from phosphogypsum. *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2174. P. 020038. DOI: 10.1063/1.5134189.
8. **Hagag M.S., Morsy A.M.A., Ali A.H., El-Shiekh A.S.** Adsorption of rare earth elements onto the phosphogypsum a waste byproduct. *Water, Air, Soil Pollution.* 2019. V. 230. N 12. P. 308. DOI: 10.1007/s11270-019-4362-z.
9. **Lian G., Wang B., Lee X., Li L., Liu T., Lyu W.** Enhanced removal of hexavalent chromium by engineered biochar composite fabricated from phosphogypsum and distillers grains. *Sci. Total Environ.* 2019. V. 697. P. 134119. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134119.
10. **Gong X., Liu J., Sun Z., Li F.** Effects of phosphogypsum and calcined phosphogypsum content on the basic physical and mechanical properties of Portlan. *J. Test. Eval.* 2020. V. 48. N 5. P. JTE20180380. DOI: 10.1520/JTE20180380.
11. **Liu S., Ouyang J., Ren J.** Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construc. Build. Mat.* 2020. V. 243. P. 118226. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118226.
12. **Chen X., Gao J., Zhao Y.** Investigation on the hydration of hemihydrates phosphogypsum after post treatment. *Construc. Build. Mat.* 2019. V. 229. P. 116864. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116864.
13. **Kielė A., Vaičiukynienė D., Tamošaitis G., Bistrickaitė R.** Thermal of alkali activated slag plaster for wooden structures. *Scien. Rep.* 2020. V. 10. N 1. P. 726. DOI: 10.1038/s41598-020-57515-8.
14. **Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y., Shen X.** Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum. *Construc. Build. Mat.* 2020. V. 243. P. 118091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118091.
15. **Liu H., Yang J., Yang J., Ma L., Jiang M., Li Y., Cheng Y., Li Y., Cao Z.** Preparation of glass-ceramics from phosphogypsum. *IOP Conf. Series: Earth and Environ. Scien.* 2018. V. 199. N 4. P. 0420442018. DOI: 10.1088/1755-1315/199/4/042044.
16. **Ksenofontova K.V., Ksenofontov A.A., Khodov I A., Rumyantsev E.V.** Synthesis and investigation of spectral properties of BODIPY conjugates with amino acids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 5. P. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6101.
17. **Ivanova Y.B., Dmitrieva O.A., Mamardashvili N.Z., Semeikin A.S., Pukhovskaya S.G., Kruk M.M.** Fluorescent properties of phenyl-containing isomers of palladium complexes of octaethylporphine in acetonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 63. N 1. P. 71-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.6125.
18. **Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V.** Complex formation of europium(III) with photoditazine according to luminescence and IR spectroscopy. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 329–334. DOI: 10.1134/S0036023620030171.

19. **Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Бумагина Н.А., Антина Л.А., Вьюгин А.И.** Новые колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры на основе дипиррометиновых красителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 16-21. DOI: 10.6060/tcct.20165906.5397k.
20. **Rekha S., Anila E.I.** White light emitting dysprosium doped CaS nanophosphors synthesized by solid state diffusion method. *Mat. Chem. Phys.* 2019. V. 237. P. 121843. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121843.
21. **Tong X., Yang J., Wu P., Zhang X., Seo H.J.** Color tunable emission from CaS:Cu<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> rare-earth-free phosphors prepared by a simple carbon-thermal reduction method. *J. All. Comp.* 2019. V. 779. P. 399-403. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.325.
22. **Zhang N., Cheng R., Dong H., Li H., Liu W., Jiang B., Yang L.** Effect of ambient temperature on the emission spectra of Mg<sup>2+</sup>- and Ga<sup>3+</sup>-doped CaS:Eu<sup>2+</sup> red phosphors. *Springer Proc. in Phys.* 2019. V. 216. P. 113-119. DOI: 10.1007/978-981-13-5947-7\_13.
23. **Feng H., Xie R.** Phosphogypsum pyrolysis with mineralization agent under weak reducing atmosphere. *IOP Conf. Series: Earth Environ. Scien.* 2019. V. 295. N 5. P. 0520302019. DOI: 10.1088/1755-1315/295/5/052030.
24. **Zhu L., Zheng S.** Experimental study of preparing CaS from phosphogypsum with lignite. *IOP Conf. Series: Earth and Environ. Scien.* 2019. V. 267. N 3. P. 0320772019. DOI: 10.1088/1755-1315/267/3/032077.
25. **Shabelskaya N., Medvedev R., Gaidukova Y., Astachova M.** Phosphogypsum recycling into inorganic dyes. *E3S Web of Conf.* 2019. V. 140. P. 010022019. DOI: 10.1051/e3sconf/201914001002.
26. **Шабельская Н.П., Медведев Р.П.** Получение люминесцентного неорганического красителя из фосфогипса. *Обогащение руд*. 2019. № 5. С. 36-40. DOI: 10.17580/or.2019.05.07.
19. **Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Bumagina N.A., Antina L.A., V'yugin A.I.** New colorimetric and fluorescent chemosensors based on dipyrromethene dyes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 16-21 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165906.5397k.
20. **Rekha S., Anila E.I.** White light emitting dysprosium doped CaS nanophosphors synthesized by solid state diffusion method. *Mat. Chem. Phys.* 2019. V. 237. P. 121843. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121843.
21. **Tong X., Yang J., Wu P., Zhang X., Seo H.J.** Color tunable emission from CaS:Cu<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> rare-earth-free phosphors prepared by a simple carbon-thermal reduction method. *J. All. Comp.* 2019. V. 779. P. 399-403. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.325.
22. **Zhang N., Cheng R., Dong H., Li H., Liu W., Jiang B., Yang L.** Effect of ambient temperature on the emission spectra of Mg<sup>2+</sup>- and Ga<sup>3+</sup>-doped CaS:Eu<sup>2+</sup> red phosphors. *Springer Proc. in Phys.* 2019. V. 216. P. 113-119. DOI: 10.1007/978-981-13-5947-7\_13.
23. **Feng H., Xie R.** Phosphogypsum pyrolysis with mineralization agent under weak reducing atmosphere. *IOP Conf. Series: Earth Environ. Scien.* 2019. V. 295. N 5. P. 0520302019. DOI: 10.1088/1755-1315/295/5/052030.
24. **Zhu L., Zheng S.** Experimental study of preparing CaS from phosphogypsum with lignite. *IOP Conf. Series: Earth and Environ. Scien.* 2019. V. 267. N 3. P. 0320772019. DOI: 10.1088/1755-1315/267/3/032077.
25. **Shabelskaya N., Medvedev R., Gaidukova Y., Astachova M.** Phosphogypsum recycling into inorganic dyes. *E3S Web of Conf.* 2019. V. 140. P. 010022019. DOI: 10.1051/e3sconf/201914001002.
26. **Shabelskaya N.P., Medvedev R.P.** Obtaining a luminescent inorganic dye from phosphogypsum. *Obogashchenie Rud.* 2019. V. 2019. N 5. P. 36-40. DOI: 10.17580/or.2019.05.07.

Поступила в редакцию 11.03.2020  
Принята к опубликованию 04.08.2020

Received 11.03.2020  
Accepted 04.08.2020