

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА (II) ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**Н.П. Шабельская, М.А. Егорова, А.В. Арзуманова, Е.А. Яковенко, В.М. Забабурин, А.В. Вяльцев**

Нина Петровна Шабельская*, Марина Александровна Егорова, Анна Валерьевна Арзуманова, Елена Александровна Яковенко, Владимир Михайлович Забабурин, Александр Владимирович Вяльцев

Кафедра Экологии и промышленной безопасности, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346430

E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru *

В работе получены композиционные материалы на основе феррита кобальта (II), который является перспективным объектом исследования в качестве магнитного материала. Так, известно его использование для получения органо/неорганических и неорган/неорганических композиций. Введение феррита кобальта позволяет придать новые свойства материалам-носителям. В качестве носителя использованы отходы производства фосфорной кислоты – фосфогипс, золошлаковых отходов тепловых электрических станций и стеклобоя – пеностекло, активированный уголь. Поиск способа переработки отходов с получением новых композиционных материалов является актуальной задачей химической технологии. Полученные образцы были изучены при помощи рентгенофазового анализа, электронной микроскопии. В ходе проведенного исследования показана принципиальная возможность использования указанного ряда производственных отходов для синтеза каталитически активных материалов. Фотокаталитические реакции широко применяют в процессах водоподготовки для очистки сточных вод от органических загрязнителей. Предложен простой метод получения композиционных материалов состава пеностекло/феррит кобальта (II), фосфогипс/феррит кобальта (II), активированный уголь/феррит кобальта (II). Изучены каталитические свойства синтезированных материалов в процессе окислительной деструкции органического красителя в присутствии пероксида водорода. Установлено, что наиболее высокая активность в заданных условиях наблюдается для композита активированный уголь/феррит кобальта (II): полное удаление органического красителя из водного раствора достигается через 90 мин от начала протекания реакции. Композит на основе фосфогипса проявляет наименее выраженную активность. Полученные результаты могут служить ориентиром для выбора способа получения нетоксичных материалов, перспективных для применения в системах водоподготовки и обеспечения экологической безопасности промышленных предприятий, использующих в производственном процессе органические красители.

Ключевые слова: феррит кобальта, отходы, очистка водных растворов, фосфогипс, стеклобой

Для цитирования:

Шабельская Н.П., Егорова М.А., Арзуманова А.В., Яковенко Е.А., Забабурин В.М., Вяльцев А.В. Получение композиционных материалов на основе феррита кобальта (II) для очистки водных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 95–102

For citation:

Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Arzumanova A.V., Yakovenko E.A., Zababurin V.M., Vyaltsev A.V. Preparation of composite materials based on cobalt (II) ferrite for purification of aqueous solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 2. P. 95–102

PREPARATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON COBALT (II) FERRITE FOR PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS

N.P. Shabelskaya, M.A. Egorova, A.V. Arzumanova, E.A. Yakovenko, V.M. Zababurin, A.V. Vyaltsev

Nina P. Shabelskaya*, Marina A. Egorova, Anna V. Arzumanova, Elena A. Yakovenko, Vladimir M. Zababurin, Alexander V. Vyaltsev

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

E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru *

In this paper, composite materials based on cobalt (II) ferrite, which is a promising object of research as a magnetic material, are obtained. Thus, it is known to be used for producing organo / inorganic and non-organo/inorganic compositions. The introduction of cobalt ferrite makes it possible to give new properties to carrier materials. As a carrier, waste from the production of phosphoric acid – phosphogypsum, ash – and – slag waste from thermal power stations and cullet-foam glass, and activated carbon were used. Finding a way to process waste to produce new composite materials is an urgent task of chemical technology. The obtained samples were studied using X-ray phase analysis and electron microscopy. In the course of the conducted research, the principal possibility of using the specified number of production wastes for the synthesis of catalytically active materials is shown. Photocatalytic reactions are widely used in water treatment processes for wastewater treatment from organic pollutants. A simple method for obtaining composite materials of the composition of foam glass/ cobalt ferrite (II), phosphogypsum/ cobalt ferrite (II), activated carbon/ cobalt ferrite (II) is proposed. The catalytic properties of synthesized materials in the process of oxidative destruction of an organic dye in the presence of hydrogen peroxide are studied. It was found that the highest activity under the specified conditions is observed for the activated carbon/ cobalt (II) ferrite composite: complete removal of the organic dye from the aqueous solution is achieved after 90 min from the beginning of the reaction. The phosphogypsum-based composite shows the least pronounced activity. The results obtained can serve as a guide for choosing a method for producing non-toxic materials that are promising for use in water treatment systems and ensuring environmental safety of industrial enterprises that use organic dyes in the production process.

Key words: cobalt ferrite, waste, aqueous solutions purification, phosphogypsum, cullet

ВВЕДЕНИЕ

Осложнение экологической обстановки диктует необходимость разработки новых «зеленых» технологий и материалов. Одной из актуальных задач современной химии и химической технологии является переработка отходов производства с вовлечением их в промышленные процессы. Фосфогипс, стеклобой, углеродсодержащие материалы относятся к многотоннажным отходам. В частности, при производстве экстракционной фосфорной кислоты образуется фосфогипс, представляющий собой сульфат кальция с рядом минеральных добавок [1-3]. Проблеме переработки этого отхода производства посвящен ряд публикаций [2, 4-10]. Как правило, фосфогипс изучают с целью возможности получения неорганических продуктов: редкоземельных элементов [2], сульфоалюмината [5] и карбоната кальция [5-8], применения для мелиорации земель [9, 10]. Стеклобой может быть использован [11-15] для получения различных пористых

композиций. Активированный уголь может быть получен из различных органических отходов производства (лузга, опилки и т.п.). Ввиду развитой поверхности активированные угли находят широкое применение в качестве каталитически и адсорбционно активных материалов [16-19]. Феррит кобальта (II) CoFe_2O_4 обладает комплексом важных для технического использования характеристик: это магнитный материал [20], который активно применяют в качестве катализаторов [21-29], адсорбентов органических красителей [30, 31].

Одним из активно развивающихся направлений химической технологии является синтез и изучение свойств композиционных материалов. С этой позиции феррит кобальта (II) является перспективным объектом исследования. Так, известно его использование для получения орго/неорганического каталитически активного материала [18, 19, 21-24, 32], а также неорго/неорганических композиций [20, 33]. Фотокаталитические ре-

акции широко применяют в процессах водоподготовки для удаления органических красителей [18, 22, 24, 34]. Целью данного исследования являлось изучение возможности получения композиционных материалов на основе феррита кобальта (II) на пеностекле, активированном угле, фосфогипсе и их применение в процессах фотокаталитической деструкции органического красителя под действием пероксида водорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза композиционных материалов использовали следующие технологические приемы.

1. Для получения композита пеностекло/CoFe₂O₄ (ПС/ФК) было использовано пеностекло, синтезированное согласно технологии, подробно описанной в работе [35]. Пеностекло измельчали и рассеивали на фракции. Для дальнейших экспериментов использовали фракцию 0,75-1,5 мм.

2. Для получения композита фосфогипс/CoFe₂O₄ (ФГ/ФК) был использован фосфогипс для сельского хозяйства (согласно ТУ 113-08-418-94 (с изменениями 1-12)) с содержанием двуводного сульфата кальция (CaSO₄·2H₂O) не менее 99% (масс.). Фосфогипс был предварительно высушен при температуре 100 °С до постоянного веса в электрическом сушильном шкафу и прокален при температуре 800 °С в течение 1 ч.

3. Для получения композита активированный уголь/CoFe₂O₄ (АУ/ФК) использовали активированный уголь с размером зерен не более 0,5 мм.

Синтез композиционных материалов проводили с использованием технологии, подробно описанной в работе [36]. Для формирования феррита кобальта (II) на поверхности наполнителя (пеностекло, фосфогипс, активированный уголь) были использованы растворы с концентрацией 1,0 моль/л. Приготовление растворов проводили из реактивов Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O квалификации «х.ч.». Наполнитель в количестве, г: ФГ – 4,5; ПС – 5,0; АУ – 2,0, помещали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, добавляли растворы нитрата железа (III) (50 мл) и нитрата кобальта (II) (25 мл), 15 мл 25%-ного водного раствора аммиака, затем 25 мл раствора лимонной кислоты с концентрацией 6,25 моль/л, выпаривали до образования сухого остатка и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали Cu-Kα излучение), микрофотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200. Съемку изображений вели при ускоря-

ющем напряжении до 30 кВ в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

Размер кристаллов (D) определяли по линии (311) по формуле Дебая-Шеррера

$$D = 0,9 \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta),$$

где $\lambda = 1,5406$ нм – длина волны, B – полная ширина пика на уровне половины интенсивности, θ – угол дифракции.

Изучение фотокаталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого с концентрацией 40 мг/л. В типичной процедуре, 10 мл исходного раствора метилового оранжевого помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0,0010 г синтезированного материала, 0,5 мл раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л (для создания среды pH 2) и 10 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3% (масс.). Полученную систему перемешивали и помещали в темное пространство. Далее освещали галогенной лампой (2850 К, световой поток 1180 лм). Расстояние от лампы до реакционной системы 10 см. Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотокolorиметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4,2 через определенные интервалы времени. Расчет количества метилового оранжевого, подвергшегося каталитической деструкции (P), проводили по формуле

$$P = C/C_0,$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, мг/л; C – текущее значение концентрации раствора, мг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 2), полученный композиционный материал ПС/ФК (образец № 2) представляет собой алюмосиликат натрия с примерной формулой NaAlSiO₄ (PDF Number 000-19-1176) и CoFe₂O₄ со структурой кубической шпинели (PDF Number 000-01-1121), параметр элементарной ячейки $a = 0,839$ нм. Образец № 1 ФГ/ФК представляет собой безводный сульфат кальция и феррит кобальта (II) (рис. 1, кривая 1). Образец № 3 АУ/ФК содержит линии, характеризующие фазу феррита кобальта (II) (углерод рентгеноаморфен).

На рис. 2 приведены микрофотографии композиционных материалов (для примера выбраны наиболее характерные образцы 2 и 3). На рис. 2а видно, что материал представляет собой композицию из пеностекла (серый материал) с включениями феррита кобальта (II) (более светлые

области). Аналогичная картина видна в случае композита АУ/ФК (рис. 2б).

Расчет размеров кристаллов по методу Дебая-Шеррера для носителя и феррита кобальта (II) приведен в таблице.

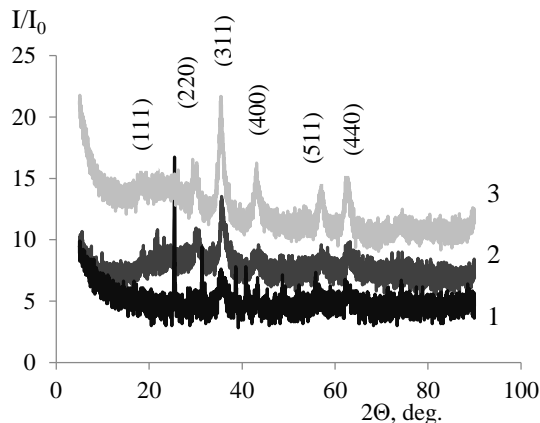


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных композиционных материалов: 1 – ФГ/CoFe₂O₄, 2 – ПС/CoFe₂O₄, 3 – АУ/CoFe₂O₄. Индексированы линии, принадлежащие CoFe₂O₄
 Fig. 1. X-ray patterns of synthesized composite materials: 1 - phosphogypsum/CoFe₂O₄, 2 - foam glass /CoFe₂O₄, 3- activated carbon/CoFe₂O₄. Indexed lines belonging to CoFe₂O₄

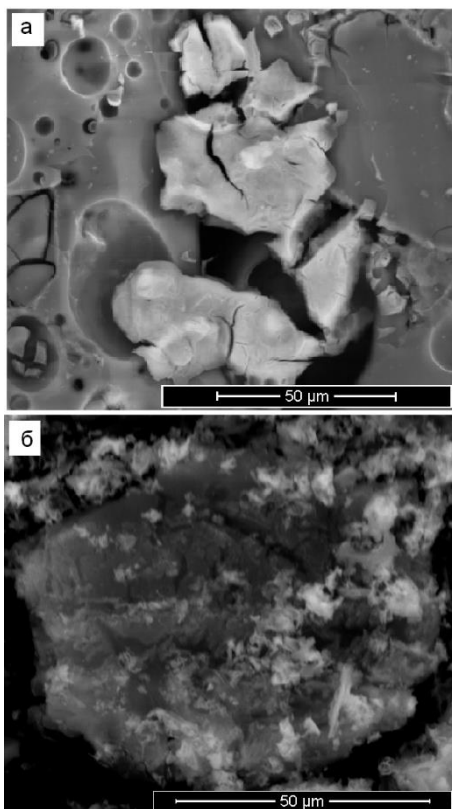


Рис. 2. Микрофотографии синтезированных композиционных материалов: а – ПС/CoFe₂O₄, б – АУ/CoFe₂O₄
 Fig. 2. Micrographs of synthesized composite materials: a - foam glass/CoFe₂O₄, б - activated carbon/CoFe₂O₄

Таблица

Размерная характеристика образцов

Table. The dimensional characteristics of the samples

Образец		Размер, нм		
№	Состав	Носитель	CoFe ₂ O ₄	
1	ФГ/ФК	ФГ	6,57	1,67
2	ПС/ФК	ПС	5,30	1,99
3	АУ/ФК	АУ	-	1,82

Экспериментально полученные зависимости скорости разложения органического красителя под действием пероксида водорода приведены на рис. 3а. Согласно полученным данным, все синтезированные композиционные материалы проявляют каталитическую активность в исследуемой реакции. Наименее активным оказался образец № 1 – фосфогипс/CoFe₂O₄: с его помощью удается удалить до 25% органического красителя из водного раствора за 210 мин. Среднюю каталитическую активность проявляет образец № 2 ПС/ФК, при использовании этого композиционного материала удается достичь полного удаления красителя в течение 210 мин. Фосфогипс и пеностекло проявили свойства инертного носителя по отношению к изучаемому процессу (рис. 3а). Активированный уголь проявляет высокую активность в реакции, в его присутствии удалено до 70% красителя. Наиболее высокую каталитическую активность проявляет композит АУ/ФК. С его помощью полное удаление органического красителя из раствора возможно в течение 90 мин. В этом случае можно говорить о синергизме свойств носителя и магнитного материала (активированный уголь с нанесенным ферритом кобальта (II) обладает более высокой каталитической активностью, удаление органического красителя за одинаковый промежуток времени композиционным материалом АУ/ФК выше на 27-70% по сравнению с «чистым» активированным углем).

На рис. 3б приведена степень очистки водного раствора через 90 мин от начала реакции. Видно, что для образца ПС/ФК степень очистки составляет 58%, для ФГ/ФК 8%, для АУ/ФК 100%.

По окончании процесса полученные композиционные материалы были выведены из реакционной системы при помощи магнита (за счет наличия в системе магнитного феррита кобальта (II)). Наиболее активный материал – образец № 3 (активированный уголь/CoFe₂O₄) был использован повторно. Испытания показали, что активность полученного композиционного материала АУ/CoFe₂O₄ не опускается ниже 90% после 3 циклов.

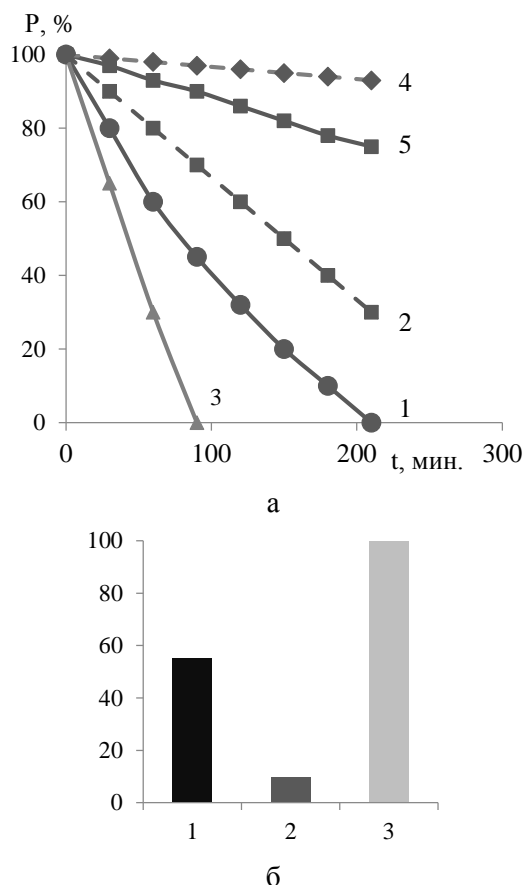


Рис. 3. Временная зависимость количества метилового оранжевого (а) и степень очистки через 90 мин от начала реакции (б): 1 – ПС/CoFe₂O₄, 2 – АУ, 3 – АУ/CoFe₂O₄, 4 – ФГ, ПС, 5 – ФГ/CoFe₂O₄

Fig. 3. Time dependence of the amount of methyl orange (a) and the degree of purification after 90 min from the beginning of the reaction (б): 1 - foam glass/CoFe₂O₄, 2 - activated carbon, 3 - activated carbon/CoFe₂O₄, 4 – phosphogypsum, foam glass, 5 - phosphogypsum/CoFe₂O₄

Таким образом, показана принципиальная возможность применения синтезированных композиционных материалов на основе отходов производства в качестве каталитически активных материалов для очистки водных растворов от примесей

ЛИТЕРАТУРА

1. **Норов А.М.** Научно-исследовательскому институту по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я.В. Самойлова – 100 лет. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 124-129.
2. **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.

органических красителей. Следует отметить, что полученные материалы позволяют существенно снизить стоимость каталитически активных соединений (феррита кобальта (II)) за счет использования более дешевого носителя. Полученные результаты открывают широкий спектр возможностей синтеза материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители, на основе отходов химической и угольной промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Предложен простой метод получения композиционных материалов состава пеностекло/CoFe₂O₄, фосфогипс/CoFe₂O₄, активированный уголь/CoFe₂O₄. Показана возможность использования отходов (органических и неорганических): стеклобоя, золошлаковых отходов ТЭС, фосфогипса, активированного угля, для получения композитов, пригодных для применения в качестве носителя каталитически активного вещества.

2. Изучены каталитические свойства синтезированных материалов в процессе окислительной деструкции органического красителя в присутствии пероксида водорода. Установлено, что наиболее высокая активность в заданных условиях наблюдается для композита активированный уголь/CoFe₂O₄: полное удаление органического красителя из водного раствора достигается через 90 мин от начала протекания реакции. Композит на основе фосфогипса проявляет наименее выраженную активность.

3. Полученные результаты могут служить ориентиром для выбора способа получения нетоксичных материалов, перспективных для применения в системах водоподготовки и обеспечения экологической безопасности промышленных предприятий, использующих в производственном процессе органические красители.

REFERENCES

1. **Norov A.M.** Research Institute for fertilizers and insectofungicides named after Professor Ya. V. Samoilov – 100 years old. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 9. P. 124-129 (in Russian).
2. **Artamonov A.V., Smirnova D.N., Smirnov N.N., Pyin A.P.** Extraction of rare earth elements from solid waste 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.

3. 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.
4. Шабельская Н.П., Васильева Е., Яковенко Е.А., Подковырина Ю.С., Скорынина А.А. Особенности синтеза неорганического люминесцентного материала из фосфогипса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 46-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6235.
5. Telesca A., Marroccoli M., Winnefeld F. Synthesis and characterisation of calcium sulfoaluminate cements produced by different chemical gypsums. *Adv. Cement Res.* 2019. V. 31. N 3. P. 113-123. DOI: 10.1680/jadcr.18.00122.
6. Yang B.J., Yang M.M., Wang B.N., Fang X.Y., Wan Q. A new route to synthesize calcium carbonate microspheres from phosphogypsum. *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. N 4. P. 045042. DOI: 10.1088/2053-1591/aafadf.
7. Altiner M., Top S., Kaymakoglu B., Seckin I.Y., Vapur H. Production of precipitated calcium carbonate particles from gypsum waste using venturi tubes as a carbonation zone. *J. CO₂ Utilization.* 2019. V. 29. P. 117-125. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.12.004.
8. Ennaciri Y., Bettach M. Procedure to convert phosphogypsum waste into valuable products. *Mater. Manuf. Proc.* 2018. V. 33. N 16. P. 1727-1733. DOI: 10.1080/10426914.2018.1476763.
9. Федотов П.С., Петропавловский И.А., Норов А.М., Малавин А.С., Овчинникова К.Н. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20-5S с использованием различного фосфатного сырья. *Хим. пром-ть сегодня*. 2016. № 2. С. 6-11.
10. 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. *Arch. Agr. Soil Sci.* 2019. V. 65. N 3. P. 385-399. DOI: 10.1080/03650340.2018.1505041.
11. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Васильева М.Н., Симонова Н.С. Рециклинг отходов флотации молибденовых руд Сорского ГОКа в производстве ячеистой теплоизоляционно-конструкторской керамики. *Обогащение руд*. 2017. № 1(367). С. 40-45. DOI: 10.17580/or.2017.01.08.
12. Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Косарев А.С., Карандашова Н.С., Смолий В.А., Яценко Л.А. Синтез пено-стекла с использованием шлаков и глицериновой порообразующей смеси. *Физ. и хим. стекла*. 2018. Т. 44. № 2. С. 199-205. DOI: 10.1134/S1087659618020177.
13. Praxedes F.M., Teixeira J.V.U., da Luz P.T.S., Fernandez O.J.C., Figueira B.A.M., Araujo S.M.S.D. Use of industrial residues for production of cellular glasses of low environmental impact. *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. P. 065513. DOI: 10.1088/2053-1591/ab0fd7.
14. da Silva R.C., Kubaski E.T., Tenorio-Neto E.T., Lima-Tenorio M.K., Tebcherani S.M. Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix. *J. Non-Crystalline Solids.* 2019. V. 511. P. 177-182. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.003.
15. Мирюк О.А. Влияние наполнителей на свойства жидкостекольных композиций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 51-56. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5915.
3. 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.* 2019. V. 63. N 1. P. 78-85 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.5851.
4. Shabelskaya N.P., Vasilieva E.V., Yakovenko E.A., Podkovyrina Yu.S., Skorynina A.A. Features of synthesis of inorganic luminescent material from phosphogypsum. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 10. P. 46-52 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6235.
5. Telesca A., Marroccoli M., Winnefeld F. Synthesis and characterisation of calcium sulfoaluminate cements produced by different chemical gypsums. *Adv. Cement Res.* 2019. V. 31. N 3. P. 113-123. DOI: 10.1680/jadcr.18.00122.
6. Yang B.J., Yang M.M., Wang B.N., Fang X.Y., Wan Q. A new route to synthesize calcium carbonate microspheres from phosphogypsum. *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. N 4. P. 045042. DOI: 10.1088/2053-1591/aafadf.
7. Altiner M., Top S., Kaymakoglu B., Seckin I.Y., Vapur H. Production of precipitated calcium carbonate particles from gypsum waste using venturi tubes as a carbonation zone. *J. CO₂ Utilization.* 2019. V. 29. P. 117-125. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.12.004.
8. Ennaciri Y., Bettach M. Procedure to convert phosphogypsum waste into valuable products. *Mater. Manuf. Proc.* 2018. V. 33. N 16. P. 1727-1733. DOI: 10.1080/10426914.2018.1476763.
9. Fedotov P.S., Petropavlovskiy I.A., Norov A.M., Mal'yavin A.S., Ovchinnikova K.N. Obtaining PKS-fertilizers of the 0-20-20-5S brand using various phosphate raw materials. *Khim. Prom. Segodnya*. 2016. N 2. P. 6-11 (in Russian).
10. 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. *Arch. Agr. Soil Sci.* 2019. V. 65. N 3. P. 385-399. DOI: 10.1080/03650340.2018.1505041.
11. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Vasileva M.N., Simonova N.S. recycling of flotation waste of molybdenum ores of Sorsky GOK in the production of cellular thermal insulation and design ceramics. *Obogashchenie Rud*. 2017. N 1(367). P. 40-45 (in Russian). DOI: 10.17580/or.2017.01.08.
12. Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Kosarev A.S., Karandashova N.S., Smolii V.A., Yatsenko L.A. Synthesis of foamed glass based on slag and a glycerol pore-forming mixture. *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. N 2. P. 152-155. DOI: 10.1134/S1087659618020177.
13. Praxedes F.M., Teixeira J.V.U., da Luz P.T.S., Fernandez O.J.C., Figueira B.A.M., Araujo S.M.S.D. Use of industrial residues for production of cellular glasses of low environmental impact. *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. P. 065513. DOI: 10.1088/2053-1591/ab0fd7.
14. da Silva R.C., Kubaski E.T., Tenorio-Neto E.T., Lima-Tenorio M.K., Tebcherani S.M. Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix. *J. Non-Crystalline Solids.* 2019. V. 511. P. 177-182. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.003.
15. Miryuk O.A. Influence of fillers on the properties of liquid-glass compositions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 51-56 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5915.

16. **Артемьянов А.П., Земскова Л.А.** Удаление хлорфенолов из растворов адсорбцией и окислением в присутствии модифицированного активированного углеродного волокна. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 138-144. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5821.
17. **Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А.** Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента ФАС при прохождении через него паров воды и ацетона. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 43-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5807.
18. **Yang Z., Li Y., Zhang X., Cui X., He S., Liang H., Ding A.** Sludge activated carbon-based CoFe₂O₄-SAC nanocomposites used as heterogeneous catalysts for degrading antibiotic norfloxacin through activating peroxy monosulfate. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 384. N 123319. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123319.
19. **Ma Q., Nengzi L.-C., Zhang X., Zhao Z., Cheng X.** Enhanced activation of persulfate by AC@CoFe₂O₄ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin. *Separat. Purificat. Technol.* 2020. V. 223. 115978. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115978.
20. **Zhao Y., Li J., Yin Z., Zhang X., Huang J., Cao L., Wang H.** Interface-mediated local conduction at tubular interfaces in BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites. *J. Alloys Comp.* 2020. V. 823. P. 153699. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153699.
21. **Qian M., Cheng X., Sun T., Tian J., Isimjan T.T., Shi Z., Yang X.** Synergistic catalytic effect of N-doped carbon embedded with CoFe-rich CoFe₂O₄ clusters as highly efficient catalyst towards oxygen reduction. *J. Alloys Comp.* 2020. V. 819. P. 153015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153015.
22. **Zhu Z., Ma C., Yu K., Lu Z., Liu Z., Yan Y., Tang X., Huo P.** Fabrication of CoFe₂O₄-modified and HNTs-supported g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for enhancing MBT degradation activity under visible light. *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. N 10. P. 4358-4371. DOI: 10.1007/s10853-019-04170-8.
23. **Sheoran A., Kaur J., Kaur P., Kumar V., Tikoo K.B., Agarwal J., Bansal S., Singhal S.** Graphene based magnetic nanohybrids as promising catalysts for the green synthesis of β-amino alcohol derivatives. *J. Molec. Struct.* 2020. V. 1204. P. 127522. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127522.
24. **Bagherzadeh S.B., Kazemeini M., Mahmoodi N.M.** A study of the DR23 dye photocatalytic degradation utilizing a magnetic hybrid nanocomposite of MIL-53(Fe)/CoFe₂O₄: Facile synthesis and kinetic investigations. *J. Molec. Liq.* 2020. V. 301. P. 112427. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112427.
25. **Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.В., Непомнящих Е.В., Митченко С.А.** Бифункциональные катализаторы Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ для синтеза моторных фракций углеводородов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 139-146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5905.
26. **Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Кривonos О.И.** Влияние химической обработки на свойства углерод-минеральных материалов из сапропеля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 90-95. DOI: 10.6060/tcct.20165908.33y.
27. **Yumei Guo, Ren C., Li L.** Comparative Study of Cobalt Ferrite and Polyacrylamide Decorated Cobalt Ferrite Microspheres in Structural, Optical, Magnetic, Photoluminescence, and Photocatalytic Properties. *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 94. P. 2614-2621. DOI: 10.1134/S003602442012033X.
16. **Artemyanov A.P., Zemskova L.A.** Removal of chlorophenols from solutions by adsorption and oxidation in the presence of modified activated carbon fiber. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 138-144 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5821.
17. **Zaytsev D.S., Tvardovskiy A.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A.** Adsorption deformation of microporous carbon adsorbent FAS when water and acetone vapors pass through it. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 43-47 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5807.
18. **Yang Z., Li Y., Zhang X., Cui X., He S., Liang H., Ding A.** Sludge activated carbon-based CoFe₂O₄-SAC nanocomposites used as heterogeneous catalysts for degrading antibiotic norfloxacin through activating peroxy monosulfate. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 384. N 123319. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123319.
19. **Ma Q., Nengzi L.-C., Zhang X., Zhao Z., Cheng X.** Enhanced activation of persulfate by AC@CoFe₂O₄ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin. *Separat. Purificat. Technol.* 2020. V. 223. 115978. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115978.
20. **Zhao Y., Li J., Yin Z., Zhang X., Huang J., Cao L., Wang H.** Interface-mediated local conduction at tubular interfaces in BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites. *J. Alloys Comp.* 2020. V. 823. P. 153699. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153699.
21. **Qian M., Cheng X., Sun T., Tian J., Isimjan T.T., Shi Z., Yang X.** Synergistic catalytic effect of N-doped carbon embedded with CoFe-rich CoFe₂O₄ clusters as highly efficient catalyst towards oxygen reduction. *J. Alloys Comp.* 2020. V. 819. P. 153015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153015.
22. **Zhu Z., Ma C., Yu K., Lu Z., Liu Z., Yan Y., Tang X., Huo P.** Fabrication of CoFe₂O₄-modified and HNTs-supported g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for enhancing MBT degradation activity under visible light. *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. N 10. P. 4358-4371. DOI: 10.1007/s10853-019-04170-8.
23. **Sheoran A., Kaur J., Kaur P., Kumar V., Tikoo K.B., Agarwal J., Bansal S., Singhal S.** Graphene based magnetic nanohybrids as promising catalysts for the green synthesis of β-amino alcohol derivatives. *J. Molec. Struct.* 2020. V. 1204. P. 127522. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127522.
24. **Bagherzadeh S.B., Kazemeini M., Mahmoodi N.M.** A study of the DR23 dye photocatalytic degradation utilizing a magnetic hybrid nanocomposite of MIL-53(Fe)/CoFe₂O₄: Facile synthesis and kinetic investigations. *J. Molec. Liq.* 2020. V. 301. P. 112427. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112427.
25. **Savostyanov A.P., Yakovenko R.E., Narochny G.B., Nepomnyashchikh E.V., Mitchenko S.A.** Bifunctional Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ catalysts for the synthesis of motor fractions of hydrocarbons. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 139-146 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5905.
26. **Terekhova E.N., Lavrenov A.V., Krivonos O.I.** Influence of chemical treatment on the properties of carbon-mineral materials from sapropel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 90-95 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165908.33y.
27. **Yumei Guo, Ren C., Li L.** Comparative Study of Cobalt Ferrite and Polyacrylamide Decorated Cobalt Ferrite Microspheres in Structural, Optical, Magnetic, Photoluminescence, and Photocatalytic Properties. *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 94. P. 2614-2621. DOI: 10.1134/S003602442012033X.

28. **Heidari M.R., Varma R.S., Ahmadian M., Pourkhosravani M., Asadzadeh S.N., Karimi P., Khatami M.** Photo-Fenton like catalyst system: activated carbon/CoFe₂O₄ nanocomposite for reactive dye removal from textile waste water. *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 5. P. 963. DOI: 10.3390/app9050963.
29. **Sun M.J., Han X.L., Chen S.G.** Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2019. V. 91. P. 367-376. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.12.005.
30. **dos Santos J.M.N., Pereira C.R., Pinto L.A.A., Frantz T., Lima E.C., Foletto E.L., Dotto G.L.** Synthesis of a novel CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye. *Carbohydrate Polymers.* 2019. V. 217. P. 6-14. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.054.
31. **Olusegun S.J., Freitas E.T.F., Lara L.R.S., Stumpf H.O., Mohallem N.D.** Effect of drying process and calcination on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite. *Ceramics Internat.* 2019. V. 45. N 7. P. 8734-8743. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.197.
32. **Fan Y., Zhou Z., Feng Y., Zhou Y., Wen L., Shih K.** Degradation mechanisms of ofloxacin and cefazolin using peroxymonosulfate activated by reduced graphene oxide-CoFe₂O₄ composites. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 383. P. 123056. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123056.
33. **Bigham A., Aghajanian A.H., Saudi A., Rafienia M.** Hierarchical porous Mg₂SiO₄-CoFe₂O₄ nanomagnetic scaffold for bone cancer therapy and regeneration: Surface modification and in vitro studies. *Mat. Scien. Eng. C.* 2020. V. 109. P. 110579. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110579.
34. **Кузнецов В., Ефремова Е., Филатова Е., Пирогов А.** Электрохимическая очистка сточных вод, содержащих азобензол. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 118-126. DOI: 10.6060/tcct.20165912.5422.
35. **Смолий В.А., Косарев А.С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М.** Физико-химические особенности получения ячеистых стекломатериалов на основе стеклобоя и золошлаковых отходов теплоэнергетики. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Технич. науки.* 2018. № 3 (199). С. 112-118. DOI: 10.17213/0321-2653-2018-3-112-118.
36. **Shabel'skaya N.P.** Synthesis and properties of binary spinels in a NiO-CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ system. *Glass Phys. Chem.* 2017. V. 43. N 3. P. 240-245. DOI: 10.1134/S1087659617030129.
28. **Heidari M.R., Varma R.S., Ahmadian M., Pourkhosravani M., Asadzadeh S.N., Karimi P., Khatami M.** Photo-Fenton like catalyst system: activated carbon/CoFe₂O₄ nanocomposite for reactive dye removal from textile waste water. *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 5. P. 963. DOI: 10.3390/app9050963.
29. **Sun M.J., Han X.L., Chen S.G.** Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2019. V. 91. P. 367-376. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.12.005.
30. **dos Santos J.M.N., Pereira C.R., Pinto L.A.A., Frantz T., Lima E.C., Foletto E.L., Dotto G.L.** Synthesis of a novel CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye. *Carbohydrate Polymers.* 2019. V. 217. P. 6-14. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.054.
31. **Olusegun S.J., Freitas E.T.F., Lara L.R.S., Stumpf H.O., Mohallem N.D.** Effect of drying process and calcination on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite. *Ceramics Internat.* 2019. V. 45. N 7. P. 8734-8743. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.197.
32. **Fan Y., Zhou Z., Feng Y., Zhou Y., Wen L., Shih K.** Degradation mechanisms of ofloxacin and cefazolin using peroxymonosulfate activated by reduced graphene oxide-CoFe₂O₄ composites. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 383. P. 123056. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123056.
33. **Bigham A., Aghajanian A.H., Saudi A., Rafienia M.** Hierarchical porous Mg₂SiO₄-CoFe₂O₄ nanomagnetic scaffold for bone cancer therapy and regeneration: Surface modification and in vitro studies. *Mat. Scien. Eng. C.* 2020. V. 109. P. 110579. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110579.
34. **Kuznetsov V., Efremova E., Filatova E., Pirogov A.** Electrochemical treatment of waste water containing azobenzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 118-126 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165912.5422.
35. **Smoliy V.A., Kosarev A.S., Yatsenko E.A., Goltzman B.M.** Physical and chemical features of obtaining cellular glass materials based on cullet and ash-slag waste of heat power industry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev.-Kavk. Region. Techn. Nauki.* 2018. N 3 (199). P. 112-118 (in Russian). DOI: 10.17213/0321-2653-2018-3-112-118.
36. **Shabel'skaya N.P.** Synthesis and properties of binary spinels in a NiO-CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ system. *Glass Phys. Chem.* 2017. V. 43. N 3. P. 240-245. DOI: 10.1134/S1087659617030129.

Поступила в редакцию 12.02.2020
Принята к опубликованию 21.10.2020

Received 12.02.2020
Accepted 21.10.2020