

На правах рукописи

УДК 544



КУРБОНОВ Амиршо Сохибназарович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД КИСЛОТНЫМИ
МЕТОДАМИ И СПЕКАНИЕМ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Душанбе – 2020

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им.В.И.Никитина Национальной академии наук (НАН) Таджикистана.

Научный консультант: **Мирсаидов Ульмас Мирсаидович** - доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана, главный научный сотрудник Института химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана

Официальные оппоненты:

- 1. Васильев Валерий Петрович** - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
- 2. Разыков Зафар Абдукахорович** - доктор технических наук, профессор кафедры экологии Горно-металлургических институт Таджикистана (ГМИТ), г. Бустон
- 3. Рузиев Джура Рахимназарович** - доктор технических наук, и.о. профессора кафедры прикладной химии Таджикского национального университета

Ведущая организация: Кафедра общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими

Защита состоится 07.12.2020 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана по адресу: 734063, Республика Таджикистан г.Душанбе, ул. Айни 299/2. E-mail: dissovt@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

И. о. учёного секретаря
диссертационного
совета, д.х.н., профессор



Исобаев М.Дж.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Бор и борные соединения используются в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Учитывая, что в Таджикистане на Памире имеются крупные месторождения борного сырья - боросиликатные руды, содержащие более 10% B_2O_3 , по содержанию бора данные месторождения являются уникальными, поэтому разработка эффективных технологий для выделения борных соединений является актуальной задачей.

По заданию Правительства республики ещё в 1987 г. в составе Института химии им.В.И.Никитина АН ТаджССР была создана специальная лаборатория по переработке минерального сырья, в том числе боросиликатных руд с целью разработки технологических основ переработки сырья.

Учитывая, что месторождение Ак-Архар на Памире предложено для подготовки к промышленному освоению, целесообразны различные подходы к переработке борного сырья – кислотные, хлорные методы, а также спекание.

В районе месторождения проведена геологическая съёмка, осуществлена топографо-маркшейдерская привязка выработок, изучены условия залегания, вещественный состав, морфология рудных залегающих и т.д. Выделен и откартирован объём технолого-минералогических разновидностей руд.

Для месторождения разработана суспензионно-магнитно-флотационная схема для получения концентрата. При освоении месторождения началось решение вопросов водо-, электроснабжения и др.

При постанове НИР по борной технологии особое внимание уделено разработке и освоению безотходных технологий, которые занимают особое место и чрезвычайно важны для предприятий различных отраслей промышленности – металлургической, химической, горно-химической.

В созданной лаборатории Института химии им.В.И.Никитина основной целью явилась разработка физико-химических и технологических основ получения борной кислоты и пербората натрия, как важнейших и ключевых продуктов для многих отраслей промышленности. Однако производство в республике борных продуктов осложнено несколькими проблемами. Во-первых, месторождения на Памире (Ак-Архарское месторождение) находятся в труднодоступных районах, на высотах более 4000 м над уровнем моря. Во-вторых, переработка боросиликатных руд требует создания соответствующих инфраструктур. Тем не менее, при комплексной переработке боратных руд и учитывая большие потребности в соединениях бора, переработка борного сырья является перспективной и актуальной.

В настоящее время производства борных соединений базируются на открытых месторождениях. Растущие потребности промышленности к соединениям бора, используемых в производстве стёкол, керамики, лаков и красок, пищевых продуктов, кожевенной и текстильной промышленности, в

ядерной энергетике, сельском хозяйстве, медицине и других производственных отраслях, вызывают необходимость использования Ак-Архарского месторождения Таджикистана. При комплексном использовании борного сырья сырьевая база значительно расширится, и появятся новые источники получения больших количеств борных продуктов.

В лаборатории переработки минерального сырья и промышленных отходов Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана рассмотрен вопрос комплексной переработки боросиликатных руд кислотными и хлорными методами, которые, наряду с преимуществами, имеют ряд недостатков.

Для борного сырья Таджикистана, содержащего большие количества кремнезёма и меньшие количества полезных компонентов по сравнению с другим минеральным сырьём, при комплексной переработке возникают существенные трудности – отделение и промывка кремнезёмистого шлама, очистка растворов. Кроме того, требуется кислотостойкая аппаратура.

Хлорный метод также имеет ряд недостатков: загрязнение окружающей среды, трудности оперирования с газообразным хлором и использование специальной аппаратуры.

Поэтому нами выбран частично кислотный метод (HNO_3 и CH_3COOH) получения борных продуктов и метод спекания.

Проведённые исследования по разработке физико-химических и технологических основ переработки боросиликатного сырья позволяют найти пути преодоления трудностей, возникающих при хлорной и кислотной обработке сырья.

Способ спекания позволяет нахождению рациональных условий по разложению сырья, максимальному извлечению ценных компонентов одновременно с минимальным переходом кремнезёма в продукты. Для способа спекания будут подробно изучены все стадии процесса, а также кинетика процесса.

При создании производств борных соединений можно включить в производство борную кислоту, которая является основным веществом для получения других реагентов. Важное значение имеет BCl_3 – трихлорид бора, который является исходным продуктом для многих промышленных товаров.

Особое значение имеет производство борных удобрений в сочетании с другими химическими удобрениями. В цикл производства бора можно включить получение пербората натрия, эмалей, борогидридов металлов, карбида бора, борного стекла и др.

Целью настоящей работы является изучение процессов, протекающих при разложении боратных руд реагентами - азотной и уксусной кислотами, разработка основ разложения боросиликатного сырья методом спекания с участием реагентов – щёлочи и хлоридов кальция, натрия. Поиск наиболее рациональных параметров для разложения, изучение кинетики протекающих процессов разложения, разработка технологических основ комплексной переработки боратных руд.

Основными задачами исследования являются:

- исследование химического и минералогического составов боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан и термодинамическая оценка процесса разложения боратных руд;
- исследование разложения боратного сырья азотной и уксусной кислотами и установление оптимальных параметров процесса разложения;
- изучение процесса обжига боратных руд высокой температурой;
- исследование влияния обжига на спекание боратных руд с применением натрий- и кальцийсодержащих реагентов;
- исследование кинетических процессов, протекающих при разложении боратных руд кислотным методом и спеканием с NaOH, NaCl и CaCl₂, а также при обработке полученных спёков с NaCl, CaCl₂ кислотными методами;
- разработка физико-химических основ переработки боратных руд уксусной, азотной кислотами и спеканием;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки боратных руд спеканием с NaOH;
- разработка технологических схем переработки боратных руд спеканием с хлоридами кальция и натрия с дальнейшей обработкой полученного спёка соляной кислотой.

Научная новизна работы.

Исследована переработка боросиликатного сырья с участием реагентов - азотной и уксусной кислот, и спекание с NaOH, а также с хлоридами кальция и натрия, раскрыты механизмы, происходящие при разложении указанных руд, полученные результаты подтверждены химическими и физико-химическими методами анализа. Разработана технологическая схема по переработке борсодержащих руд с использованием различных реагентов.

Практическая значимость работы.

Результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, возможно использовать при получении различных полезных продуктов из боросиликатного сырья, при разработке технологических основ комплексной переработки боратных руд, в стеклянной промышленности при получении борного стекла, как защиты от нейтронов (Акт испытаний от 15.09.2018), об использовании комплексных борных удобрений (Акт испытаний от 25.11.2018 г.).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты химических, физико-химических, минералогических исследований боратных руд и продуктов их разложения с NaOH, уксусной и азотной кислотами, а также с хлоридами кальция и натрия с применением дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа;
- оценка термодинамических характеристик протекающих процессов при разложении борного сырья кислотными методами и спеканием;

- результаты кислотного и спекательного методов разложения боратной руды (исходной и предварительно обожжённой) с уксусной и азотной кислотами, NaOH, также с хлоридами кальция и натрия;

- оптимальные параметры, найденные для процесса кислотного разложения и метода спекания (температурный режим, время протекания процесса и соотношение реагентов);

- результаты изучения кинетики протекающих процессов при разложении боратных руд методами кислотного разложения и спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами;

- физико-химические основы переработки борсодержащих руд методами кислотного разложения и спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 63 работы, в том числе 41 статья в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также 17 в материалах международных и республиканских конференций. Получены 3 Малых патента Республики Таджикистан и опубликованы 2 монографии.

Апробация работы.

Основные результаты работы обсуждались на: республиканской научно-практической конференции «Материалы VI Нумановских чтений» (Душанбе, 2009); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009); республиканской научно-практической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке» (Душанбе, 2010); республиканской научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011); республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2015); республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016); IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2010); Международной научно-практической конференции «Бъдещето въпроси от света на науката» (Болгария, София, 2011); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2016).

Объём диссертации. Диссертационная работа состоит из 4 глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа, представляет собой рукопись, изложенную на 234 страницах

компьютерного набора, и включает 26 таблиц, 102 рисунков, а также список литературы из 146 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность проблемы отрасли и практическая значимость выбранной темы исследования.

В **первой главе** диссертации приводится краткий обзор по переработке боросиликатных руд. Освещены вопросы хлорной переработки борного сырья, низко- и высокотемпературные методы хлорирования боросиликатных руд. Соляно- и серноокислотное разложение борного сырья, кинетика кислотного разложения исходного боросиликатного сырья и его концентрата, технологические основы переработки руды минеральными кислотами.

В литературном обзоре также обобщены некоторые спекательные способы переработки борного сырья, обсуждено применение борных соединений в отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Во **второй главе** приведены методики проведения химических и физико-химических анализов, геологические характеристики и химико-минералогические составы борсодержащих руд, приведены результаты термодинамических оценок разложения боросиликатных руд азотной и уксусной кислотами, NaOH, спеканием боросиликатных руд с NaOH и хлоридом кальция, выполнены стехиометрические расчёты указанных кислоты и реагентов при разложении исходного сырья и его концентрата.

В **третьей главе** обобщены результаты исследования по азотнокислотному разложению исходных и обожжённых боросиликатных руд, приведена кинетика азотнокислотного разложения обожжённого боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар, разработана принципиальная технологическая схема переработки борного сырья азотнокислотным методом. Также приводятся результаты разложения боросиликатных руд и их концентратов и предварительно обожжённых концентратов уксусной кислотой. Изучена кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой исходной борсодержащей руды и кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата. Разработана принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд уксусной кислотой.

В **четвёртой главе** изучены методы спекания при переработке боросиликатных руд. Рассмотрено спекание исходных и обожжённых боросиликатных руд с NaOH. Также спекание концентрата и обожжённого концентрата борсодержащей руды в присутствии гидроксида натрия. Изучена кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH, а также кинетика спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH. Разработана принципиальная технологическая схема переработки борного сырья методом спекания с NaOH.

Изучен метод спекания боросиликатных руд Таджикистана хлорсодержащими реагентами, в частности, переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата спеканием с CaCl_2 , переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата спеканием с NaCl . Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения спека исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридами кальция и натрия. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl_2 и хлоридом натрия.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ РУДЫ

В процессе исследования изучены химический состав и содержание минералов исходных боросиликатных руд и их концентратов Ак-Архарского месторождения Таджикистана, результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Химический состав борной руды Ак-Архарского месторождения и её концентрата

Наименование	Компоненты												
	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na ₂ O	P_2O_5	Ппп
Исходная руда	10.4	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.91
Концентрат	17.1	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.86	0.17	0.33	0.11	0.05	0.12	4.06

Таблица 2 - Содержание минералов в составе борсодержащих руд

№	Наименование минералов	Содержание минералов в составе руды (мас%)
1.	Данбурит	20
2.	Датолит	10
3.	Гранат	29
4.	Пироксены	10
5.	Кварц	17
6.	Кальцит	7

Проведён рентгенофазовый анализ исходной боратной руды и её концентрата, результаты которого приведены на рисунках 1 и 2.

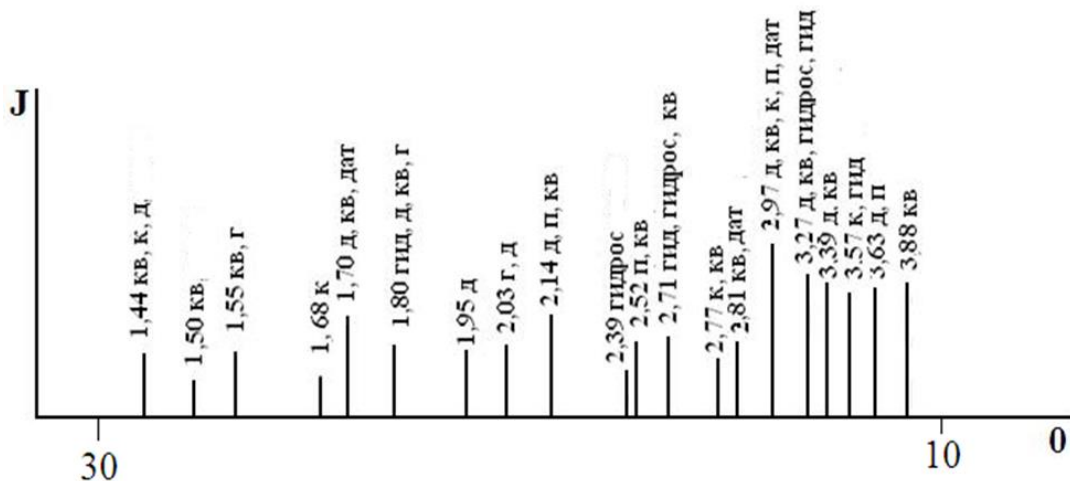


Рисунок 1 - Штрих-диаграмма исходной борсодержащей руды: гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, г – гидрослюда.

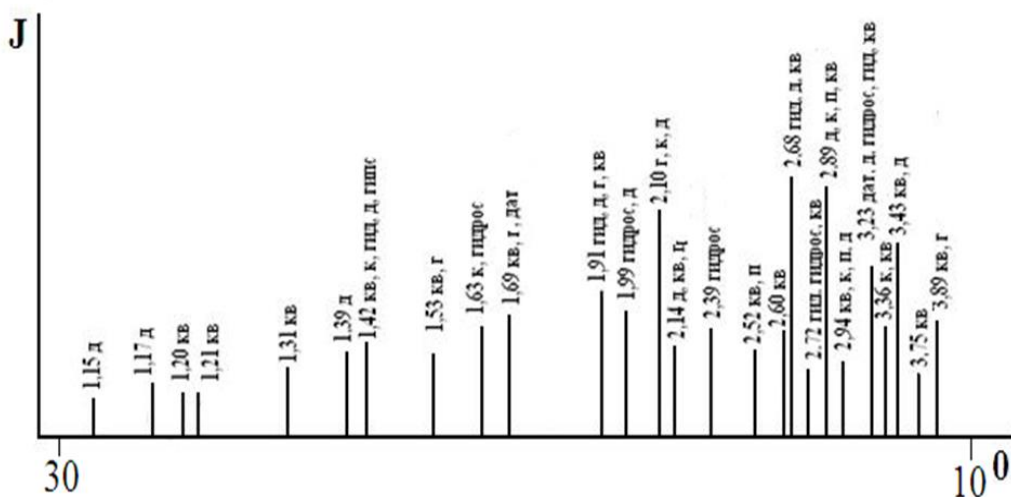


Рисунок 2 - Штрих-диаграмма борсодержащего концентрата: гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

РФА показал, что главными рудообразующими минералами являются: гранат, кальцит, датолит, данбурит, кварц и др.

Также была сделана и изучена термограмма исходного и концентрата борсодержащей руды при более медленной скорости нагрева (10°С/мин), результаты которой приведены на рисунках 3 и 4.

На термограммах образцов боросиликатных руд отмечены эндоэффекты при 860, 950 и 1020°С, которые соответствуют фазовым превращениям и расплавлению руды.

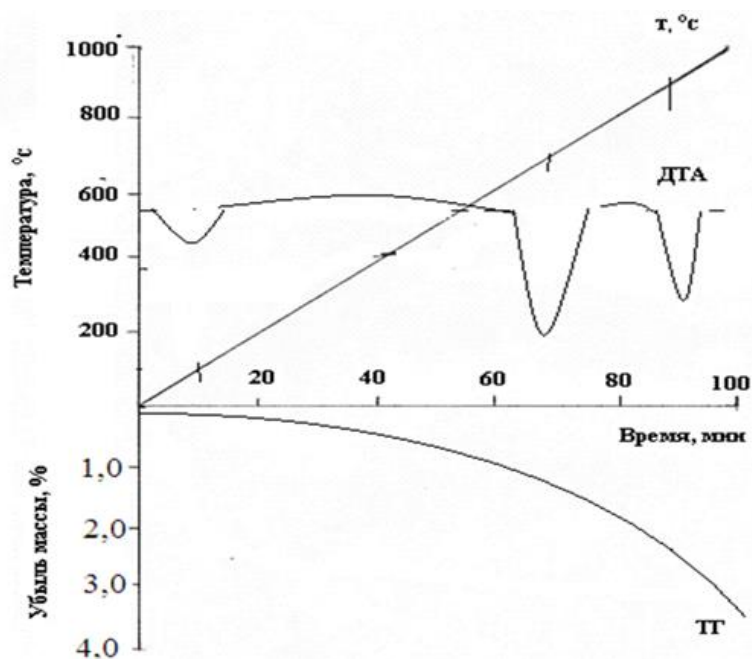


Рисунок 3 - Дериватограмма исходной борсодержащей руды (данбурита).

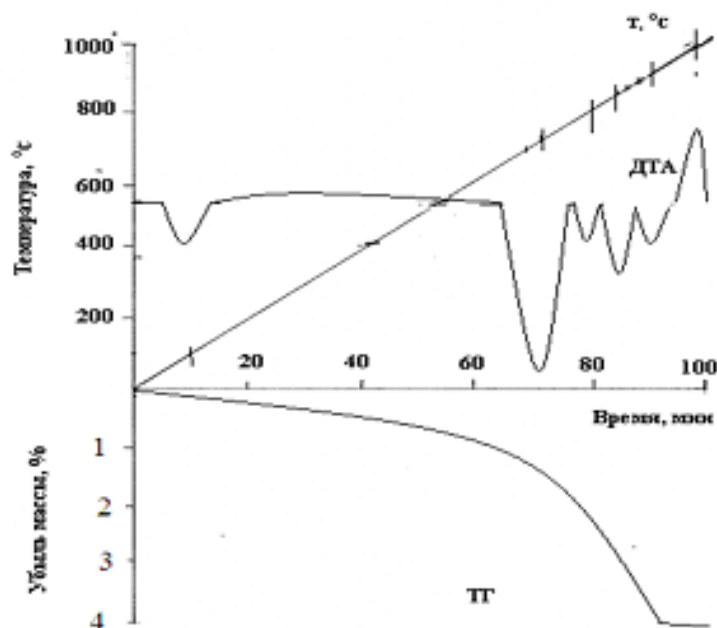


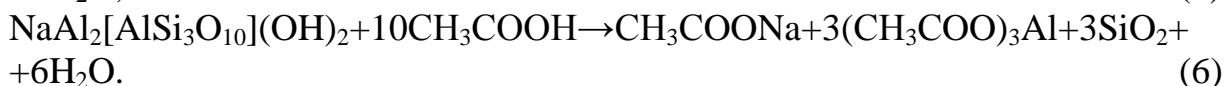
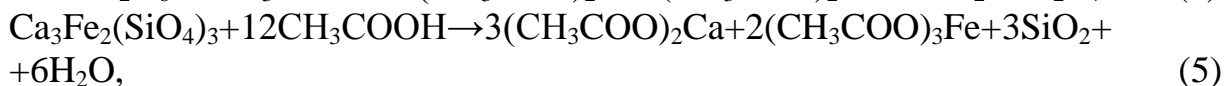
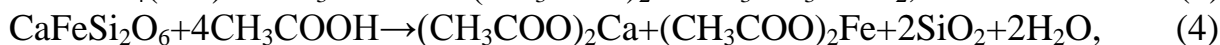
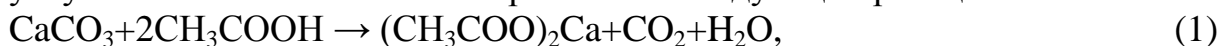
Рисунок 4 - Дериватограмма концентрата борсодержащей руды.

Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд

Для установления возможности протекания реакций оксидов, входящих в состав борного сырья, рассчитаны стандартные термодинамические величины. Возможные реакции разложения борного сырья с азотной кислотой являются предпочтительными.

Боросиликатная руда содержит различные минералы бора, а также примеси пустой породы – гранат ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$), геденбергит ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$), кальцит, волластонит, поэтому при разложении протекают сложные гетерогенные реакции, и возможно, что для некоторых минералов ΔG будет положительно.

При разложении минералов, входящих в состав борсодержащих руд, уксусной кислотой возможно протекание следующих реакций:



Как известно, основными функциями, характеризующими состояние системы, являются следующие термодинамические характеристики: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Термодинамическое обоснование вышеприведённых реакций проведено с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{кон}} - \sum \Delta H_{\text{нач}}, \quad (7)$$

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{\text{кон}} - \sum \Delta S_{\text{нач}}, \quad (8)$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p. \quad (9)$$

При расчётах использованы справочные значения стандартных термодинамических характеристик (таблица 3).

Таблица 3 - Термодинамические величины веществ

№	Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр}}$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град
1	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$	$-3882,75 \pm 2,510$	$154,8 \pm 2,092$
2	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$	$-2465,60 \pm 1,673$	$110,0 \pm 1,255$
3	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$	$-2849,30 \pm 8,368$	$166,5 \pm 8,368$
4	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$	$-5806,56 \pm 11,715$	$341,0 \pm 10,16$
5	$\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$-5932,50 \pm 6,276$	$284,5 \pm 12,522$
6	$\text{CaCO}_{3\text{кр}}$	$-1206,83 \pm 0,836$	$91,7 \pm 0,418$
7	$\text{CO}_{2\text{газ}}$	$-393,50 \pm 0,046$	$213,6 \pm 0,041$
8	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$-285,84 \pm 0,040$	$70,0 \pm 0,209$
9	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	$-905,40 \pm 1,422$	$43,5 \pm 0,836$
10	$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{р}}$	$-485,64 \pm 0,418$	$87,6 \pm 1,255$
11	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}_{\text{р}}$	$-1503,27 \pm 1,589$	$-46,2 \pm 7,949$
12	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}_{\text{р}}$	$-1986,60 \pm 2,426$	$-38,5 \pm 11,296$
13	$\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{р}}$	$-726,05 \pm 0,083$	$146,5 \pm 3,337$
14	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}_{\text{р}}$	$1514,36 \pm 1,171$	$118,7 \pm 5,020$
15	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}_{\text{р}}$	$-1058,38 \pm 1,171$	$44,3 \pm 5,439$
16	$\text{H}_3\text{BO}_3_{\text{р}}$	$-1094,00 \pm 0,836$	$88,7 \pm 0,418$

Наиболее благоприятный интервал температур для обработки уксусной кислотой лежит в пределах от 298 до 368 К, так как при более низких температурах скорость реакции замедляется, а при более высоких - раствор

начинает закипать. Из-за небольшого интервала изменения температуры влиянием теплоёмкости на энтальпию веществ можно пренебречь.

Результаты исследования термодинамических характеристик предполагаемых реакций при уксуснокислотном разложении боросиликатных руд приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что благоприятное сочетание термодинамических факторов имеется для реакции (1) ($\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$), которые способствуют самопроизвольному протеканию процесса. Для других реакций энтропийный фактор ($\Delta S < 0$) является доминирующим, особенно при более высоких температурах, при расчёте энергии Гиббса реакций по формуле (9).

Таблица 4 – Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций при разложении боросиликатных руд уксусной кислотой

№ реакции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
(1)	$-15,59 \pm 0,415$	$135,35 \pm 2,342$	$-55,9243 \pm 1,113$
(2)	$-87,45 \pm 2,261$	$-86,74 \pm 2,508$	$-61,6015 \pm 1,513$
(3)	$-76,88 \pm 0,91$	$-34,26 \pm 2,509$	$-66,6705 \pm 0,162$
(4)	$-163,36 \pm 4,774$	$-126,96 \pm 0,839$	$-125,526 \pm 4,523$
(5)	$-346,62 \pm 5,48$	$-578,18 \pm 9,59$	$-174,322 \pm 2,622$
(6)	$-328,19 \pm 1,465$	$-579,11 \pm 15,915$	$-155,615 \pm 3,277$

Таблица 5 - Изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T , кДж/моль) при различных температурах при разложении боросиликатных руд уксусной кислотой

№ реакции	ΔG^0_{298}	ΔG^0_{308}	ΔG^0_{318}	ΔG^0_{328}	ΔG^0_{338}	ΔG^0_{348}	ΔG^0_{358}	ΔG^0_{368}
(2.1)	$-55,92 \pm 1,11$	$-57,27 \pm 1,14$	$-58,63 \pm 1,16$	$-59,98 \pm 1,19$	$-61,33 \pm 1,21$	$-62,69 \pm 1,23$	$-64,04 \pm 1,26$	$-65,39 \pm 1,28$
(2.2)	$-61,60 \pm 1,51$	$-60,73 \pm 1,49$	$-59,86 \pm 1,47$	$-58,99 \pm 1,45$	$-58,13 \pm 1,41$	$-57,26 \pm 1,39$	$-56,39 \pm 1,37$	$-55,52 \pm 1,35$
(2.3)	$-66,67 \pm 0,16$	$-66,32 \pm 0,14$	$-65,98 \pm 0,12$	$-65,64 \pm 0,09$	$-65,30 \pm 0,06$	$-64,95 \pm 0,04$	$-64,61 \pm 0,017$	$-64,27 \pm 0,011$
(2.4)	$-125,52 \pm 4,52$	$-124,25 \pm 4,52$	$-122,98 \pm 4,51$	$-121,71 \pm 4,505$	$-120,44 \pm 4,49$	$-119,17 \pm 4,48$	$-117,9 \pm 4,48$	$-116,63 \pm 4,47$
(2.5)	$-174,32 \pm 2,62$	$-168,54 \pm 2,53$	$-162,75 \pm 2,44$	$-156,97 \pm 2,34$	$-151,19 \pm 2,24$	$-145,41 \pm 2,14$	$-139,63 \pm 2,05$	$-133,85 \pm 1,95$
(2.6)	$-155,61 \pm 3,27$	$-149,82 \pm 3,43$	$-144,03 \pm 3,59$	$-138,24 \pm 3,75$	$-132,45 \pm 3,91$	$-126,66 \pm 4,07$	$-120,86 \pm 4,22$	$-115,07 \pm 4,38$

На основе изменения энтальпии (7) и энтропии (8) реакций были рассчитаны изменения энергии Гиббса в интервале температур 298-368 К (таблицы 4 и 5) и построен график зависимости ΔG от температуры (рисунок 5).

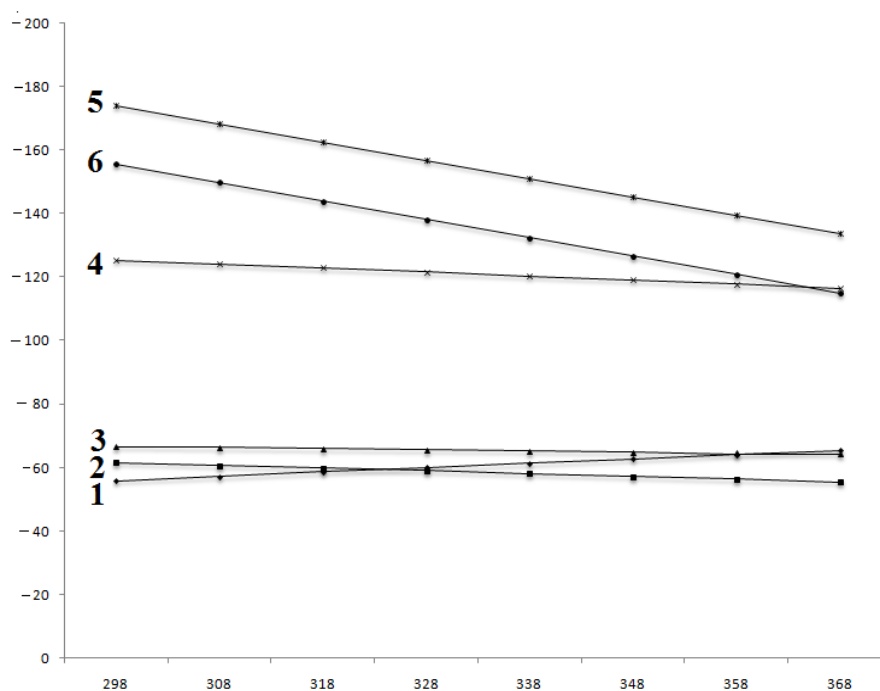


Рисунок 5 - Зависимости ΔG реакций от температуры (1 - кальцит, 2 - данбурит, 3 - датолит, 4 - пироксены, 5 - гранат, 6 – гидрослюда).

Как видно из таблицы 5 и рисунка 5, первая реакция, которая протекает с увеличением энтальпии ($\Delta S > 0$) и повышением температуры, приводит к увеличению отрицательного значения энергии Гиббса, что благоприятствует протеканию процесса. Для остальных реакций, которые протекают с уменьшением энтропии, с повышением температуры отрицательные значения ΔG снижаются. Следовательно, в этом случае высокотемпературный режим препятствует протеканию процесса. При более высоких температурах ΔG приобретает положительное значение. Но в данных системах процессы разложения происходят при не очень высоких температурах и изменения энергии Гиббса незначительны. Поэтому имеется термодинамическая возможность протекания всех рассмотренных реакций.

В диссертации приведены термодинамические характеристики процесса разложения борного сырья спеканием с NaOH, CaCl₂, NaCl, а также стехиометрические расчёты используемых реагентов при разложении боросиликатных руд.

КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

Азотнокислотное разложение боросиликатных руд

Изучено разложение исходной борной руды и обожжённой руды азотной кислотой.

На рисунке 6 приведены результаты разложения предварительно обожжённой боросиликатной руды азотной кислотой.

Степень извлечения оксидов B₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO с повышением температуры до 95°C достигает максимального значения, составляя при этом (в мас%): B₂O₃ – 75, 4; Fe₂O₃ – 86,7; Al₂O₃ – 68,9 и CaO – 72,5.

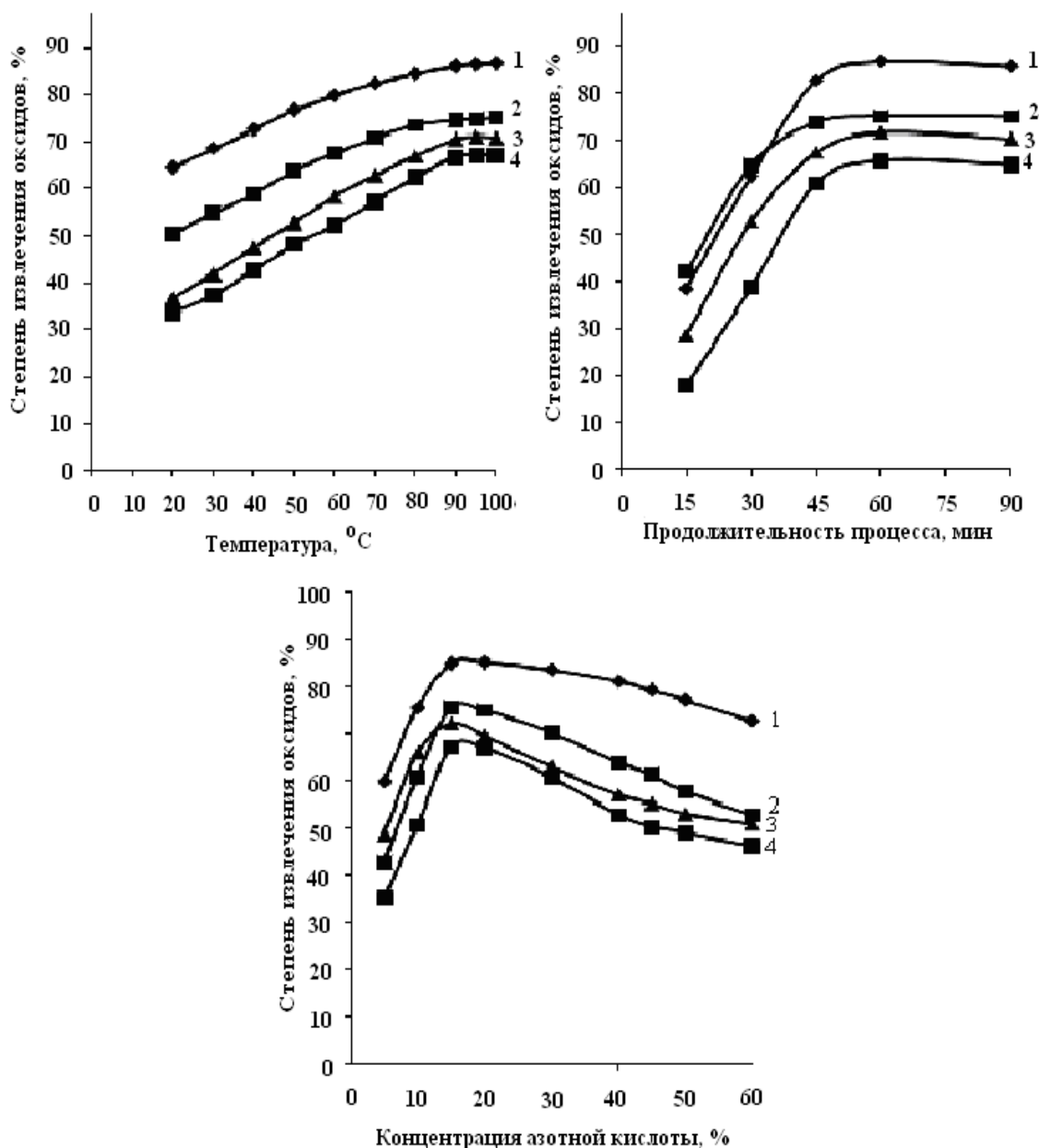


Рисунок 6 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава исходного обожжённого борного сырья от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO₃} – 20 мас%). 1 – Fe₂O₃; 2 – B₂O₃; 3 – CaO; 4 - Al₂O₃.

Зависимость степени извлечения компонентов при вскрытии борного сырья от продолжительности процесса изучена при 95°C и концентрации кислоты – 15% (рисунок 6б). При увеличении времени кислотной обработки сырья от 30 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): B₂O₃ – 75,7; Fe₂O₃ – 86,4; Al₂O₃ – 65.7 и CaO – 71.8.

Для разложения борсодержащего сырья большую роль играют влияние концентрации азотной кислоты и ее дозирование (рис.6в). С ростом

концентрации азотной кислоты до 5-15% степень извлечения оксидов возрастает, составляя (в %): B_2O_3 – 42,8-76,1; Fe_2O_3 – 59,8-86,7; Al_2O_3 – 35,1-68,2 и CaO – 48,6-71,7.

По результатам азотнокислотного разложения обожжённого борного сырья рекомендованы следующие условия: длительность термической обработки – 50-60 мин; температура термообработки – 950-980°C; продолжительность кислотного разложения – 60 мин; температура - 95°C; концентрация азотной кислоты - 15-20 мас%; размер частиц данбурита - 0.1 мм; дозирование азотной кислоты – 140% от стехиометрического количества.

Азотнокислотное разложение концентрата боросиликатных руд

Изучено разложение концентрата и обожжённого концентрата боросиликатной руды азотной кислотой. Результаты исследования азотнокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды приведены на рисунке 7.

Изучено влияние температуры на ход реакции от 20 до 100°C (рисунок 7а). Руду обрабатывали 12-15% азотной кислоты в течение 1 ч. С ростом температуры степень извлечения компонентов в раствор возрастает, и при 95°C составляет (в %): B_2O_3 – 94.6; Fe_2O_3 – 98.6; Al_2O_3 - 83.5 и CaO – 90.4.

Изучение зависимости степени извлечения компонентов при разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды от продолжительности процесса при 95°C и 12-15% азотной кислотой показало (рисунок 7б), что уже при продолжительности процесса от 30 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 93.9; Al_2O_3 - 84.1; Fe_2O_3 – 98.2 и CaO – 91.2. Дальнейшее увеличение длительности процесса не привело к увеличению степени разложения оксидов.

Результаты исследования влияния концентрации азотной кислоты и ее дозировки показывают, что увеличение концентрации существенно изменяет степень вскрытия руды. Выявлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является ~15%, при этом степень извлечения достигает максимальных значений (в %): B_2O_3 – 90.8; Al_2O_3 - 83.6; Fe_2O_3 – 96.5 и CaO – 89.2 (рисунок 7в).

Рекомендованы следующие оптимальные условия разложения обожжённого борного концентрата: продолжительность кислотной обработки – 60 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – 950-980°C; температура разложения – 95°C; дозировка азотной кислоты - 100-140% от стехиометрического количества и концентрация кислоты – 12-15 мас%.

Изучена кинетика азотнокислотного способа разложения концентрата боросиликатной руды. Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённого концентрата боратной руды при её разложении азотной кислотой изучались при следующих параметрах: t = от 20 до 100°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 8а).

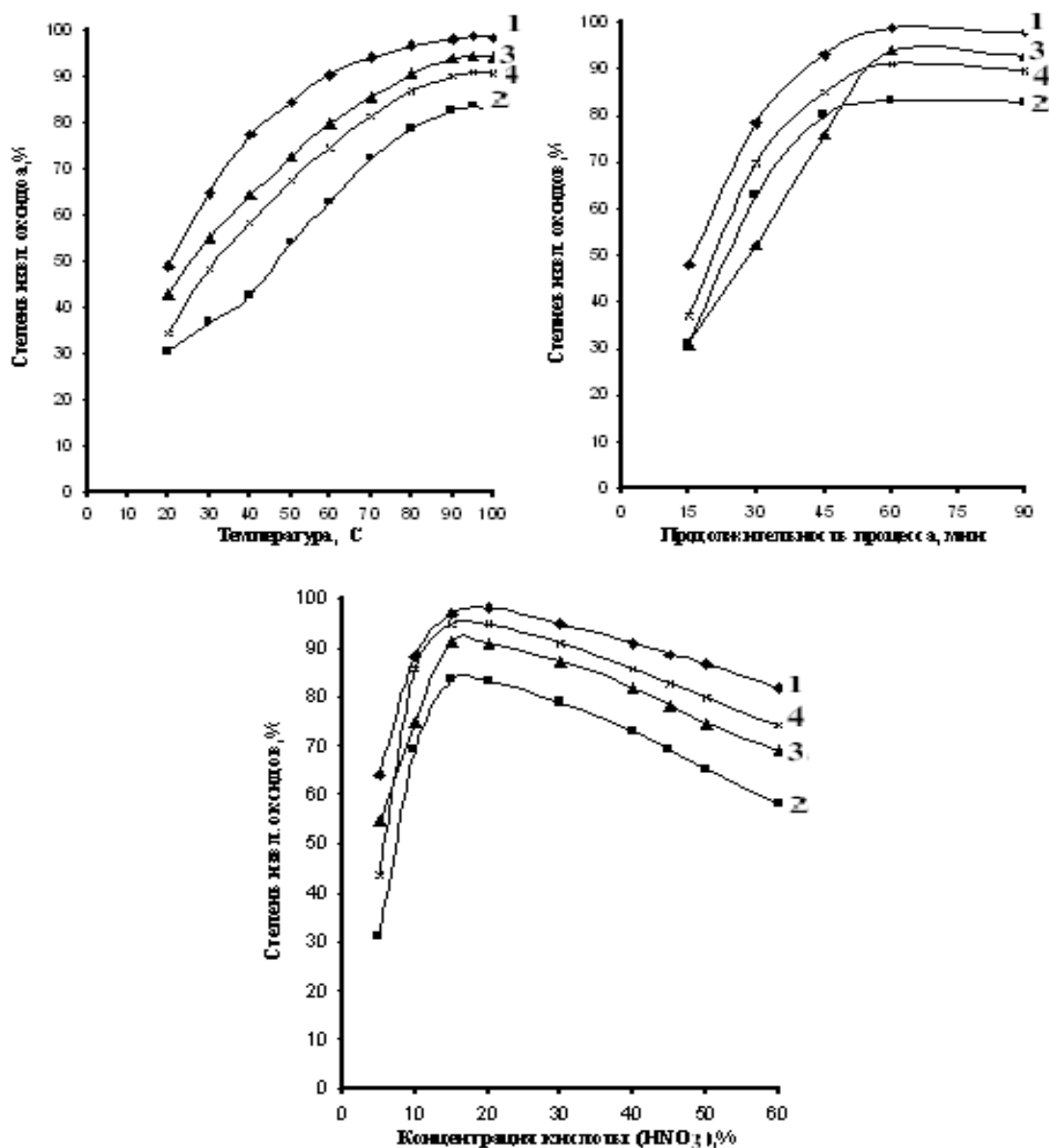


Рисунок 7 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава обожжённого концентрата боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO₃} – 15 мас%). 1 – Fe₂O₃; 2 – CaO; 3 – B₂O₃; 4 – Al₂O₃.

Как видно из кинетических кривых на рисунке 8а, разложение обожжённой боратной руды протекает быстро и за 1 час при t=95°C извлечение оксида бора составляет 92,9%.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 8б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

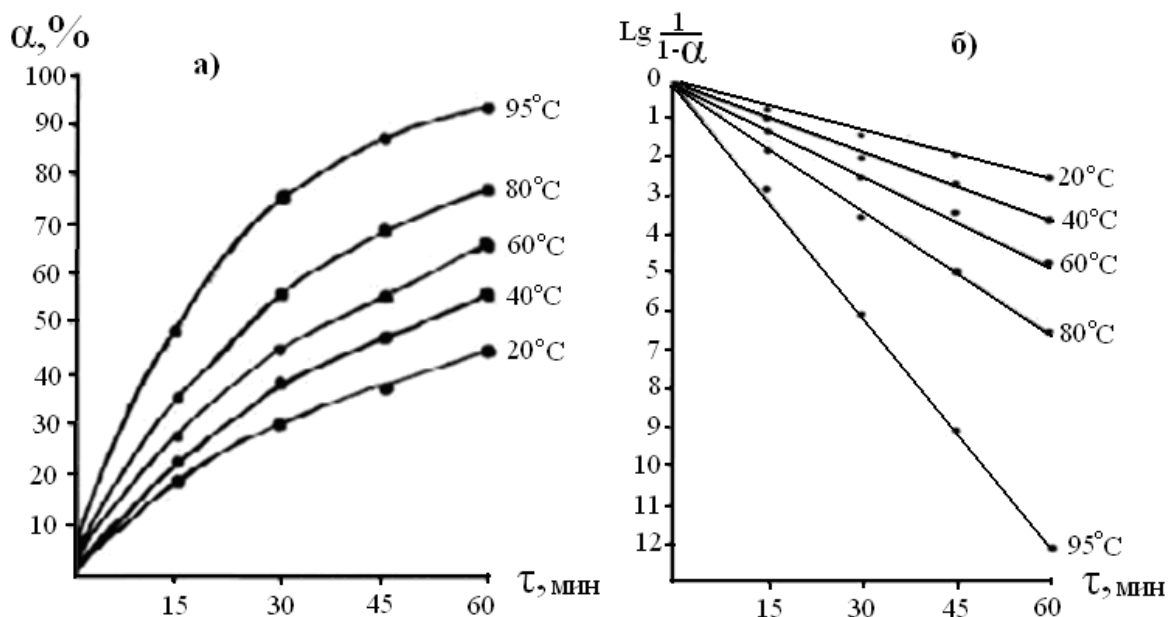


Рисунок 8 – Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\text{lg}1/1-\alpha$ от времени (б) при азотнокислотном разложении предварительно обожжённого концентрата боратной руды.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при разложении обожжённой боратной руды азотной кислотой от абсолютной обратной температуры (рисунок 9).

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения обожжённой боратной руды HNO_3 – 14,43 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

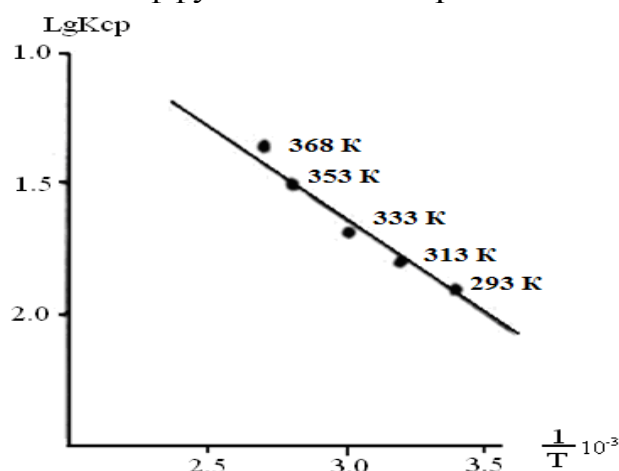


Рисунок 9 – Зависимость $\text{lg}K$ от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении концентрата боратной руды.

Разработана принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбурита месторождения Ак-Архар азотнокислотным способом (рисунок 10), где предлагается до начала кислотного разложения данбуриты

обжигать при температуре 950-980°C в течение 60 мин. После термической обработки данбуриды измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивали 15-20% азотной кислотой.

Борную кислоту из раствора выкристаллизовывали, фильтровали и сушили. Предлагается также отделение нитратов алюминия, железа и кальция. Твёрдый остаток состоит из оксида кремния и оксида кальция и неразложившихся частей других минералов, которые можно использовать, как сырьё в промышленности строительных материалов.

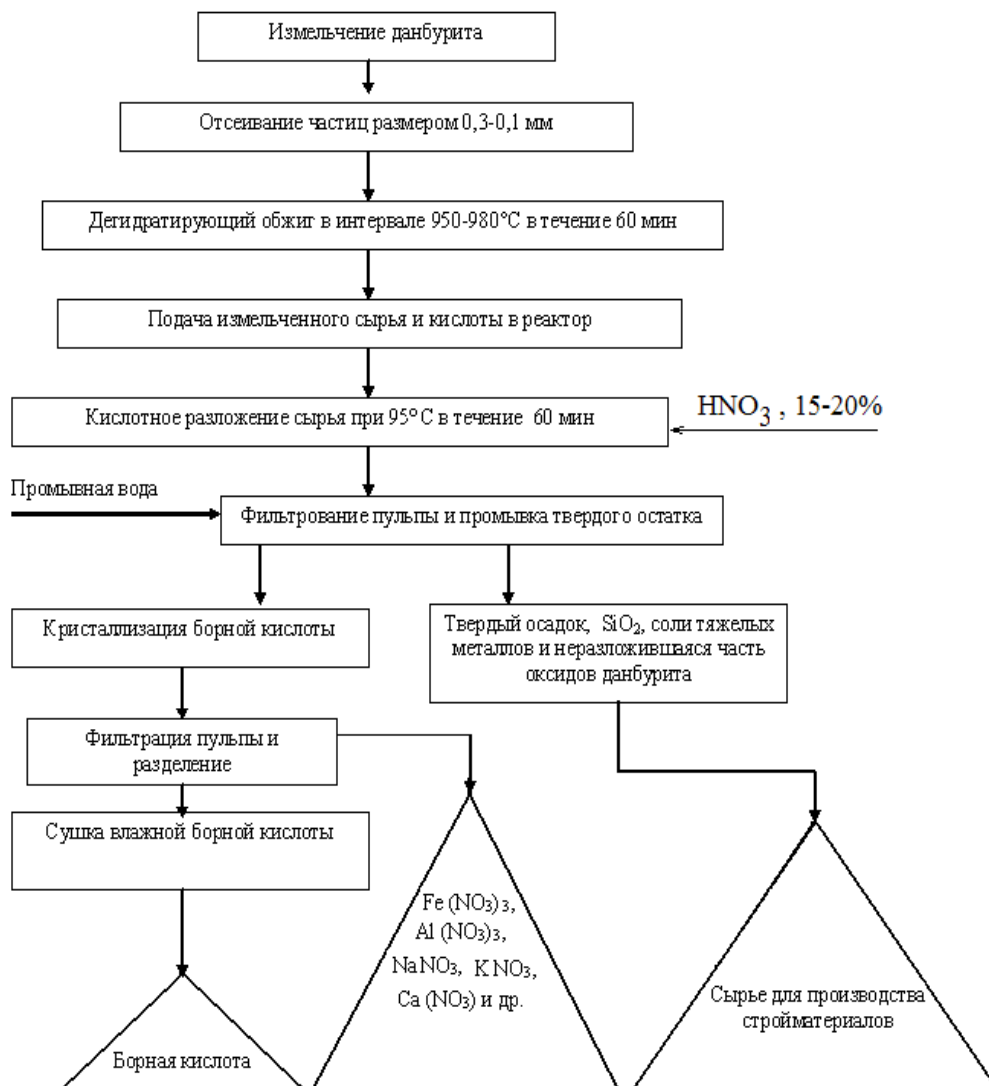


Рисунок 10 - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из исходного данбурита и данбуритового концентрата азотнокислотным способом.

Разложение боратных руд уксусной кислотой

Изучено разложение исходной и обожжённой боросиликатной руды уксусной кислотой.

На рисунке 11 приведены результаты исследования разложения обожжённой боросиликатной руды уксусной кислотой.

По результатам проведённых исследований по уксуснокислотному разложению предварительно обожжённой борсодержащей руды можно рекомендовать следующие условия: продолжительность процесса кислотного разложения – 60 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – 950-980°C; температура кислотного разложения – 90°C; стехиометрическое количество уксусной кислоты - 140-150% и концентрация кислоты – 15-20 мас%.

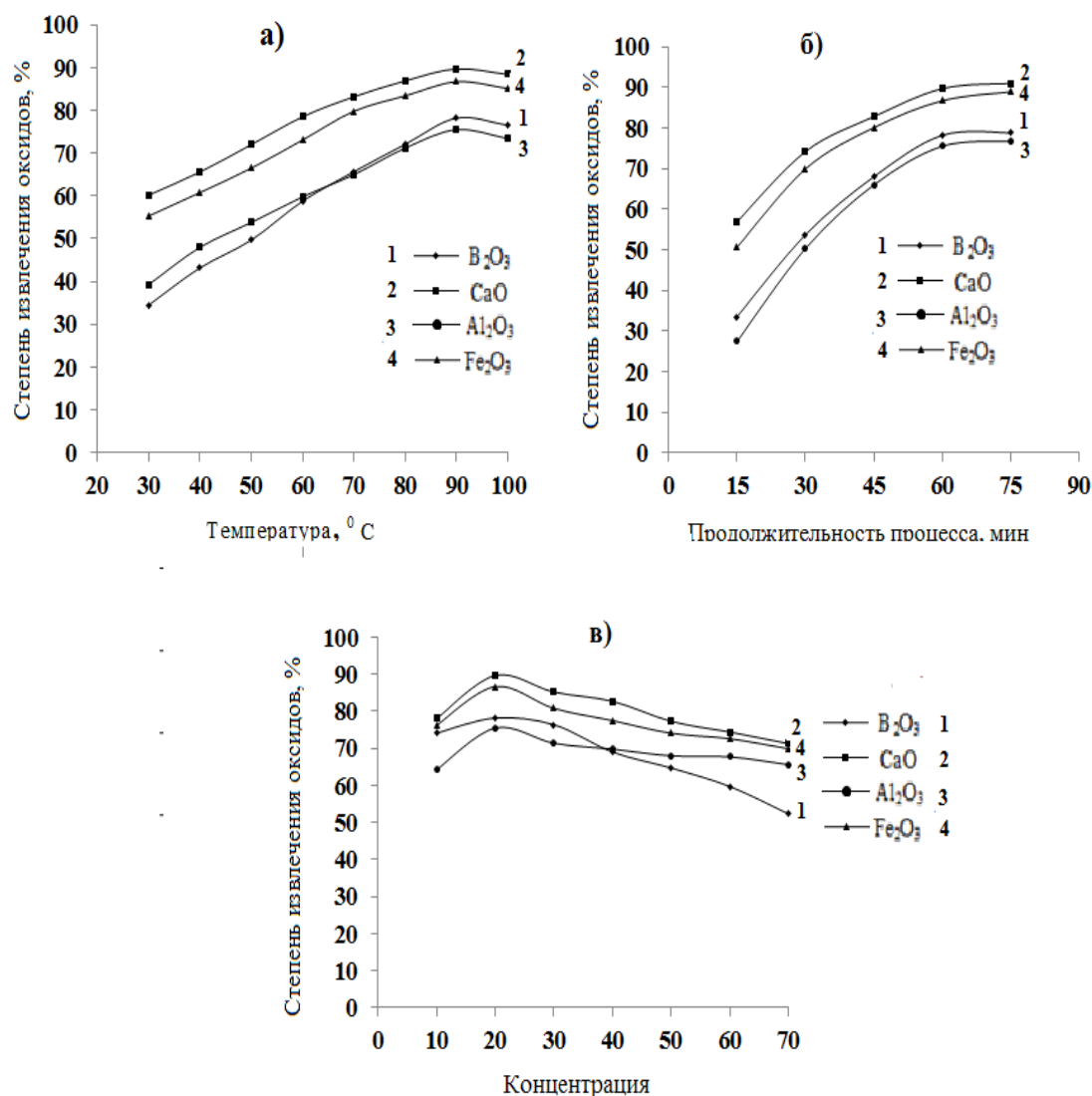


Рисунок 11 - Зависимости степени извлечения оксидов B₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ и CaO из состава обожжённой борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации СН₃СООН (размер частиц < 0.1 мм; температура – 90°C; продолжительность процесса – 60 мин).

При уксуснокислотном способе разложения борного сырья борсодержащая руда химически обогащается, балластные примеси выводятся из технологического цикла, с извлечением в раствор полезных компонентов.

Исследуя результаты химического анализа, выявлено, что при уксуснокислотном разложении степень извлечения оксидов Fe₂O₃, B₂O₃ и

CaO достигает максимальных значений. Результаты химических анализов были подтверждены исследованием штрих-диаграммы остатка борсодержащей руды после проведения уксуснокислотного разложения (рисунок 12).

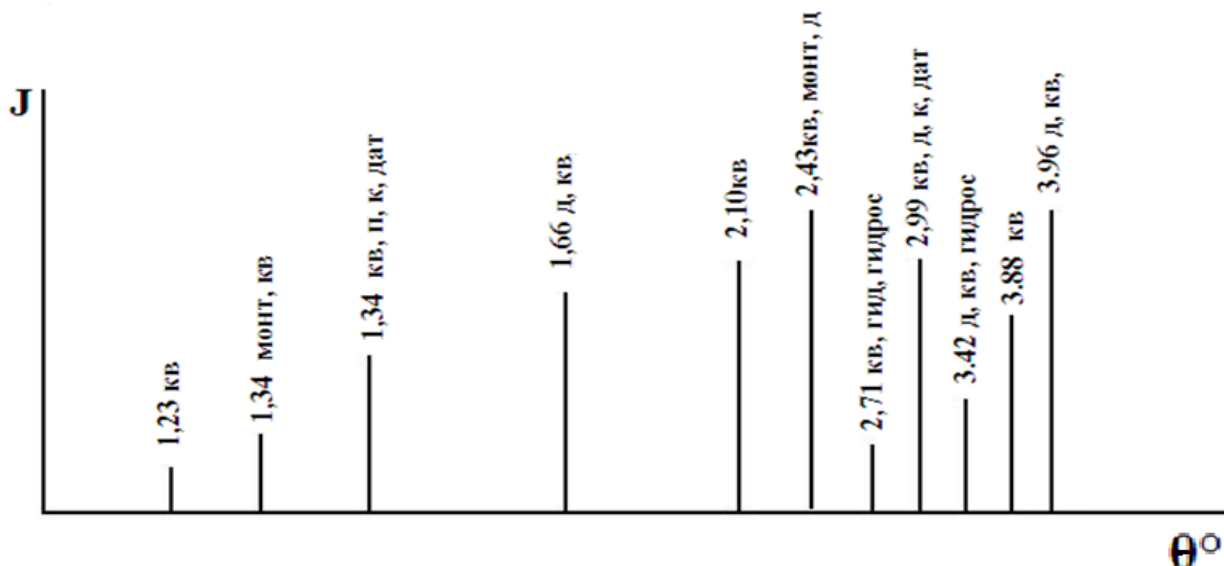


Рисунок 12 - Штрих-диаграмма остатка после уксуснокислотного разложения исходной обожженной боросиликатной руды: кв – кварц, д - данбурит, дат – датолит, к - кальцит, п - пироксен, гид - гидроборацит, гидрос – гидрослюда, м –монтмориллонит.

Разложение концентрата борсодержащей руды уксусной кислотой

Изучены процессы разложения концентрата и обожжённого концентрата борной руды уксусной кислотой.

На рисунке 13 приведены зависимости степени извлечения полезных компонентов от различных параметров процесса.

По результатам проведённых исследований уксуснокислотного разложения предварительно обожжённого концентрата борсодержащей руды можно рекомендовать следующие условия: продолжительность процесса – 45 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – 950-980°C; температура разложения – 100°C; стехиометрическое количество уксусной кислоты - 140-150% и концентрация кислоты – 15-20 мас%. Достоверность результатов химических анализов подтверждает штрих-диаграмма остатка борсодержащего концентрата после уксуснокислотного разложения, приведённая на рисунке 14, из которой видно, что пики, относящиеся к железосодержащим минералам: гранату и пироксену, а также к данбуриту, исчезают, а пики, подтверждающие наличие кварца, наоборот увеличиваются. В раствор переходят бор- и железосодержащие минералы – гранат, пироксены, гидроборацит и данбурит.

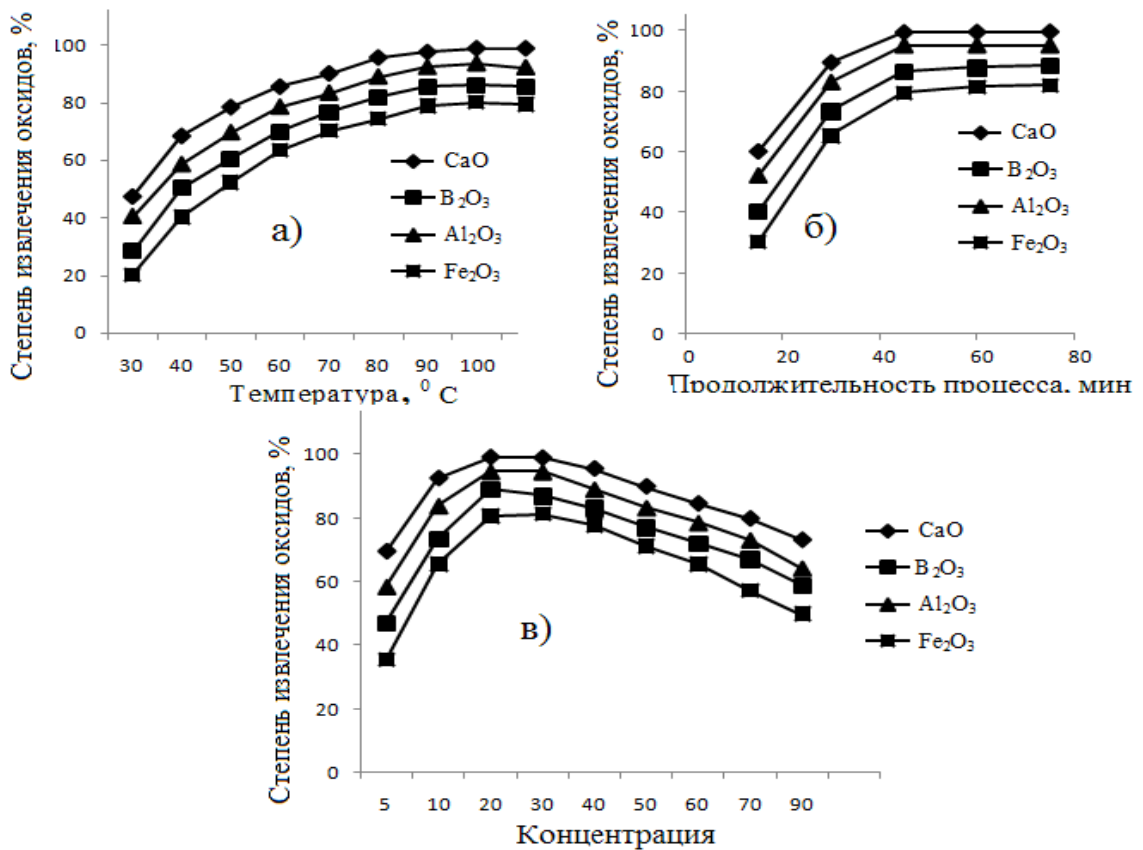


Рисунок 13 - Зависимости степени извлечения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO из состава обожжённого концентрата борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (размер частиц < 0.1 мм; температура – $100^\circ C$; продолжительность процесса – 45 мин).

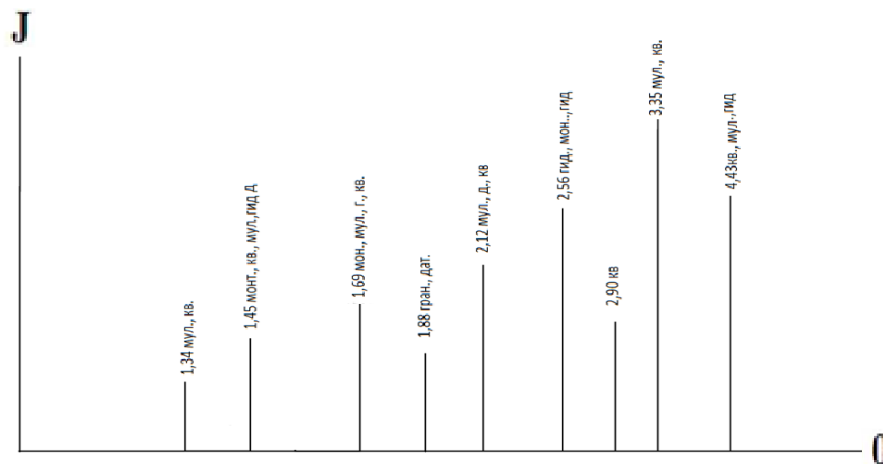


Рисунок 14 - Штрих-диаграмма остатка борсодержащего концентрата после уксуснокислотного разложения: кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, к – кальцит, гидрос – гидрослюда, монт - монтмориллонит, мул - муллит.

Изучена кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой руды и обожжённого концентрата.

На рисунке 15 приведены зависимости степени разложения оксида бора от времени (рисунок 15а) и $lg1/1-\alpha$ от времени (рисунок 15б) при

уксуснокислотном методе разложения концентрата борсодержащей руды.

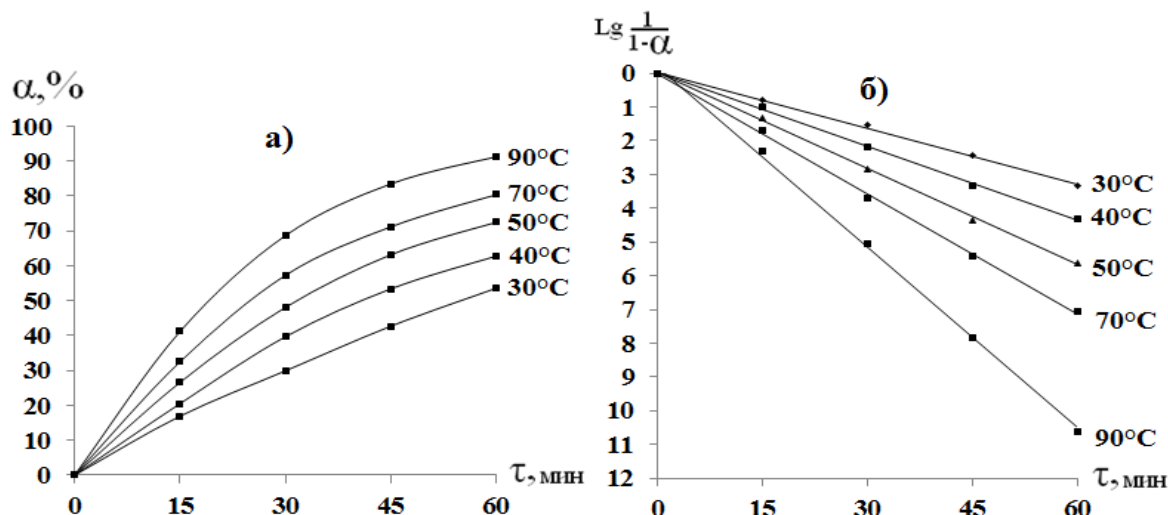


Рисунок 15 - Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при уксуснокислотном разложении обожжённого концентрата боратной руды.

Характер кинетических кривых (рисунок 15а) разложения указывает на то, что в течение 60 мин при температуре 90°C степень извлечения B_2O_3 достигает 90.1%.

Из графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 15б) видно, что экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую линию и имеют отрицательный наклон.

Энергию активации определяли построением графика зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^3)$, при этом получена прямая линия (рисунок 16).

Как видно из рисунка 16, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 18,36 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции от размера частиц и

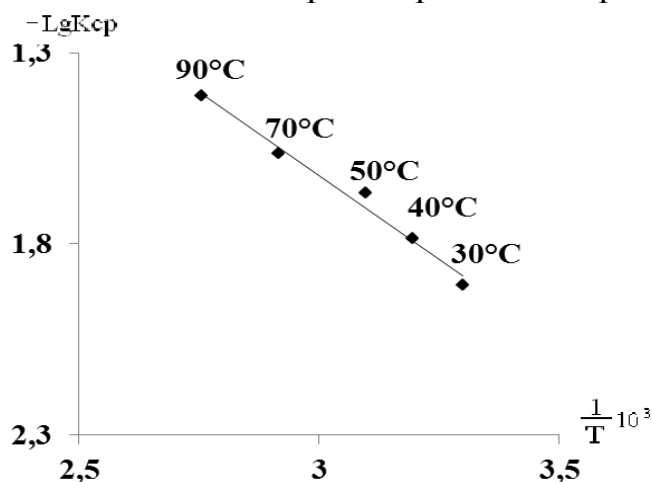


Рисунок 16 – Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды.

Разработка принципиальной технологической схемы переработки борсодержащих руд уксусной кислотой

На рисунке 17 представлена принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд - данбуритов (исходного данбурита и данбуритового концентрата) уксуснокислотным способом, где предлагается до начала кислотного разложения данбуритов обжигать их при температуре 950-980°C в течение 60 мин.

После термической обработки данбуриты измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивали 15-20% уксусной кислотой. Для растворения гидролизованных ацетатов после разложения уксусной кислотой в реакционную смесь добавляем разбавленную соляную кислоту.

Из раствора методом перекристаллизации выкристаллизовывали борную кислоту и фильтрованием отделяли из раствора. После высушивания получается сухая борная кислота. Предлагается также отделение хлоридов алюминия, железа и кальция. Твёрдый остаток состоит из оксидов кремния и кальция и неразложившихся других минералов, как кварц, кальцит, неразложившаяся часть данбурита и др., которых можно использовать, как сырье в промышленности строительных материалов.



Рисунок 17 - Принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд уксуснокислотным способом.

МЕТОДЫ СПЕКАНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

Спекание боросиликатных руд с NaOH

Изучена переработка исходной и обожжённой борной руды спеканием с NaOH. На рисунке 18 представлена зависимость извлечения оксидов из состава обожжённой борной руды от различных факторов.

Исходя из полученных результатов, наиболее оптимальными параметрами спекания обожжённых боросиликатных руд являются: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 60 мин и массовое соотношение руды к NaOH, равное 1:1. При таких условиях степень извлечения составляет: V_2O_3 – 79.58%, Al_2O_3 – 78.43%.

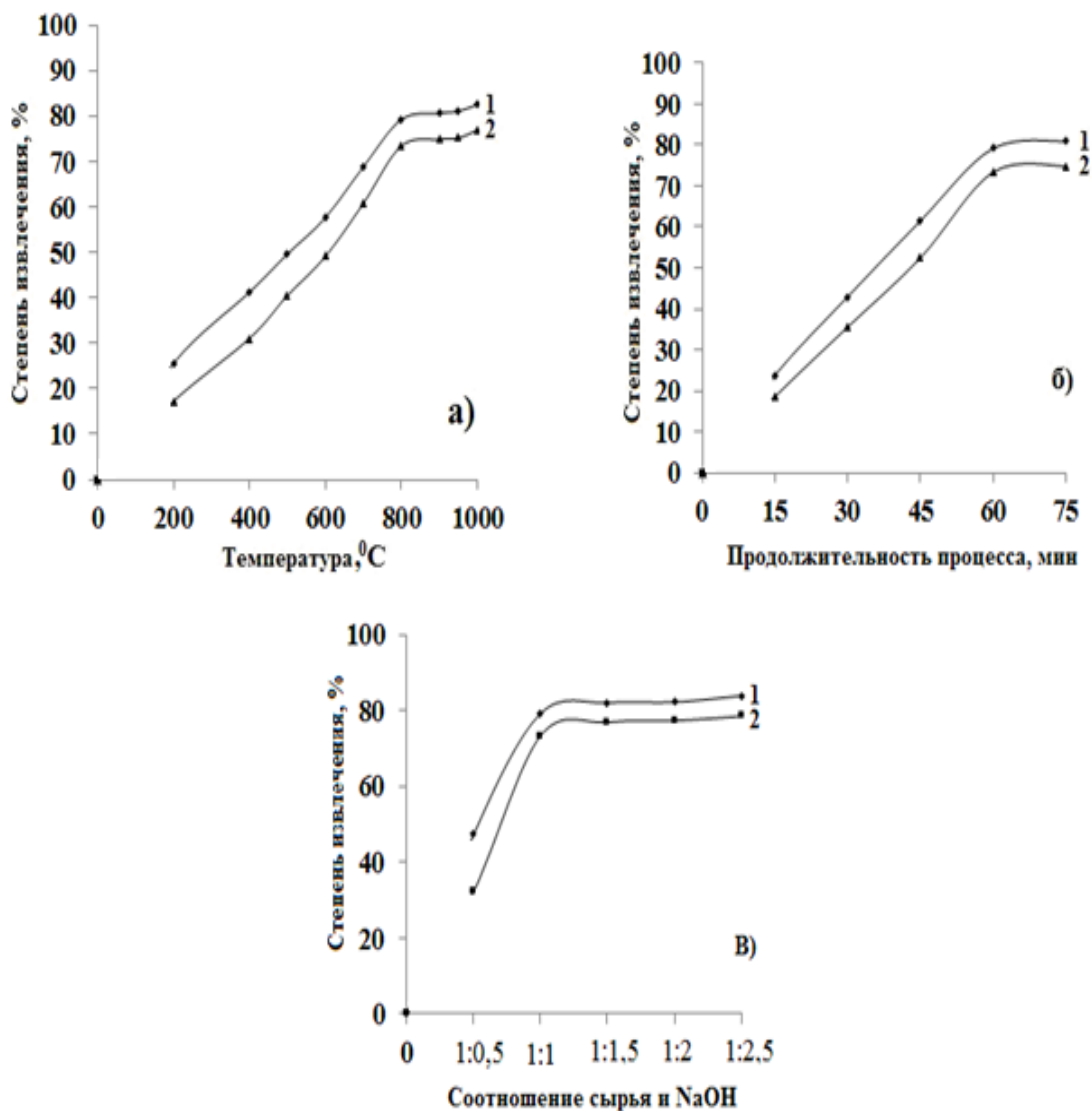


Рисунок 18 - Зависимости степени извлечения оксидов V_2O_3 (1) и Al_2O_3 (2) из состава обожжённой исходной боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения сырья и NaOH.

В работе также изучена переработка концентрата и обожжённого концентрата борной руды с NaOH.

На рисунке 19 представлены результаты разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH. Как видно из рисунка 17, при спекании обожжённого концентрата борной руды с гидроксидом натрия, NaOH расходуется в два раза меньше, чем при разложении необождённой руды. При 750-800°C и массовом соотношении NaOH к сырью, равном 1:1, степень извлечения компонентов достигает максимальных значений.

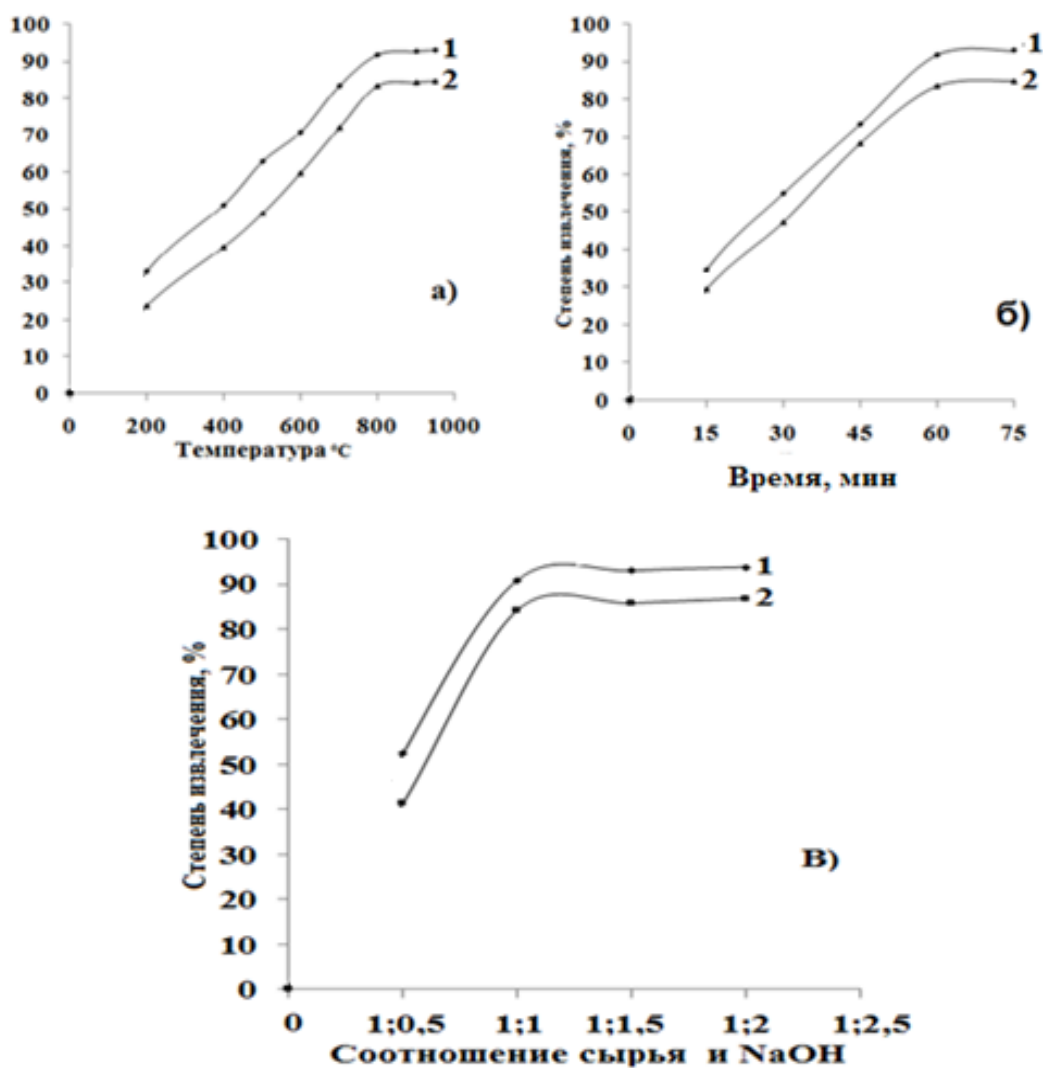


Рисунок 19 - Зависимости степени извлечения оксидов из обожжённого концентрата борного сырья от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения руды и NaOH (1- B₂O₃, 2 - Al₂O₃).

Изучена кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH. Вычисленная энергия активации процесса равна 14,39 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

В работе также изучена кинетика процесса спекания обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH. Экспериментальное значение энергии активации процесса равно 14,11 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

Разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья методом спекания с NaOH

На основании полученных результатов спекания боросиликатных руд с NaOH и водного выщелачивания спека предложена принципиальная технологическая схема (рисунок 20).

Смесь предварительно обожжённой борсодержащей руды и NaOH в соотношении 1:1 загружается на ленточный транспортёр и направляется в реактор для спекания. После процесса спекания при температуре 750-800°C, который продолжается 60 мин, смесь направляется для измельчения до размера частиц 0,1 мм.

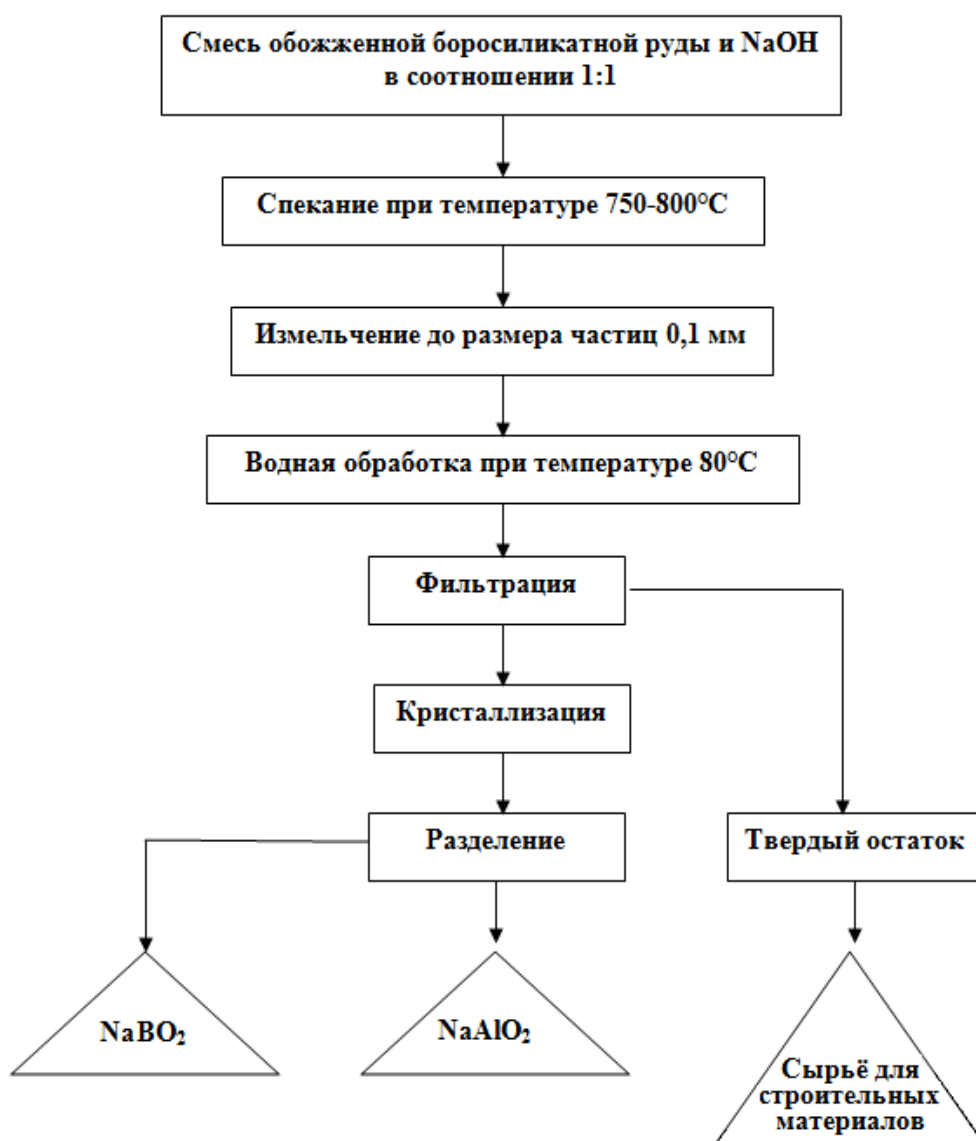


Рисунок 20 – Принципиальная технологическая схема переработки борного сырья спекательным способом с NaOH.

Затем полученный спек обрабатывают водой для разделения образовавшихся продуктов.

Водную обработку спёка проводят при температуре 80°C, при этом полезные компоненты переходят в раствор, в осадке остаётся большое количество кремнезёма, который облегчает переработку раствора путём кристаллизации и разделения с получением NaVO_2 и NaAl_2O_3 .

Переработка исходной боросиликатной руды и её концентрата методом спекания с CaCl_2

В настоящем подразделе приведены результаты, полученные в ходе исследования по разложению исходного боросиликатного сырья после спекания с хлоридом кальция с последующей обработкой соляной кислотой. Вследствие малой растворимости компонентов боросиликатной руды в минеральных кислотах, целесообразно сначала активировать руду с последующей её кислотной обработкой.

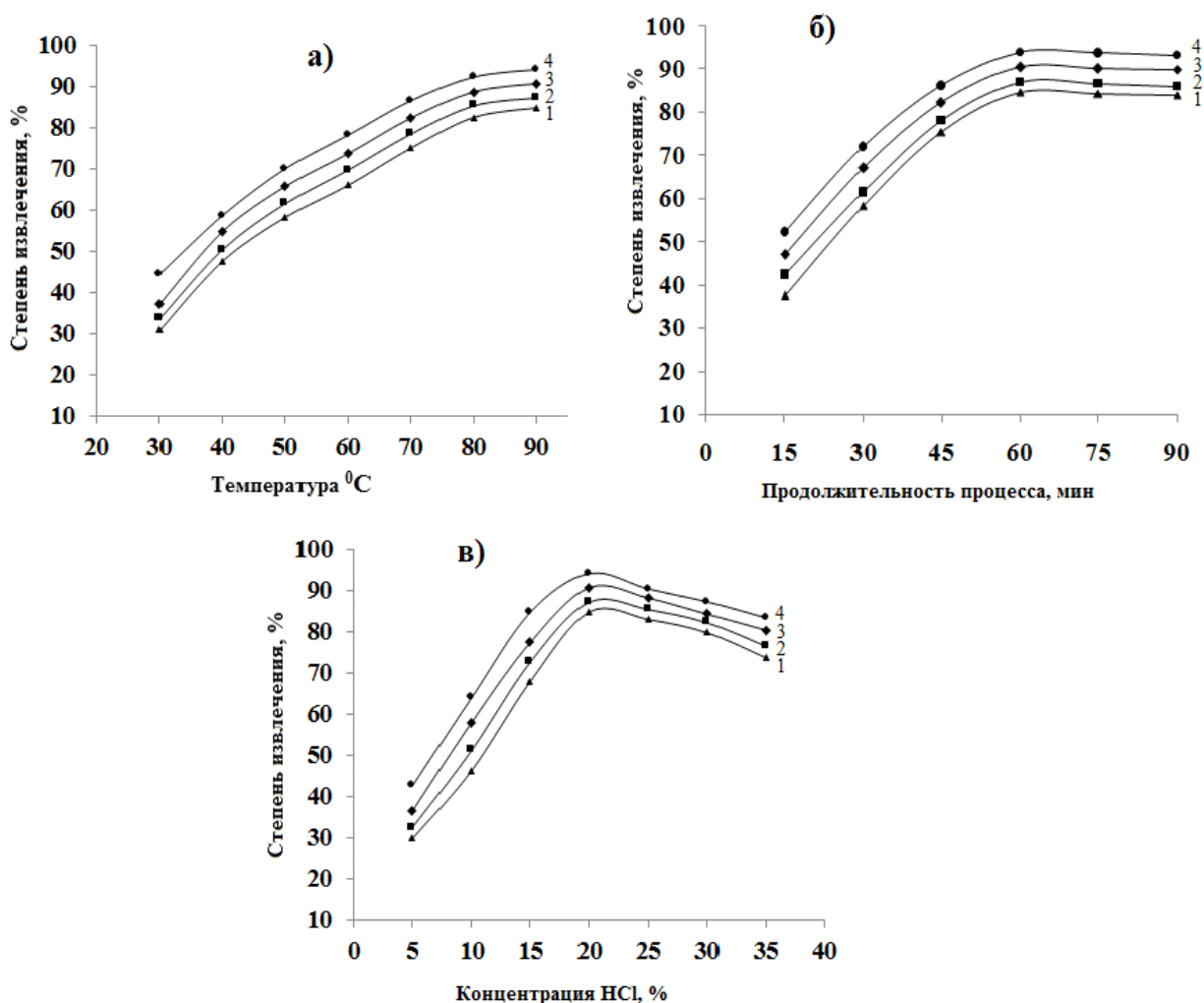


Рисунок 21 – Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с CaCl_2 от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – V_2O_5 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

В качестве активатора мы использовали хлорид кальция и активированный уголь. При спекании боросиликатных руд в присутствии

хлорида кальция, угля и кислорода воздуха происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов, при этом частично образуются бораты и силикаты кальция, которые легко растворяются в минеральных кислотах. Термическую обработку смеси боросиликатной руды, хлорида кальция и активированного угля проводили при температуре 800-850°C.

После термической обработки полученный спёк сначала обрабатывали водой при температуре 80°C в течение 1 часа для устранения избыточного количества хлорида кальция. Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обрабатывали 20% HCl.

Было изучено воздействие различных физических и химических факторов, влияющих на солянокислотную обработку полученного спёка при спекание исходной боросиликатной руды и хлорида кальция, результаты которого приведены на рисунке 21.

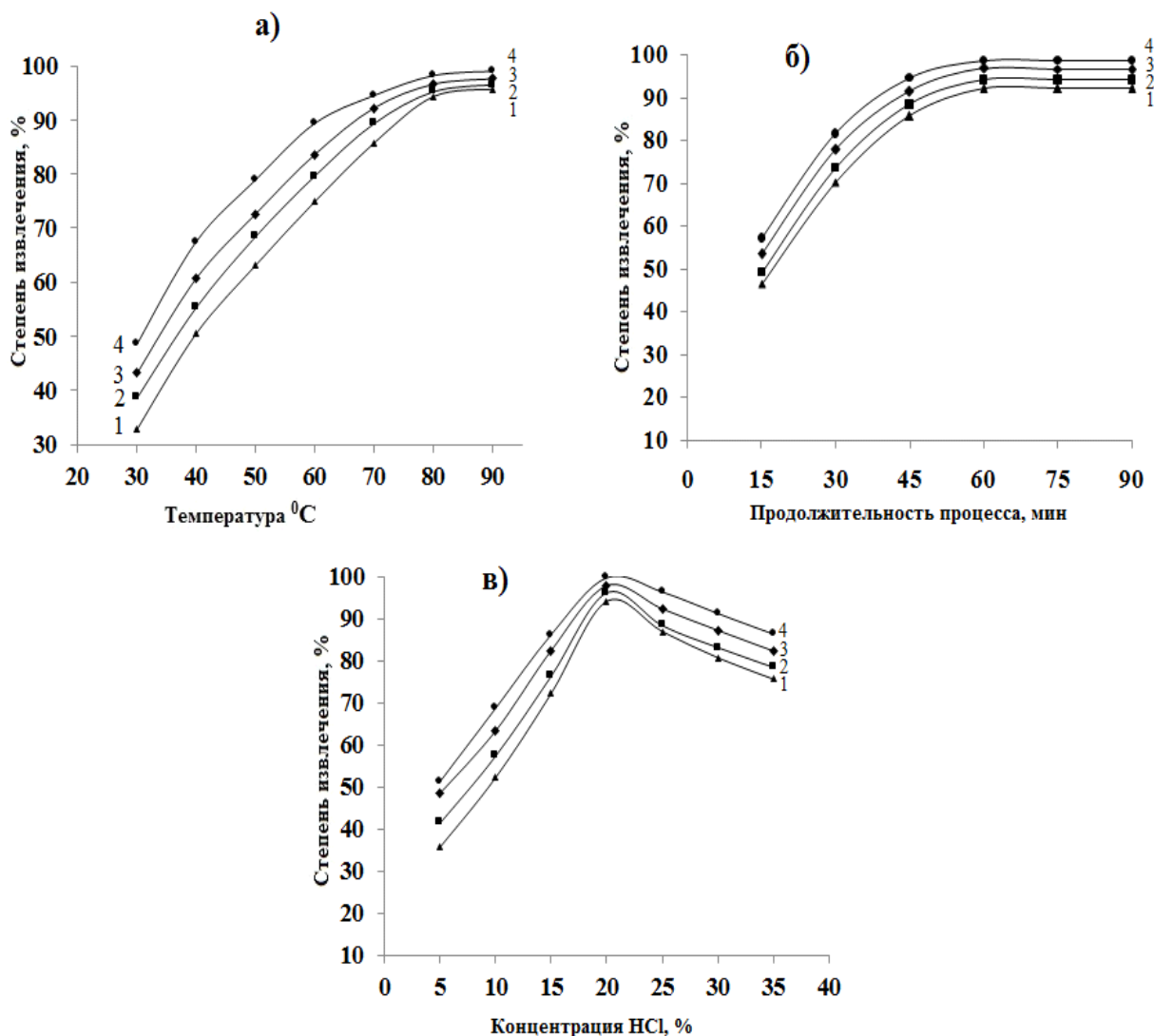


Рисунок 22 - Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка концентрата боросиликатной руды с CaCl₂ от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B₂O₃; 2 – Al₂O₃; 3 – CaO; 4 – Fe₂O₃).

Результаты исследования влияния различных физико-химических факторов на солянокислотное разложение спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом кальция приведены на рисунке 22.

Согласно проведённым опытам и полученным результатам, наиболее эффективными условиями разложения концентрата боросиликатных руд при спекании с хлоридом кальция можно рекомендовать следующие условия: температура спекания 800-850°C, продолжительность процесса спекания 60 мин, массовое соотношение руды к $\text{CaCl}_2 = 1:2$. При таких условиях в раствор переходит 93.58% B_2O_3 , 95.23% Al_2O_3 и 98.86% Fe_2O_3 .

Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция.

Величины кажущейся энергии активации - (E) определяли графическим методом, с использованием уравнения Аррениуса, которой составила 23,07 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

В работе также изучена кинетика солянокислотного разложения спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция.

Кинетические данные при извлечении оксида бора из спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция изучались при следующих параметрах: $t =$ от 30 до 95°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 23).

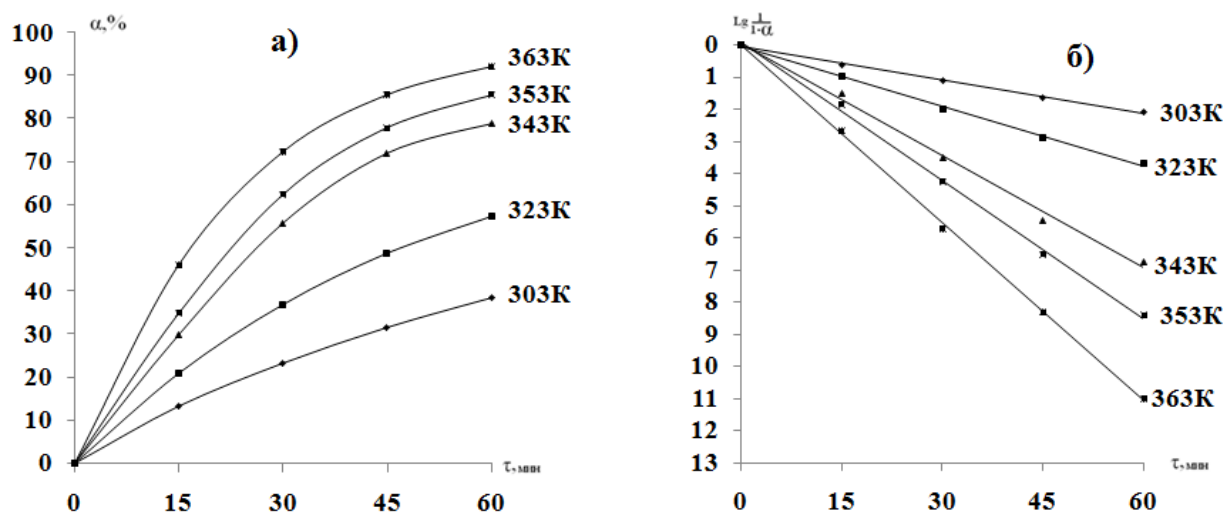


Рисунок 23 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени спекания (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом кальция.

Как видно из кинетических кривых на рисунке 23а, разложение спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция протекает быстро и максимальное извлечение оксида бора отмечается при разложении в течение 1 часа.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой приведены на рисунке 23б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 24).

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения спека концентрата боратной руды с хлоридом кальция – 21,9 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

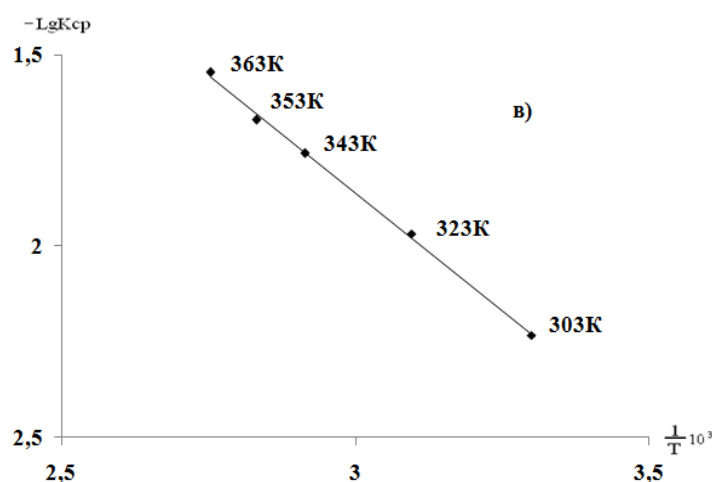


Рисунок 24 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спека концентрата боросиликатной руды с хлоридом кальция.

Переработка исходной и концентрата боросиликатной руды методом спекания с NaCl

В диссертационной работе также изучено процесса переработки исходной и концентрата борной руды спекательным методом с NaCl.

Результаты исследования влияния различных физико-химических факторов на процесс солянокислотной обработки спека исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия приведены на рисунке 25.

Также изучено солянокислотное разложение спека концентрата боросиликатного сырья с NaCl, результаты которого приведены на рисунке 26.

В ходе проведения экспериментов для процесса солянокислотной обработки спека исходной боросиликатной руды и её концентрата с NaCl найдены рациональные условия проведения процесса: температура спекания 800-850°C, температура кислотного разложения – 90°C; время проведения процесса – 1 час; при этих условиях извлечение полезных компонентов из

состава спёка исходной боросиликатной руды составляет более 82%, а в случае концентрата боросиликатной руды - более 90%.

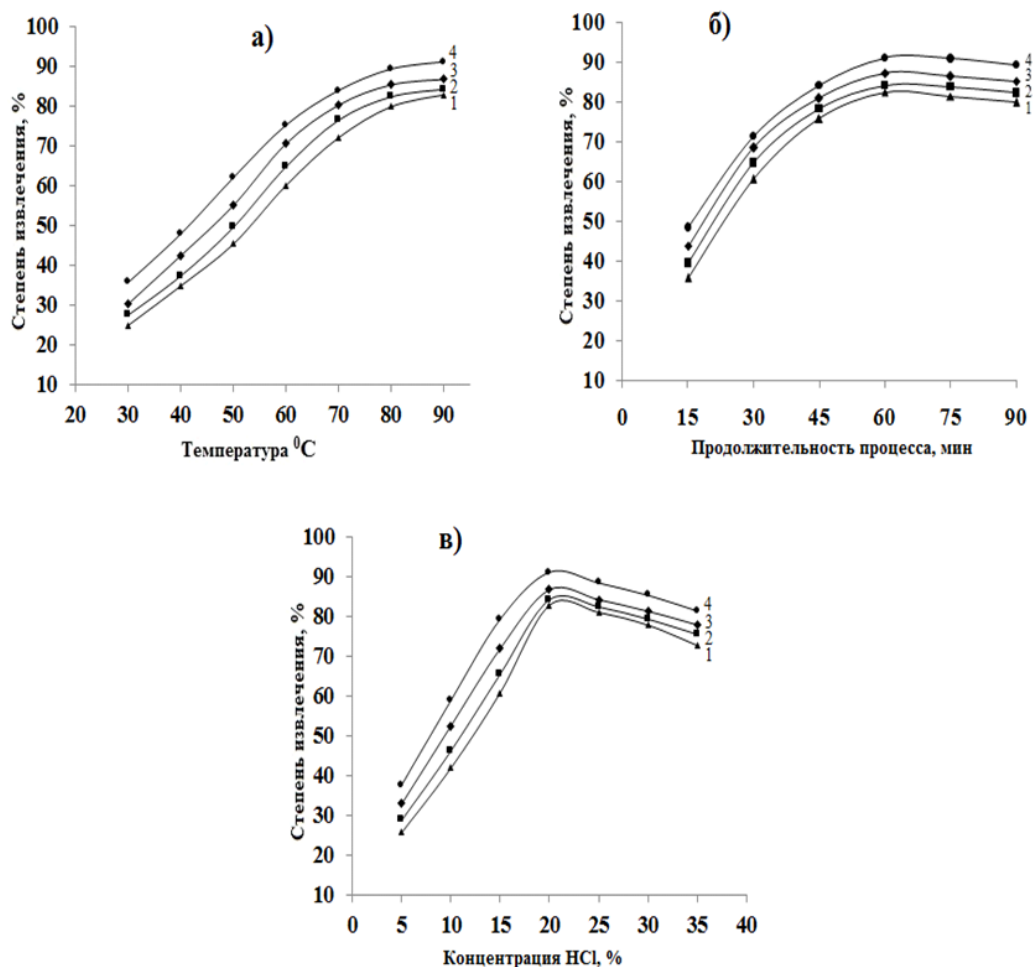


Рисунок 25 - Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B₂O₃; 2 – Al₂O₃; 3 – CaO; 4 – Fe₂O₃).

Изучена кинетика извлечения оксида бора из спёка концентрата боратной руды с NaCl.

Кинетические данные при извлечении оксида бора из спёка концентрата боратной руды с хлоридом натрия его разложении HCl также были изучены при следующих параметрах: t = от 30 до 90°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 27).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 27а, разложение спёка концентрата боратной руды с NaCl протекает быстро и за 1 час при t=90°C извлечение оксида бора составляет 90,6%.

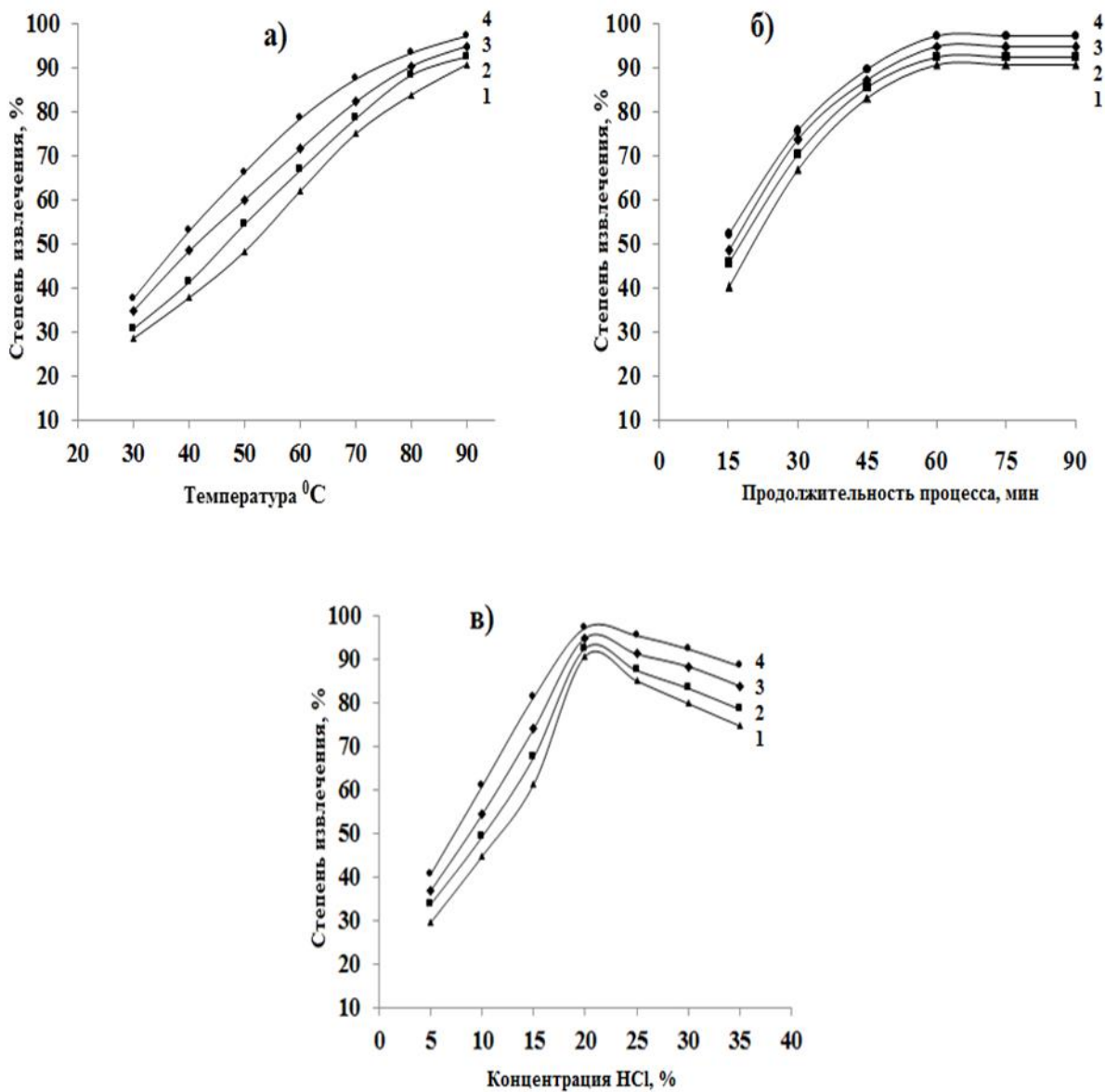


Рисунок 26 - Зависимости степеней извлечения оксидов из спёка концентрата боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – V_2O_5 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO; 4 – Fe_2O_3).

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 27б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

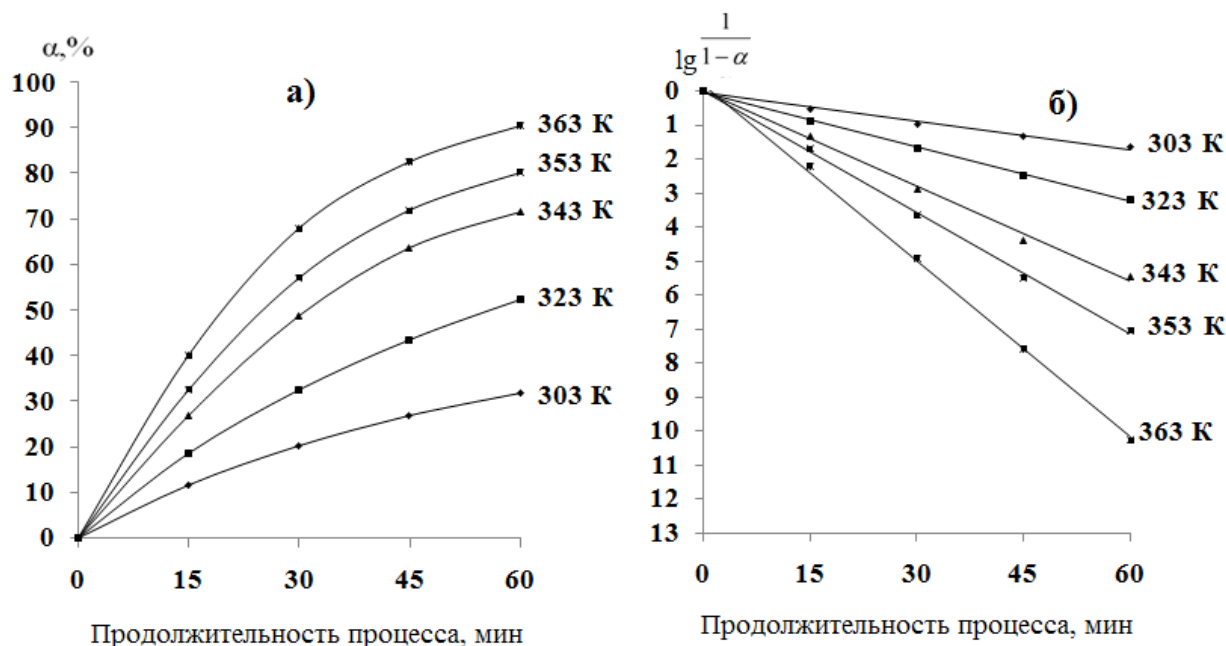


Рисунок 27 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени спекания (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка иконцентраата боросиликатной руды с хлоридом натрия.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при разложении спёка концентрата боратной руды с NaCl от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 28).

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения спёка концентрата боратной руды с хлоридом натрия – 22,07 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

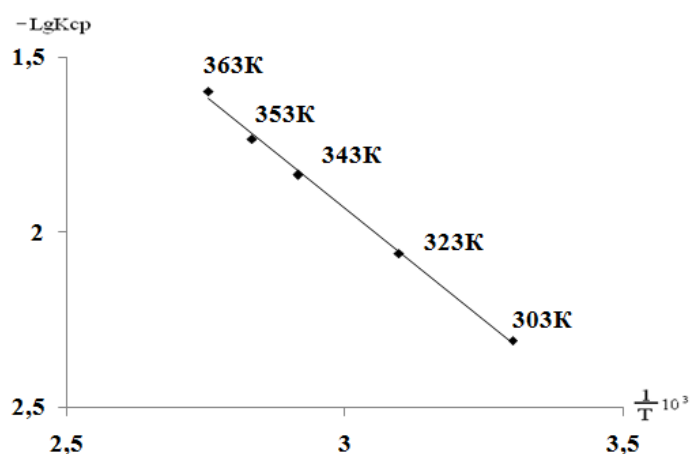


Рисунок 28 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия.

Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl_2

Промышленное применение спекательного способа переработки боросиликатных руд обуславливается доступностью технического оборудования и использованием доступных реагентов - хлоридов натрия и кальция, которые значительно снижают себестоимость полученных продуктов.

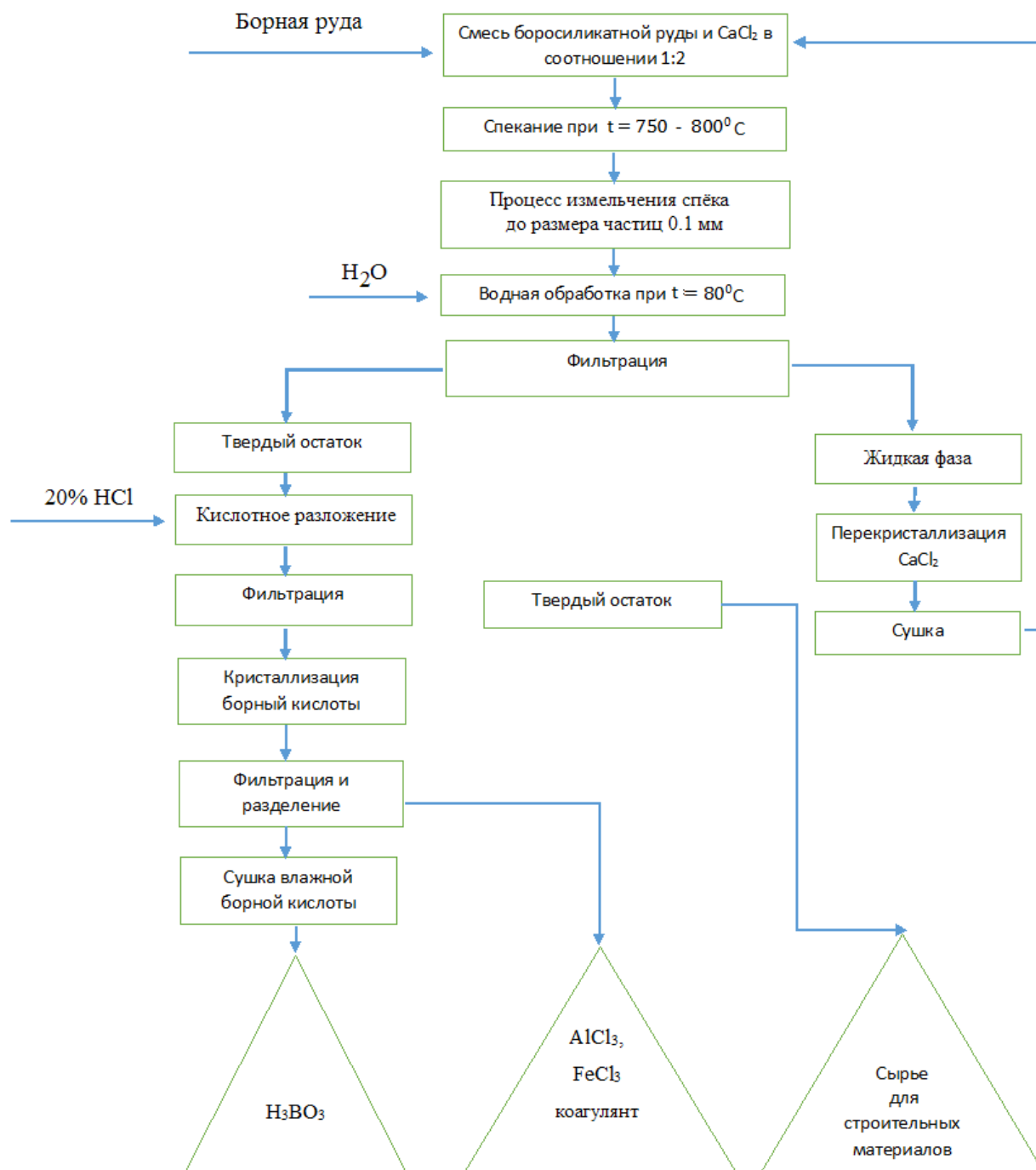


Рисунок 29 – Принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд спеканием с хлоридом кальция.

Способ комплексной переработки боросиликатных руд спеканием с хлоридами CaCl_2 и NaCl включает следующие основные стадии:

- подготовка смеси борного сырья и CaCl_2 после измельчения;
- спекание смеси при $750-850^\circ\text{C}$;
- процесс измельчения спека;
- водная обработка для удаления остатков хлоридов;
- фильтрация после водной обработки;
- кислотное разложение соляной кислотой;
- выделение полезных компонентов (B_2O_3 , FeCl_3 , AlCl_3);
- выделение остатков CaCl_2 после водной обработки для повторного использования.

На рисунке 35 представлена разработанная принципиальная технологическая схема по переработке борсодержащего сырья (исходного борсодержащего сырья и его концентрата) спекательным способом с применением солей - хлоридов кальция. Вначале смесь боросиликатной руды и названных солей спекается в течение 1 часа при температуре от 800 до 850°C . Полученный в результате термической обработки спек дробили до размеров частиц ~ 0.1 мм и обрабатывали водой при температуре 80°C для устранения избыточного количества хлоридов кальция.

Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обрабатывали 20% соляной кислотой. Был получен солянокислый раствор, из которого методом кристаллизации выкристаллизовали борную кислоту, фильтрованием отделяли из раствора и высушивали. Побочными полезными продуктами в данной технологической схеме являются хлориды алюминия, железа и кальция. Неразложившиеся минералы - кварц, кальцит и другие возможно использовать в качестве сырья для строительных материалов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрен вопрос переработки боросиликатных руд Таджикистана азотной и уксусной кислотами. Изучены процессы разложения борного сырья в широком интервале параметров технологического процесса: температура, концентрация кислоты, продолжительность процесса и размер частиц.

Проведённые исследования по разработке физико-химических основ и технологии кислотного разложения борного сырья позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов и выбрать наиболее подходящую кислоту для разложения.

Изучено влияние температуры, длительности процесса, концентрации и дозировки кислоты на процесс разложения, что играет важную роль в нахождении оптимальных технологических параметров.

Во многих процессах разложения боросиликатных руд скорость выщелачивания описывается уравнением первого порядка. Определена энергия активации с использованием уравнения Аррениуса. Показано, что разложение протекает в кинетической или диффузионной областях.

В таблице 6 приведены результаты разложения боросиликатных руд кислотами при оптимальных параметрах. Как видно из таблицы 6, максимальное извлечение оксида бора (93,9%) наблюдается при извлечении азотной кислотой и при следующих оптимальных условиях: температура процесса - 95°C, продолжительность процесса – 60 мин, концентрация кислоты – 15%. Борная руда была предварительно термически обработана при 950°C.

В таблице 6 и на рисунках 30 и 31 систематизированы полученные экспериментальные данные по разложению боросиликатных руд минеральными кислотами – HCl, H₂SO₄, HNO₃, а также уксусной кислотой.

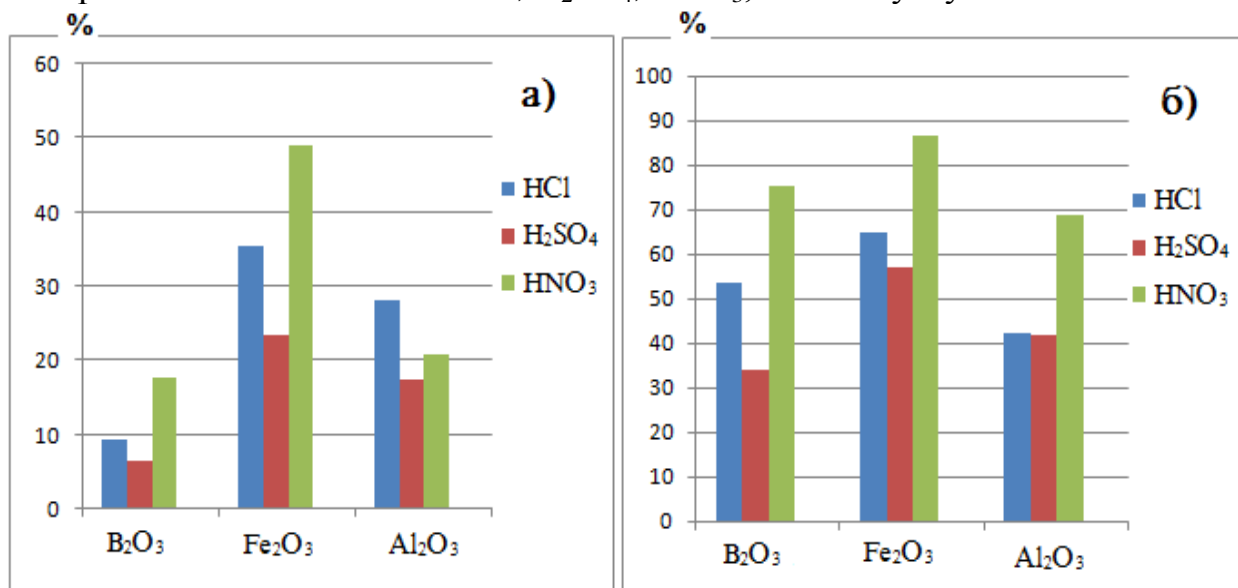


Рисунок 30 – Извлечение полезных компонентов из боросиликатных руд: а) исходная руда; б) обожжённая исходная руда.

Как видно из таблицы 6, наиболее подходящими кислотами являются HNO_3 и CH_3COOH . При оптимальных параметрах разложения: температуре 95°C , продолжительности процесса 60 мин извлечение B_2O_3 в случае обожжённого концентрата боросиликатной руды составляет более 90%.

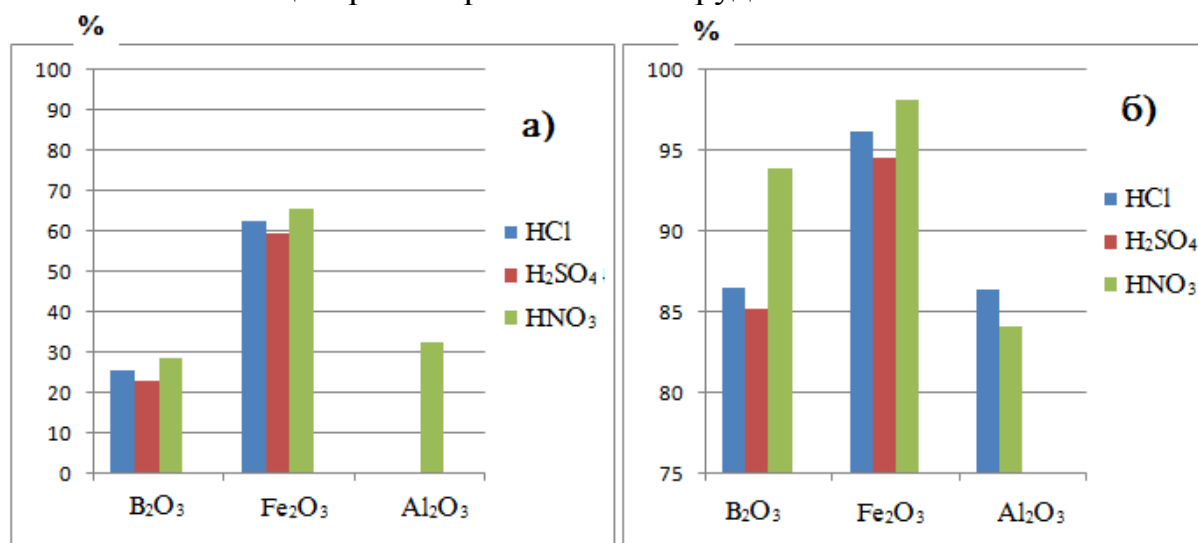


Рисунок 31 – Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды: а) концентрат; б) обожжённый концентрат.

Обобщая данные по разложению боросиликатных руд, необходимо отметить, что для переработки наиболее подходящим сырьём является обожжённый концентрат боросиликатной руды.

В данной работе также обобщены результаты сравнительной оценки спекания борной руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана щёлочью и хлоридом кальция, найдены оптимальные параметры процесса спекания и предложены наиболее доступные реагенты для спекания.

Выявлено, что наиболее эффективными условиями разложения обожжённых боросиликатных руд при спекании с гидроксидом натрия являются следующие: температура спекания $800-850^\circ\text{C}$; продолжительность процесса спекания 60 мин; массовое соотношение руды и NaOH – 1:1. При этих условиях в раствор переходит 79.58% B_2O_3 и 73.43% Al_2O_3 .

Как было отмечено, термическое спекание проводили в присутствии хлорида кальция и угля при температуре $800-850^\circ\text{C}$. После термической обработки спёк обрабатывали водой для удаления избытка CaCl_2 . Затем пульпу отфильтровывали и обрабатывали 20% соляной кислотой.

Нами после проведения опытов рекомендованы следующие эффективные условия разложения концентрата боросиликатного сырья при спекании с хлоридом кальция: температура спекания – $900-950^\circ\text{C}$; продолжительность спекания – 80 мин; массовое соотношение руды и CaCl_2 составляет 1:2.

Таблица 6 - Разложение боросиликатных руд кислотами при оптимальных параметрах

Кислоты	Боросиликатная руда											
	исходная боросиликатная руда			обоженная боросиликатная руда			концентрат боросиликатного сырья			обоженный концентрат боросиликатного сырья		
	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
HCl , оптимальные параметры разложения: t=80-90°C, τ=60 мин, C _{HCl} =20%	9.28	35.6	28.1	53.2	64.7	42.2	25.6	62.4	-	86.7	96.2	86.4
H₂SO₄ , оптимальные параметры разложения: t=90-95°C, τ=60 мин, C _{H₂SO₄} =30-40%	6.5	23.6	17.6	34.1	56.8	41.9	23.1	59.6	-	85.2	94.6	-
HNO₃ , оптимальные параметры разложения: t=95°C, τ=60 мин, C _{HNO₃} =15%	17.7	49.1	20.8	75.4	86.7	68.9	28.5	65.6	34.2	93.9	98.2	84.1
CH₃COOH , оптимальные параметры разложения: t=100°C, τ=45 мин, C _{CH₃COOH} =20%	19,7	15,4	11,6	76,5	85,1	73,4	20,9	17,6	12,5	90,1	88,2	93,5

После спекания и водно-кислотной обработки оптимальными условиями выделения полезных компонентов для исходного борного сырья и его концентрата являются: температура – 90°C; продолжительность процесса – 60 мин; концентрация соляной кислоты – 20%.

Таким образом, степень извлечения оксидов из спёка с участием исходного сырья и CaCl₂ составляет (в %): B₂O₃ – 84.3; Al₂O₃ – 87.3; Fe₂O₃ – 94.1. Для спёка с участием концентрата борного сырья и CaCl₂ составляет (в %): B₂O₃ – 93.2; Al₂O₃ – 95.3; Fe₂O₃ – 98.6.

В таблице 7 и на рисунках 38 и 39 систематизированы полученные данные по спеканию боросиликатных руд с различными реагентами.

Таблица 7 - Спекание боросиликатной руды с различными реагентами

Реагенты	Исходная боросиликатная руда			Обожжённая боросиликатная руда		Концентрат боросиликатного сырья			Обожжённый концентрат боросиликатного сырья	
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
NaOH	63.3	-	67.2	73.4	79.2	79.8	-	88.7	85.2	92.4
CaCl ₂	87.3	94.1	84.3	-	-	95.3	98.6	93.2	-	-
NaNO ₃	86.8	86.5	72.2	-	-	-	-	-	-	-

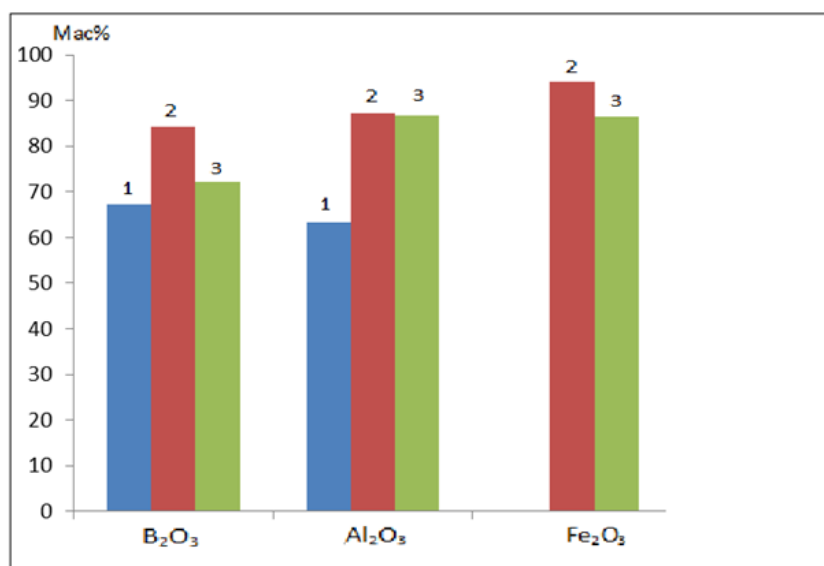


Рисунок 32 - Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды методом спекания (1 – NaOH, 2 – CaCl₂, 3 – NaNO₃).

Как видно из таблицы 7 и рисунков 32 и 33, при спекании руды с CaCl₂ степень извлечения полезных компонентов выше, и CaCl₂ является наиболее дешёвым и доступным реагентом. Кроме того, при спекании наиболее подходящим сырьём является концентрат боросиликатной руды.

Как видно из экспериментальной части, и из ряда работ по изучению кинетических процессов, разложение борной руды протекает, в зависимости от условий процесса, в диффузионной или кинетической областях.

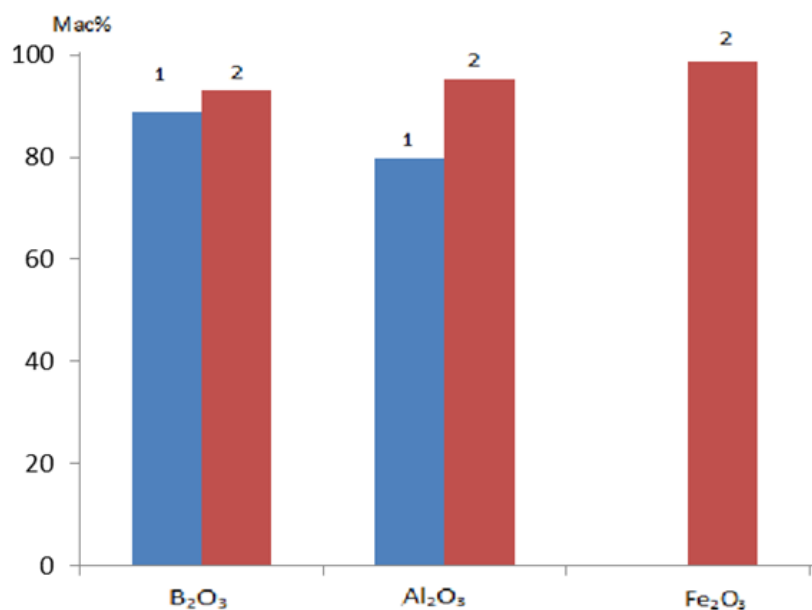


Рисунок 33 - Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды (1 – NaOH, 2 – CaCl₂).

Как видно из экспериментальной части, и из ряда работ по изучению кинетических процессов, разложение борной руды протекает, в зависимости от условий процесса, в диффузионной или кинетической областях.

Как известно, гетерогенные химические реакции протекают, когда имеет место молекулярная или конвективная диффузия веществ к поверхности веществ. Из значений энергии активации разложения боросиликатных руд, в случае с азотной кислотой численное значение энергии активации исходной руды выше, чем в случае концентрата руды, что закономерно.

В процессе разложения руды с соляной и серной кислотами значения энергии активации исходной боросиликатной руды ниже, чем в случае концентрата борной руды. Здесь, по-видимому, имеет значение предварительный обжиг исходной руды.

В случае разложения руды уксусной кислотой значения энергии активации практически не изменяются для исходной руды и её концентрата.

Таким образом, кинетика разложения борной руды минеральными кислотами показывает, что градиент концентрации реагирующих веществ является причиной возникновения диффузионных процессов.

Для спекательного процесса использование CaCl₂ и NaOH дают наибольший выход полезных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены минералогический и химический составы боросиликатных руд месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан методами рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализа. Изучены физико-химические свойства исходного и обожжённого борсодержащего сырья, а также продуктов их переработки в процессе разложения азотной и уксусной кислотой. Дана термодинамическая оценка процесса разложения боратных руд кислотными методами и спеканием.
2. Выявлены наиболее рациональные условия разложения обожжённой и необожжённой боросиликатной руды азотной и уксусной кислотой. Найдены оптимальные параметры процесса: температура разложения 90°C в течение одного часа, концентрация кислоты 20%.
3. Найдены наиболее рациональные условия процесса разложения борсодержащего концентрата азотной и уксусной кислотой: температура разложения 90°C в течение одного часа, концентрация HNO_3 – 15-20%, CH_3COOH – 15-20%, максимальное извлечение борного продукта равно для уксусной кислоты - 90,3%, для азотной кислоты – 93,9%.
4. Изучена кинетика разложения обожжённой и исходной борсодержащей руды азотной и уксусной кислотами. Процесс разложения протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует кажущаяся энергия активации процесса, равная для уксусной кислоты 19,0 кДж/моль, для азотной кислоты – 21.19 кДж/моль
5. Изучена кинетика азотно- и уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата. Процесс разложения также протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует кажущаяся энергия активации процесса, равная для уксусной кислоты – 18.6 кДж/моль, для азотной кислоты – 14.83 кДж/моль.
6. Разработана принципиальная технологическая схема уксуснокислотной и азотнокислотной переработки борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана с получением борного продукта, включающая следующие этапы: обжиг при 950°C, измельчение руды, выщелачивание уксусной кислотой, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и сушка.
7. Найдены оптимальные параметры разложения боросиликатных руд с использованием NaOH , составившие:
для исходной руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH - 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1. Извлечение оксида бора при этих параметрах составило 68.1%;
для обожжённой руды: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 1 час и массовое соотношение руды к NaOH - 1:1. При таких условиях степень извлечения B_2O_3 равна 79.58%;

для концентрата руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1, при этих условиях степень извлечения B_2O_3 достигает более 88%;

для обожжённого концентрата: температура - 750-800°C, длительность обработки NaOH – 1 час, массовое соотношение руды к NaOH 1:1. При таких условиях в раствор переходит 91.58% B_2O_3

8. Исследована кинетика процессов разложения исходной и предварительно обожжённой боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной и кинетической областях. Исследована также кинетика процессов разложения концентрата и обожжённого концентрата боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной области.
9. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатной руды месторождения Ак-Архар спекательно-щелочным методом, включающая следующие этапы: обжиг сырья при температуре от 900 до 950°C, спекание со щёлочью, выщелачивание водой при 80°C, фильтрация полученной пульпы, кристаллизация полученных при разложении продуктов, их разделение и высушивание.
10. Найдены оптимальные параметры спекания исходной и концентрата боросиликатной руды с использованием $CaCl_2$ и NaCl, найдены оптимальные параметры процесса спекания и последующей кислотной обработки при следующих оптимальных параметрах: температура 90°C, продолжительность процесса – 1 час; соотношение концентрат руды : натрийсодержащие реагенты – 1:2.
11. Исследованы кинетические процессы спекания боросиликатной руды и её концентрата с $CaCl_2$, найдены числовые величины энергии активации и определено, что процесс протекает в диффузионно контролируемой области.
12. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд и их концентратов методом спекания с кальций- и натрийсодержащими реагентами по отдельности, включающая следующие этапы: спекание сырья при температуре 800-850°C, водно-кислотное выщелачивание после процесса спекания, фильтрация пульпы, разделение и кристаллизация полезных компонентов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Монографии:

1. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, **А.С. Курбонов**, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 96 с.
2. Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, **А.С. Курбонов**, Ф.А. Назаров, М.М. Тагоев. – Душанбе: Дониш, 2020. – 122 с.

**Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК
Министерства образования и науки Российской Федерации:**

3. **Kurbonov, A.S.** Study of kinetics of the process of hydrochloric acid decomposition of the sinter of borosilicate ore concentrate with calcium chloride / A.S.Kurbonov, A.M. Barotov, J.D. Juraev, U.M. Mirsaidov // Applied Solid State chemistry. – 2018. -№3(4). -P.9-11.
4. Mirsaidov, U.M. Kinetics of acid decomposition of borosilicate ores of Tajikistan / U.M. Mirsaidov, **A.S.Kurbonov**, A.M. Barotov // Applied Solid State chemistry. -2018. -№3(4). -P.17-18.
5. **Курбонов, А.С.** Выщелачивание концентрата данбурита азотной кислотой / **А.С. Курбонов**, Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, Машаллах Сулаймони, Р.Г. Шукуров, У.М. Мирсаидов // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. Иркутский государственный технический университет. – 2012. –С.173-176.
6. Маматов Э.Д. Выщелачивания данбурита минеральными кислотами / Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, М. Сулаймони, У.М. Мирсаидов // Вестник ВГУИТ, Актуальная биотехнология.- Воронеж. -2012. -№4(3). -С.27-34.
7. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2008. -Т.51. -№4. –С.271-273.
8. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, **А.С. Курбонов** // ДАН РТ. – 2008. -Т.51. -№5. –С.356-361.
9. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение данбурита / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ.– 2008. - Т.51. -№6. –С.432-435.
10. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2008. -Т.51. -№9. – С.672-676.
11. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2008. -Т.51. -№10. –С.754-758.

12. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2008. -Т.51. -№11. –С.829-833.
13. Ашуров, Н.А. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов**, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2009. –Т.52. -№2. –С.95-98.
14. **Курбонов, А.С.** Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Сулаймони Боруджерди А., У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2010. –Т.53. -№11. –С.865-869.
15. **Курбонов, А.С.** Разложение данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Сулаймони Боруджерди А., У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2011. –Т.54. -№1. –С.42-45.
16. Маматов, Э.Д. Изучение физико-химических основ щелочной обработки данбуритов / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, **А.С. Курбонов**, Н.А. Ашуров // Вестник Таджикского национального университета (ТНУ). – 2012. - №1/2(88). –С.122-126.
17. Мирсаидов, У.М. Выщелачивание данбуритового концентрата минеральными кислотами / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, **А.С. Курбонов** // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – Курск. – 2012. - №9. –С.62-66.
18. Маматов, Э.Д. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, **А.С. Курбонов**, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2013. –Т.56. - №11. –С.889-893.
19. **Курбонов, А.С.** Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. – 2014. №4(157). –С.73-75.
20. **Курбонов, А.С.** Уксуснокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата / А.С.Курбонов, А.М.Баротов,З.Т. Якубов,Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2014. –Т.57. -№11-12. –С.856-859.
21. **Курбонов, А.С.** Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов, А.М. Баротов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. – 2015. -№2(159). -С.29-32.
22. **Курбонов, А.С.** Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения боросиликатных руд / А.С. Курбонов, У.Х. Усманова, З.В. Кобулиев, Б.Б. Баротов // Изв. АН РТ. – 2015. -№2(159). – С.33-38.
23. **Курбонов, А.С.** Влияние температурного режима на степень извлечения боросиликатных руд Таджикистана / А.С. Курбонов, У.Х. Усманова, З.В. Кобулиев, Б.Б. Баротов // Изв. АН РТ. – 2015. -№2(159). – С.39-42.
24. **Курбонов, А.С.** Оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата минеральными кислотами и уксусной

- кислотой / А.С. Курбонов, **З.Т. Якубов**, **Ф.А. Назаров**, Т.П. Рачаби, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. -2015. -№2(159). -С.43-46.
25. Худоёров, Д.Н. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. – 2015. - №2(159). – С.12-16.
26. Мирсаидов, У.М. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, **А.С. Курбонов**, Ж.А. Мисратов, З.Т. Якубов // Изв. АН РТ. – 2015. -№2(159). -С.21-24.
27. Мирсаидов, У.М. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с различным содержанием бора кислотными методами / У.М. Мирсаидов, **А.С. Курбонов**, З.Т. Якубов, А. Курбонбеков, Э.Д. Маматов, Ш.Б. Назаров // Изв. АН РТ. – 2015. - №2(159). -С.25-28.
28. Худоёров, Д.Н. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Э.Д. Маматов // Изв. АН РТ. – 2015. - №2(159). –С.55-58.
29. **Курбонов, А.С.** Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2016. –Т.59. -№1-2. – С.53-57.
30. **Курбонов, А.С.** Сравнительная оценка хлорного и уксуснокислотного разложения данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, З.Т. Якубов, Э.Д. Маматов, А.М. Баротов // Изв. АН РТ. – 2016. -№2(163). -С.76-80.
31. Назаров, Ф.А. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью / Ф.А. Назаров, **А.С. Курбонов**, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, Г.У. Бахридина // Изв. АН РТ. – 2016. -№4(165). -С.71-75.
32. **Курбонов, А.С.** Изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. - 2017. №1(166). –С.84-87.
33. Назаров, Ш.Б., Изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд спеканием с CaCl_2 / Ш.Б. Назаров, А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. -2017. - №2(167). –С.95-100.
34. **Курбонов, А.С.** Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2017. –Т.60. - №9. –С.443-446.
35. Тагоев М.М., Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / М.М. Тагоев, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. -2017. -№4(169). –С.91-96.

36. Назаров, Ф.А. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия / Ф.А. Назаров, **А.С. Курбонов**, Дж.Д. Джураев, Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2017. –Т.60. -№5-6. –С.242-246.
37. Назаров, Ф.А. Переработка боросиликатной руды методом спекания / Ф.А. Назаров, **А.С. Курбонов**, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2017. –Т.60. -№7-8. –С.329-332.
38. **Курбонов, А.С.** Солянокислотное разложение спёка, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлористым натрием / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ж.А. Мисратов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. –2018. –Т.61. -№2. –С.167-171.
39. Давлатов, Д.О. Азотнокислотное разложение спёка, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатных руд Ак-Архара с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Р. Шамсулло, Б.Ш. Назаров, **А.С. Курбонов**, Ш.Б. Назаров // ДАН РТ. – 2018. –Т.61. -№5. –С.470-475.
40. Баротов, А.М. Оценка процесса спекания боросиликатной руды с различными реагентами / А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, **А.С. Курбонов**, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ.– 2018. -№1(170). –С.73-77.
41. **Курбонов, А.С.** Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Дж.Д. Джураев, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. –2018. –Т.61. -№7-8. –С.665-668.
42. Давлатов, Д.О. Исследование водной обработки спёка при совместной переработке боро- и алюмосиликатной руды с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ.– 2019. -№4(177). –С.78-83.
43. Джураев, Дж.Х. Физико-химические основы переработки обожжённого концентрата боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения Таджикистан ортофосфорной кислотой / Дж.Х. Джураев, **А.С. Курбонов**, М.М. Тагоев, А.М. Неъматов, М. Маджидов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ.– 2019. -№4(177). –С.84-88.
- Публикации в материалах конференций и патенты на изобретение*
44. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Зидды / Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, **А.С. Курбонов** // Республ. научно-практ. конф. «Материалы VI Нумановских чтений». –Душанбе, 2009. –С.239.
45. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, **А.С. Курбонов** // Там же. – С.241.
46. Мирзоев, Д.Х. Кислотное разложение каолиновых глин / Х.Э. Бобоев, М.А. Баротов, **А.С. Курбонов** // Республ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. –С.208-210.

47. Маматов, Э.Д. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, **А.С. Курбонов**, Д.Е. Малышев // IV Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе, ТТУ, 2010. –С 211-213.
48. **Курбонов, А.С.** Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов // Республ. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию ак. АН РТ С.М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке». –Душанбе, 2010. –С.126-128.
49. Ашуров, Н.А. Рентгенофазовый анализ исходного и прокалённого данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, **А.С. Курбонов**, Ф. Кувватов // Республ. науч.-практ. конф. «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». –Курган-Тюбе, 2010. –С. 271-273.
50. **Курбонов, А.С.** Азотнокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата Ак-Архар Таджикистана / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов // Науч.-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». –Ч.2. –Душанбе, 2011. –С.123-127.
51. Худоёров, Д.Н. Переработка исходного данбуритового руды с хлоридом кальция при температуре 800-1000°C / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов** // ТНУ. Наука и технология. –Душанбе, 2014. -№1. – С.889-893.
52. Маматов, Э.Д. Выщелачивание данбуритов Ак-Архара серной кислотой / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, **А.С. Курбонов**, Машаллах Сулаймони, У.М. Мирсаидов // VII Межд. науч.-практ. конф. «Бъдещето въпроси от света на науката. –Т.26. -Болгария, София, 2011. –С.78-81.
53. Худоёров, Д.Н. Разложение концентрата данбурита в присутствии хлорида кальция / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов, **А.С. Курбонов** // Республ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов». –Душанбе, 2013. –С.889-893.
54. Якубов, З.Т. Азотно- и уксуснокислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / З.Т. Якубов, **А.С. Курбонов**, У.М. Мирсаидов // Республ. науч.-практ. конф.: XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2015. -С.49-51.
55. **Курбонов, А.С.** Разложение борного концентрата месторождения Ак-Архара Таджикистана минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Там же. - С.51-53.

56. **Курбонов, А.С.** Разложение боросиликатных руд минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, У.Х. Усманова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.53-55.
57. Назаров, Ф.А. Разложение борного концентрата методом спекания с NaOH / Ф.А. Назаров, **А.С. Курбонов**, Г.У. Бахриддинова, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов // Республ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвящ. «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., проф., ак. Международной инженерной академии А.В.Вахобова. –Душанбе, 2016. –С.120-122.
58. Баротов, А.М. Спекание борного концентрата с хлоридом кальция / А.М. Баротов, **А.С. Курбонов**, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов // Там же. – С.126-128.
59. **Курбонов, А.С.** Уксуснокислотное разложения боросиликатного концентрата / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.128-130.
60. **Курбонов, А.С.** Хлорное и кислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе, 2016. -С.23-25.
61. Малый патент Республики Таджикистан ТД № 848. Способ переработки боросиликатного сырья / **А.С. Курбонов**, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов. – Выдан 03.10.2017.
62. Малый патент Республики Таджикистан ТД № 980. Способ получения борсодержащего стекла / **А.С. Курбонов**, А.М. Баротов, Дж.Х. Джураев, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов. – Выдан 06.03.2019.
63. Малый патент Республики Таджикистан ТД № 1086. Способ получения хлоридов металлов и бора из боро- и алюмосиликатных руд / **А.С. Курбонов**, Д.Х. Мирзоев, С.Д. Махмаднабиев, Ш.Д. Отаев, Ш.Б. Назаров. – Выдан 28.04.2020.