

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

Научная статья

**Шабельская Н.П.<sup>1,\*</sup>, Меденников О.А.<sup>2</sup>, Хлиян З.Д.<sup>3</sup>, Ульянова В.А.<sup>4</sup>, Гайдукова Ю.А.<sup>5</sup>, Таранушич В.А.<sup>6</sup>,  
Кузнецов Д.М.<sup>7</sup>**<sup>1</sup> ORCID : 0000-0001-8266-2128;<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Новочеркасск, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (nina\_shabelskaya[at]mail.ru)

**Аннотация**

Одним из приоритетных направлений современной технологии неорганических веществ является получение востребованных материалов с низкой себестоимостью. В этой связи актуальной задачей выступает переработка отходов химической промышленности в неорганические продукты. В работе проведено изучение технологических особенностей восстановительной термообработки крупнотоннажного отхода производства ортофосфорной кислоты – фосфогипса с получением люминофорного материала на основе сульфида кальция. Полученные материалы исследованы с применением методов рентгенофазового анализа, Шеррера, электронной микроскопии. Установлено, что оптимальным временем термообработки на максимальной температуре является 60 минут. Активированный и березовый древесный уголь одинаково хорошо подходят для использования в качестве восстановителя фосфогипса.

**Ключевые слова:** фосфогипс, сульфид кальция, восстановление фосфогипса, люминофор.**THE TECHNOLOGICAL SPECIFICS OF RECONSTRUCTIVE HEAT TREATMENT OF PHOSPHOGYPSUM**

Research article

**Shabelskaya N.P.<sup>1,\*</sup>, Shabelskaya N.P.<sup>2</sup>, Khliyan Z.D.<sup>3</sup>, Ulyanova V.A.<sup>4</sup>, Gaidukova Y.A.<sup>5</sup>, Taranushich H.A.<sup>6</sup>, Kuznetsov D.M.<sup>7</sup>**<sup>1</sup> ORCID : 0000-0001-8266-2128;<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

\* Corresponding author (nina\_shabelskaya[at]mail.ru)

**Abstract**

One of the priority directions of modern technology of non-organic substances is the production of demanded materials with low production costs. In this regard, the actual problem is the processing of waste chemical industry in non-organic products. The work studies technological specifics of reconstructive heat treatment of bulk waste orthophosphoric acid production – phosphogypsum with obtaining calcium sulfide-based luminophoric material. The obtained materials were examined using the methods of X-ray phase analysis, Scherrer, electron microscopy. It was found that the optimal time of heat treatment at the maximum temperature is 60 minutes. Activated and birch charcoal are equally suitable for use as a phosphogypsum reducing agent.

**Keywords:** phosphogypsum, calcium sulfide, phosphogypsum recovery, luminophore.**Введение**

Создание безотходных и малоотходных химических технологий выступает одним из важнейших факторов современного мира. Вопросам комплексной переработки рудного сырья и повышению экологической безопасности производства посвящен ряд исследований [1], [2], [3], [4]. Особенно актуальна эта проблема при переработке некондиционных руд и отходов производства, одним из которых является фосфогипс. В последние годы предпринято множество попыток утилизации фосфогипса. Среди них можно выделить несколько направлений. Авторы [5], [6] предложили технологию комплексной переработки фосфогипса в химический мелиорант. В сельском хозяйстве разработана и предложена технология получения органо-минерального удобрения на основе бесподстильного навоза крупного рогатого скота, почвы, внутрифермских отходов, соломы и фосфогипса [7]. Данный способ позволяет снизить потери азота и органического вещества до 40%. В статье [8] рассматриваются возможности использования фосфогипса в качестве материала для производства гипсовых вяжущих для дальнейшего применения в народном хозяйстве, предложена новая эффективная технология его утилизации. Авторы [9] ставят перед собой задачу получения сверхпрочного композиционного материала на основе фосфогипса для применения его в строительстве. В работе [10] рассмотрены перспективы использования фосфогипса в производстве асфальтобетона. В статье [11] предложено использовать фосфогипс для снижения SO<sub>2</sub>-содержащих выбросов угольной теплоэлектростанции. Кроме того, широкое применение набирают разработки в области извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса [12], [13], [14].

Получению сульфида кальция из фосфогипса начали уделять внимания уже во второй половине прошлого века. Так, в [15] предложен способ получения сульфида кальция из фосфогипса путем смешивания с углем в мольном соотношении уголь: фосфогипс 1,0:(10,0-11,1) с последующим высушиванием и обесфториванием шихты, подогревом до 770-830 °С. Затем шихту подают в восстановительную зону, куда нагнетают предварительно подогретую до 650-700 °С кислородно-воздушную смесь. В восстановительной зоне поддерживают температуру 850-950 °С. Такой способ позволяет получить выход сульфида кальция свыше 99%.

Одна из возможных сфер применения фосфогипса – использование в качестве сырья для получения люминесцентных материалов путем термического восстановления его до сульфида кальция CaS различными восстановителями [16].

Целью работы было изучение влияния продолжительности термообработки и вида восстановителя на процесс получения люминофора на основе сульфида кальция из фосфогипса.

#### Методы и принципы исследования

Для исследования был выбран фосфогипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с содержанием основного компонента не менее 99%.

Образцы фосфогипса и восстановитель отвешивали в соответствии с рецептурой, гомогенизировали, помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, где производили их термообработку. После этого образцы были повторно взвешены, измельчены в ступке, был измерен относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади. Измерение проводили с помощью оригинальной установки, состоящей из источника ультрафиолетового (УФ) излучения, светофильтров, регистрирующего датчика. Образец и эталонный образец, в качестве которого использовали люминофор желтый YAG:Ce, помещали в установку, освещали излучением с длиной волны 380 нм, фиксировали световой поток с поверхности образца и эталонного образца через светофильтр, не пропускающий лучи ультрафиолетового диапазона. Относительный световой поток получали как отношение светового потока с поверхности исследуемого образца к световому потоку с поверхности эталонного образца.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали монохроматизированное Cu-K $\alpha$  излучение).

Расчет среднего размера кристаллов  $D$ , нм, проводили по уравнению Шеррера.

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

где  $K$  – безразмерный коэффициент формы частиц (для расчета было принято допущение о сферической форме частиц и значение  $K = 0.9$ );  $\lambda = 1,5406$  нм – длина волны,  $B$  – полная ширина пика на уровне половины интенсивности,  $\theta$  – угол дифракции.

Для изучения поверхности образцов были получены микрофотографии с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200.

#### Основные результаты

С целью определения оптимального времени термообработки образцы фосфогипса массой 17,2 г и восстановитель, в качестве которого был взят активированный уголь марки БАУ-А массой 1,2 г, гомогенизировали в смесителе мощностью 0,45 кВт со скоростью 1500 об/мин, после чего помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, где производили их термообработку по следующему режиму: нагрев образцов со скоростью 13 К/мин до температуры 1173 К, по достижении которой отдельные образцы каждые 10 минут перемещали в камеру охлаждения из термоизоляционного материала, где происходило их медленное остывание до комнатной температуры. После этого образцы были повторно взвешены, измельчены в ступке, был измерен относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади. При расчете изменения массы образца из начальной массы образца были вычтены конечная масса образца, масса восстановителя и масса воды из расчета: масса восстановителя 1,2 г, масса воды 3,6 г. Результаты этих расчётов и измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Определение оптимального времени термообработки шихты

Время, мин	Изменение массы образца, г
10	-0,02
20	0,03
30	0,12
40	0,14
50	0,18
60	0,21
70	0,21
80	0,18
90	0,12
100	0,11
110	0,05

На рентгенограмме идентифицированы линии, принадлежащие сульфату и сульфиду кальция (рис. 1).

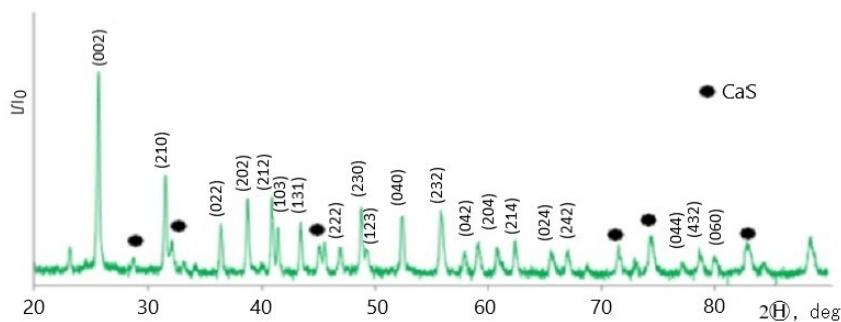


Рисунок 1 - Рентгенограмма восстановленного фосфогипса. Индексированы линии, принадлежащие  $\text{CaSO}_4$

Оценка размеров кристаллитов по методу Шеррера проведена по линии (002) для сульфата кальция, по линии (420) для сульфида кальция. Размер кристаллитов для сульфата кальция составляет величину 408 нм, для кластеров восстановленного сульфида кальция 168 нм (менее в 2,4 раза).

На рис. 2 приведена микрофотография образца восстановленного фосфогипса. На продолговатых кристаллах сульфата кальция видны островки восстановленного сульфида кальция. Можно предположить, что за наличие люминесцентных свойств будет ответственен сульфид кальция, связанный с поверхностью сульфата кальция, составляющего основную часть промышленного фосфогипса. Не восстановленный фосфогипс не обладает люминесцентными свойствами.

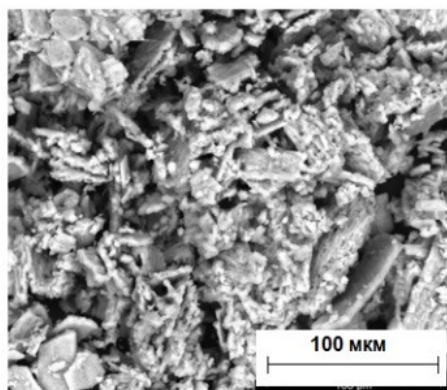


Рисунок 2 - Микрофотография образца восстановленного фосфогипса

Восстановленные образцы фосфогипса под действием ультрафиолетового облучения светятся желто-оранжевым светом. На рис. 3 представлена зависимость относительного светового потока от времени выдержки при температуре 1173 К. Из полученных экспериментальных данных видно, что увеличение времени изотермической выдержки приводит к увеличению люминесцентных свойств.

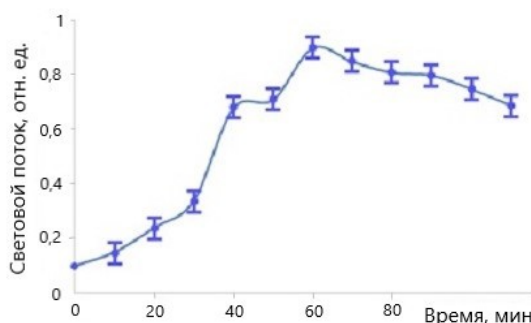


Рисунок 3 - Зависимость относительного светового потока от времени термообработки при температуре 1173 К

По достижению 60-минутной выдержки светимость образцов в ультрафиолете начинает снижаться. Эти данные свидетельствуют о том, что при заданной температуре выдержка в 60 минут была оптимальной для получения люминесцентного материала. Можно сделать предположение, что меньшего времени выдержки недостаточно для протекания процесса восстановления, о чем также свидетельствуют недостаточная убыль массы по сравнению с расчетной и следы непрореагировавшего угля в прокаленных образцах. Больше же время прокаливания приводит к протеканию обратной реакции окисления полученных в процессе восстановления веществ.

Для проверки возможности использования вместо березового активированного угля (БАУ-А) березового древесного угля, стоимость которого ниже, образцы фосфогипса подвергли восстановительной термообработке с применением углей различной массы, аналогично описанному выше. Результаты проведенного исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Сравнение характеристик БАУ-А и березового древесного угля

Восстановитель	Масса восстановителя, г	Мольная доля восстановителя, %	Относительный световой поток
БАУ-А	1,2	50	0,88
	1,8	75	0,73
	2,4	100	0,68
	4,8	200	0,05
березовый древесный уголь	1,2	50	0,86
	1,8	75	0,77
	2,4	100	0,70
	4,8	200	0,10

Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что оба исследованных угля в заданных условиях одинаково хорошо подходят для использования в качестве восстановителя фосфогипса, однако более низкая цена на березовый древесный уголь по сравнению с березовым активированным углем делает его более привлекательным аналогом.

### Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований показана возможность получения их отходов химического производства востребованных неорганических люминесцентных материалов. В результате проведенного исследования установлено, что оптимальным временем термообработки на максимальной температуре является 60 минут. Активированный и березовый древесный уголь одинаково хорошо подходят для использования в качестве восстановителя фосфогипса, однако более низкая цена на березовый древесный уголь по сравнению с березовым активированным углем делает его более привлекательным аналогом.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования Южно-Российского государственного политехнического университете (НПИ) имени М.И. Платова к.т.н. Яценко А.Н. за помощь в съемке и расшифровке данных РФА и выполнение микроскопических исследований

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Acknowledgement

The authors express their gratitude to the staff of the Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) Center for Collective Use, PhD in Technical Sciences, A.N. Yatsenko for their help in filming and transcribing the XRD data and performing microscopic studies

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы / References

1. Сизяков В.М. Кондиционирование состава известняково-нефелиновых шихт при использовании бесщелочных сырьевых добавок. / В.М. Сизяков, В.А. Утков, В.Н. Бричкин и др. // Обогащение руд. — 2017. — 1 (367). — с. 51-55.
2. Исаков А.Е. Исследование очистки марганецсодержащих сточных вод хвостохранилища ОАО «Ковдорский ГОК». / А.Е. Исаков, В.А. Матвеева // Обогащение руд. — 2016. — 2 (362). — с. 44-48.
3. Никифорова Э.М. Рециклинг отходов флотации молибденовых руд Сорского ГОКа в производстве ячеистой теплоизоляционно-конструкторской керамики. / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, М.Н. Васильева и др. // Обогащение руд. — 2017. — 1(367). — с. 40-45.
4. Качурин Н.М. Получение магнитных жидкостей из промышленных отходов. / Н.М. Качурин, С.З. Калаева, С.А. Воробьев // Обогащение руд. — 2015. — 2 (356). — с. 47-52.
5. Бейсембаева Л.К. Технология комплексной переработки фосфогипса и полигалита в химический мелиорант. / Л.К. Бейсембаева, Д.А. Смагулова, Г. Махмут и др. // Вестник КазНУ. Серия химическая. — 2011. — 4 (64). — с. 42-45.
6. Коробка А.Н. Теория и практика применения фосфогипса нейтрализованного в рисоводстве / А.Н. Коробка, С.Ю. Орленко, М.Н. Тимофеев — Краснодар: ВНИИ риса, 2016. — 40 с.
7. Добрыднєв Е.П. ОАО «ЕвроХим – БМУ» Основные результаты исследования агроэкологической эффективности фосфогипса в земледелии Краснодарского края. / Е.П. Добрыднєв, М.Ю. Локтионов // Плодородие. — 2013. — 1. — с. 7-9.

8. Касимов Л.М. Особенности технологии утилизации фосфогипса в качестве материала для производства гипсовых вяжущих. / Л.М. Касимов, О.Е. Леонова, А.Н. Александров // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов; — Харьков: УкрВОДГЕО, 2005. — с. 793-798.
9. Родина А.А. Разработка способов получения сверхпрочного композиционного материала на основе фосфогипса / А.А. Родина, М.Г. Игленкова // Научные исследования студентов; — Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2012. — с. 48-50.
10. Герасимов Д.В. Перспективы использования фосфогипса в производстве асфальтобетона. / Д.В. Герасимов, А.А. Игнат'ев, В.М. Готовцев и др. // Дороги и мосты. — 2018. — 40. — с. 304-315.
11. Манжина С.А. Использование крупнотоннажного отхода фосфогипса для снижения SO<sub>2</sub>-содержащих выбросов угольной теплоэлектростанции. / С.А. Манжина, В.В. Денисов, И.А. Денисова // Инженерный вестник Дона. — 2014. — 1(28). — с. 77.
12. Артамонов А.В. Извлечение редкоземельных элементов из твердых отходов производства фосфорной кислоты с последующей сорбцией на катионообменных смолах. / А.В. Артамонов, Д.Н. Смирнова, Н.Н. Смирнов и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2017. — 60(100). — с. 87-93.
13. Пат. 2473708 Russian Federation, МПК20111332814 ПК C22B 59/00 . Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л. и др.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. — № 20111332814; заявл. 2011-08-09; опубл. 2022-12-01, — 6 с.
14. Сафиулина А.М. Извлечение лантанидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием нового фосфорорганического экстрагента – 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она. / А.М. Сафиулина, А.Г. Матвеева, А.В. Евтушенко // Журнал общей химии. — 2015. — 85 (9). — с. 1551-1557.
15. Пат. 994399 Russian Federation, МПК3298666 МПК C01B 17/44. Способ получения сульфида кальция / Ченцов В.Н., Епифанов В.С., Олейникова Т.В. и др.; заявитель и патентообладатель Воскресенский филиал Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова. — № 3298666; заявл. 1981-05-28; опубл. 2022-12-01, — 4 с.
16. Шабельская Н.П. Получение люминесцентного неорганического красителя из фосфогипса. / Н.П. Шабельская, Р.П. Медведев // Обогащение руд. — 2019. — 5. — с. 36-40.

#### **Список литературы на английском языке / References in English**

1. Sizyakov V.M. Kondicionirovanie sostava izvestnyakovo-nefelinovy'x shixt pri ispol'zovanii besshelochny'x sy'r'evy'x dobavok [Conditioning of the composition of limestone-nepheline charges when using alkali-free raw materials additives]. / V.M. Sizyakov, V.A. Utkov, V.N. Brichkin et al. // Obogashhenie rud [Ore Enrichment]. — 2017. — 1 (367). — p. 51-55. [in Russian]
2. Isakov A.E. Issledovanie ochistki marganezsoderzhashhix stochny'x vod xvostoxranilishha OAO «Kovdorskij GOK» [Investigation of purification of manganese-containing tailings wastewater JSC "Kovdorsky GOK"]. / A.E. Isakov, V.A. Matveeva // Obogashhenie rud [Ore Enrichment]. — 2016. — 2 (362). — p. 44-48. [in Russian]
3. Nikiforova E'M. Recikling otxodov flotacii molibdenovy'x rud Sorskogo GOKa v proizvodstve yacheistoj teploizolyacionno-konstruktorskoj keramiki [Recycling of molybdenum ore flotation waste from Sorsky GOK in the production of cellular thermal insulation and design ceramics]. / E'M. Nikiforova, R.G. Eromasov, M.N. Vasil'eva et al. // Obogashhenie rud [Ore Enrichment]. — 2017. — 1(367). — p. 40-45. [in Russian]
4. Kachurin N.M. Poluchenie magnitny'x zhidkostej iz promy'shleny'x otxodov [Obtaining magnetic liquids from industrial waste]. / N.M. Kachurin, S.Z. Kalaeva, S.A. Vorob'ev // Obogashhenie rud [Ore Enrichment]. — 2015. — 2 (356). — p. 47-52. [in Russian]
5. Bejsembaeva L.K. Texnologiya kompleksnoj pererabotki fosfogipsa i poligalita v ximicheskij meliorant [Technology of complex processing of phosphogypsum and polyhalite into chemical meliorant]. / L.K. Bejsembaeva, D.A. Smagulova, G. Maxmut et al. // Vestnik KazNU. Seriya ximicheskaya [Bulletin of the KazSU. Chemical Series]. — 2011. — 4 (64). — p. 42-45. [in Russian]
6. Korobka A.N. Teoriya i praktika primeneniya fosfogipsa nejtralizovannogo v risovodstve [Theory and practice of application of phosphogypsum neutralized in rice farming ] / A.N. Korobka, S.Yu. Orlenko, M.N. Timofeev — Krasnodar: VNII risa, 2016. — 40 p. [in Russian]
7. Dobry'dnev E.P. OAO «EvroXim – BMU» Osnovny'e rezul'taty' issledovaniya agro'ekologicheskoy e'ffektivnosti fosfogipsa v zemledelii Krasnodarskogo kraja [JSC "EuroChem – BMU" The main results of the study of agroecological efficiency of phosphogypsum in agriculture of Krasnodar Krai]. / E.P. Dobry'dnev, M.Yu. Loktionov // Plodorodie [Fertility]. — 2013. — 1. — p. 7-9. [in Russian]
8. Kasimov L.M. Osobennosti texnologii utilizacii fosfogipsa v kachestve materiala dlya proizvodstva gipsovy'x vyazhushhix [Features of the technology of utilization of phosphogypsum as a material for the production of gypsum binders]. / L.M. Kasimov, O.E. Leonova, A.N. Aleksandrov // Ecology and human health. Protection of water and air basins. Waste disposal; — Xar'kov: UkrVODGEO, 2005. — p. 793-798. [in Russian]
9. Rodina A.A. Razrabotka sposobov polucheniya sverkhprochnogo kompozitsionnogo materiala na osnove fosfogipsa [Development of methods for obtaining heavy-duty composite material based on phosphogypsum ] / A.A. Rodina, M.G. Iglenkova // Scientific research of students; — Saratov: Publishing House of Saratov University, 2012. — p. 48-50. [in Russian]
10. Gerasimov D.V. Perspektivy' ispol'zovaniya fosfogipsa v proizvodstve asfal'tobetona [Prospects of using phosphogypsum in asphalt concrete production]. / D.V. Gerasimov, A.A. Ignat'ev, V.M. Gotovcev et al. // Dorogi i mosty' [Roads and bridges]. — 2018. — 40. — p. 304-315. [in Russian]

11. Manzhina S.A. Ispol'zovanie krupnotonnazhnogo otxoda fosfogipsa dlya snizheniya SO<sub>2</sub>-soderzhashhix vy'brosov ugol'noj teploe'lektrostantsii [The use of large-tonnage phosphogypsum waste to reduce SO<sub>2</sub>-containing emissions of a coal thermal power plant]. / S.A. Manzhina, V.V. Denisov, I.A. Denisova // Inzhenernyj vestnik Dona [Engineering Bulletin of the Don]. — 2014. — 1(28). — p. 77. [in Russian]
12. Artamonov A.V. Izvlechenie redkozemel'ny'x e'lementov iz tverdy'x otxodov proizvodstva fosfornoj kisloty' s posleduyushhej sorbciej na kationoobmennyy'x smolax [Extraction of rare earth elements from solid waste of phosphoric acid production with subsequent sorption on cation exchange resins]. / A.V. Artamonov, D.N. Smirnova, N.N. Smirnov et al. // Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya [University Bulletin Chemistry and chemical technology]. — 2017. — 60(100). — p. 87-93. [in Russian]
13. Pat. 2473708 Russian Federation, МПК20111332814 ПК C22B 59/00 . Sposob izvlecheniya redkozemel'ny'x e'lementov iz fosfogipsa [Method of extraction of rare earth elements from phosphogypsum ] / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л. и др.; the applicant and the patentee Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin. — № 20111332814; appl. 2011-08-09; publ. 2022-12-01, — 6 p. [in Russian]
14. Safiulina A.M. Izvlechenie lantanidov iz rastvorov vskry'tiya fosfogipsa s ispol'zovaniem novogo fosfororganicheskogo e'kstragenta – 5-(difenilfosforil)geksan-3-ona [Extraction of lanthanides from phosphogypsum dissection solutions using a new organophosphorus extractant – 5-(diphenylphosphoryl)hexane-3-one]. / A.M. Safiulina, A.G. Matveeva, A.V. Evtushenko // Zhurnal obshhej khimii [Journal of General Chemistry]. — 2015. — 85 (9). — p. 1551-1557. [in Russian]
15. Pat. 994399 Russian Federation, МПК3298666 МПК C01B 17/44. Sposob polucheniya sul'fida kal'ciya [Method of obtaining calcium sulfide] / Ченцов В.Н., Елифанов В.С., Олейникова Т.В. и др.; the applicant and the patentee Voskresensky branch of the Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides named after Prof. Ya. V. Samoylova. — № 3298666; appl. 1981-05-28; publ. 2022-12-01, — 4 p. [in Russian]
16. Shabel'skaya N.P. Poluchenie lyuminescentnogo neorganicheskogo krasitelya iz fosfogipsa [Obtaining a luminescent inorganic dye from phosphogypsum]. / N.P. Shabel'skaya, R.P. Medvedev // Obogashhenie rud [Ore Enrichment]. — 2019. — 5. — p. 36-40. [in Russian]