

**А. С. Давлатов, А. С. Курбонов, А. П. Тагаев,
Х. Э. Пулатов, М. М. Тагоев, У. Мирсаидов**

ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

Ключевые слова: боросиликатная руда, выщелачивание, гидродифторид аммония, нагревание, фторирующий агент, тетрафтороборат аммония.

В данной статье представлены результаты исследований разложения боросиликатной руды гидродифторидом аммония. Вскрытие боросиликатных руд осуществляется твёрдофазным фторированием гидродифторидом аммония при массовом отношении борного сырья к гидродифториду аммония 1:2,5 и температуре 250-300°C. Методом дифференциального анализа изучено фазовое превращение шихты, состоящей из боросиликатной руды и гидродифторида аммония, при нагревании. Кривые дериватограммы показывают три глубоких эндозффекта при температурах 130, 240 и 280°C. Очевидно, указанные эндотермические эффекты связаны с удалением физической, а также гидратной влаги из состава шихты и с разложением боросиликатного сырья с образованием гексафторосиликата аммония, тетрафторобората аммония, гексафтороферрата аммония и фторида кальция. Вышеуказанные превращения подтверждены рентгенофазовым анализом. Результаты опытов показывают, что при нагревании смесь боросиликатного сырья и гидродифторида аммония (шихта) разделяется на две фракции, и рентгенофазовым анализом выявлено, что первая фракция принадлежит в основном к гексафторосиликату аммония и тетрафтороборату аммония, а вторая фракция - к фториду кальция. Для получения борной кислоты первую фракцию обработали свежеприготовленным известковым молоком в течение 1 часа. Результатом обработки стала пульпа, содержащая фторид кальция, борную кислоту и аммиак. Пульпу фильтруют, отделяя фторид кальция, а из раствора отгоняют аммиак, и далее методом кристаллизации выделяют борную кислоту. Основными факторами, влияющими на разложение боросиликатного сырья гидродифторидом аммония, являются массовое соотношение сырья к фторирующему агенту и продолжительность нагрева. Установлено, что при массовом соотношении сырья к фторирующему агенту 1:2,5 и продолжительности нагрева до 2,5 ч. степень извлечения оксида бора достигает более 87%.

**A. S. Davlatov, A. S. Kurbonov, A. P. Tagaev,
Kh. E. Pulatov, M. M. Tagoev, U. Mirsaidov**

PROCESSING OF BOROSILICATE RAW MATERIALS WITH AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE

Key words: borosilicate ore, leaching, ammonium hydrodifluoride, heating, fluorinating agent, ammonium tetrafluoroborate.

The article presents the results of studies on the decomposition of borosilicate ore with ammonium hydrodifluoride. Opening of borosilicate ores is carried out by solid-phase fluorination with ammonium hydrodifluoride at a mass ratio of boron raw materials to ammonium hydrodifluoride of 1:2.5 and a temperature of 250-300°C. The phase transformation of a charge consisting of borosilicate ore and ammonium hydrodifluoride upon heating was studied using the method of differential analysis. The derivatogram curves show three deep endo-effects at temperatures of 130, 240 and 280°C. Obviously, these endothermic effects are associated with the removal of physical as well as hydrate moisture from the charge composition and the decomposition of borosilicate raw materials with the formation of ammonium hexafluorosilicate, ammonium tetrafluoroborate, ammonium hexafluoroferrate and calcium fluoride. The above transformation was confirmed by X-ray phase analysis. The experimental results show that when heated, a mixture of borosilicate raw materials and ammonium hydrodifluoride is divided into two fractions, which X-ray phase analysis revealed that the first fraction belongs mainly to ammonium hexafluorosilicate and ammonium tetrafluoroborate, and the second fraction to calcium fluoride. To obtain boric acid, the first fraction was treated with freshly prepared lime milk for an hour. The result is a pulp containing calcium fluoride, boric acid and ammonia. The pulp is filtered, separating calcium fluoride, and ammonia is distilled off from the solution, and then boric acid is separated from the solution by crystallization. The main factors influencing the process of decomposition of borosilicate raw materials with ammonium bifluoride are the mass ratio of raw materials to fluorinating agent and the duration of the heating process. It has been established that, with a mass ratio of raw materials to fluorinating agent of 1:2.5 and a heating process duration of up to 2.5 hours, the degree of boron oxide extraction is achieved more than 87%.

Введение

Борные соединения используются во многих отраслях народного хозяйства и играют очень важную роль в их развитии. Они широко применяются в таких отраслях промышленности, как стекольная, керамическая, текстильная, кожаная, пищевая, лакокрасочная, а также в ядерной технике, медицине, сельском хозяйстве и многих других отраслях производства.

Большую часть борного сырья используют в металлургии и сельском хозяйстве. Чаще всего его используют для поверхностного насыщения бором стальных изделия, чтобы увеличить их стойкость к коррозии. Такой процесс называется борированием. Различные борные соединения такие как бороглюконаты, боросиликаты и некоторые другие соединения являются ингибиторами коррозии чёрных металлов [1-7].

В Таджикистане имеется крупное месторождение Ак-Архар с содержанием различных минералов бора. Минералогический состав бора Ак-Архарского месторождения приведён в таблице ниже.

Таблица 1 - Содержание минералов в составе боросодержащих руд (в %)

Table 1 - Content of minerals in boron-containing ores (in %)

№	Наименование минералов	Содержание минералов в составе руды (мас%)
1.	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - данбурит	20
2.	$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - датолит	10
3.	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ - гранат	29
4.	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ - пироксены	10
5.	SiO_2 - кварц	17
6.	CaCO_3 - кальцит	7

Хлорное разложение боросиликатной руды с получением ценного продукта трёххлористого бора рассмотрено в работе [9].

В работах [10-13] изучены физико-химические и технологические основы переработки боросиликатных руд методом спекания с хлорсодержащими реагентами – NaCl , CaCl_2 . В указанных работах изучено поведение борного сырья при спекании с NaCl и CaCl_2 , кинетика спекания борной руды с хлоридами натрия и кальция и обработка спека минеральными кислотами.

В работах [14-15] подробно изучено взаимодействие исходного боросиликатного сырья и его концентрата с NaOH . Найдены оптимальные параметры проведения процесса переработки сырья.

Спекание боросодержащих руд с фторсодержащими реагентами представлено в работах [16-21]. В работах [16-17] приведена комплексная переработка датолитового минерального сырья и концентрата гидрофторидом аммония с разработкой принципиальной технологической схемы. Кроме этого, показана возможность вскрытия датолитового концентрата гидрофторидом аммония с получением комплексных фтороаммониевых солей бора, кремния и некоторых других солей при нагревании в температурном интервале 100-150°C. Также рассчитана энергия, необходимая для активации реакции взаимодействия датолитового концентрата с фторидными соединениями: она составляет 42.6 кДж/моль [16-17].

Авторы работы [20] исследовали вскрытия титан-, бор- и вольфрамсодержащих концентратов с использованием NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и смеси этих реагентов. В работе показано, что при твёрдофазном взаимодействии с указанными реагентами при нагревании до 200 °C происходит фторирование компонентов, входящих в состав концентрата, с образованием простых и комплексных фторидов. Вскрытие некоторых минералов происходит с использованием бифторида и сульфата аммония.

В работе [8] приведена оценка разложения боросиликатных руд, добытых в Ак-Архаре, уксусной кислотой и различными минеральными кислотами.

В работе [21] рассматривается способ удаления кремния из полиметаллических шлаков. По результатам работы установлено, что при переработке шлака с гидрофторидом аммония кремний переходит в раствор в виде гексафторсиликата аммония. Железо, алюминий и ряд других компонентов вступают в реакцию с гидрофторидом аммония, но не переходят в раствор из-за их низкой растворимости в полученной системе.

Одним из способов получения пигментного диоксида титана является метод, основанный на применении фторидов. Также отмечены попытки переработки ильменитовых концентратов серной кислотой с добавлением фторида натрия [22]. Для разложения минералов таких как циркон, танталит, шеелит, стойких с химической точки зрения, становится актуальным использование фторидов аммония [23-31]. Данный реагент положен в основу сухой схемы фтораммонийного способа переработки ильменита [32, 33] и титаномагнетита [34-36]. Приведенный способ предполагает разложение минерала в расплаве гидрофторида аммония с последующим отделением примесей и целевого продукта путём сублимации.

Целью настоящей работы является спекание боросиликатного сырья, добытого в Ак-Архаре в Таджикистане, с гидрофторидом аммония с последующим получением ценных продуктов.

Методика эксперимента

Задачей исследования является расширение ассортимента товарной продукции, получаемой из боросиликатного сырья, а также повышение эффективности способа переработки боросиликатных руд за счёт устранения недостатков других способов вскрытия руды: кислотного, хлорного и щелочного.

Известно, что гидрофторид аммония — это перспективный реагент для концентрирования и вскрытия полезных компонентов полиметаллического и техногенного сырья [19]. Поэтому немалый интерес представляет

изучение вскрытия боросиликатного сырья данным реагентом.

Для решения поставленной задачи вскрытие боросиликатного сырья будет осуществляться путём твёрдофазного взаимодействия данного сырья с фторирующим агентом, в качестве которого будет использоваться упомянутый выше гидрофторид аммония.

Результаты и их обсуждение

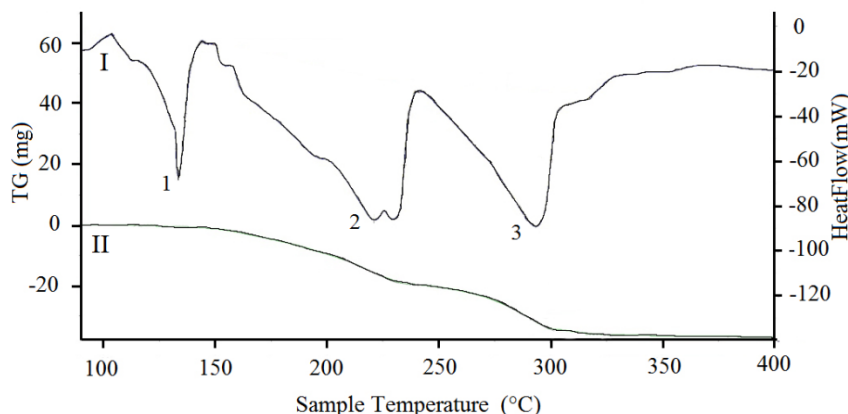
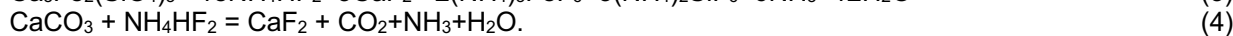
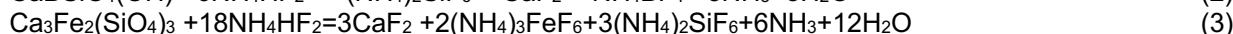


Рис. 1 -Дериватограммы шихты боросиликатного сырья и гидрофторида аммония с указанием тепловых эффектов (нагрев до 400°C при скорости 5°C/мин в течении 1ч, масса навески 48 мг): I - линия ДТА; II - линия ТГ; 1,2,3 - эндотермические эффекты

Fig. 1 - Derivatograms of the batch of borosilicate raw materials and ammonium hydrofluoride indicating the thermal effects (heating to 400°C at a rate of 5°C/min for 1 hour, sample weight 48 mg): I - DTA line; II - TG line; 1,2,3 - endothermic effects

На кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты при температурах 130, 240 и 280°C. Эндотермические эффекты в диапазоне температур 114-140°C с незначительной потерей веса образца связаны с удалением физической, а также гидратной влаги состава шихты. Эффекты при температурах 240 и 280°C могут

соответствовать разложению боросиликатного сырья с образованием гексафторосиликата аммония, тетрафторобората аммония, фторида кальция и гексафтороферрата аммония по следующим предполагаемым реакциям:



Для доказательства вышеуказанных превращений была снята рентгенограмма профторированного боросиликатного сырья с помощью современного автоматизированного

многоцелевого порошкового рентгеновского дифрактометра «XRDynamic-500», результаты которой приведены на рис. 2а.

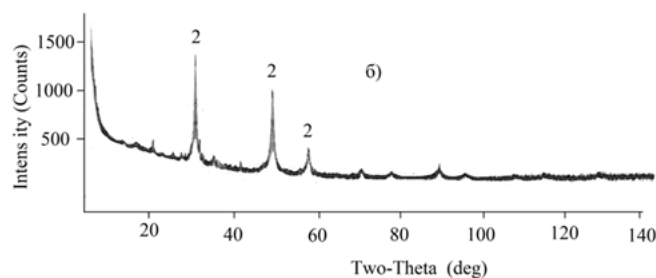
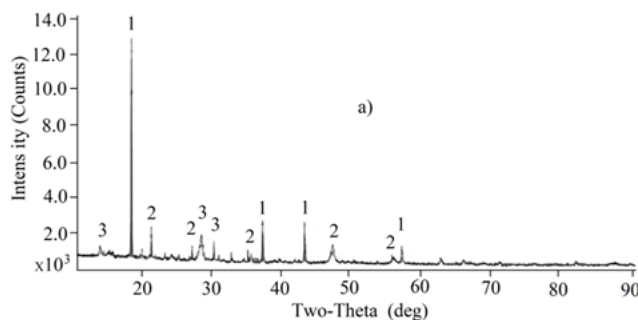
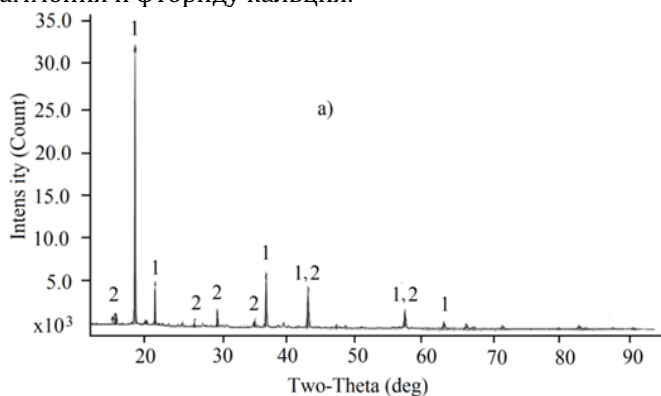


Рис. 2 - Рентгенограммыпрофторированной боросиликатной руды (а) и остаток после щелочнойобработки (б): 1 - гексафторсиликат аммония((NH₄)₂SiF₆), 2 - фторид кальция (CaF₂), 3 - тетрафтороборат аммония(NH₄BF₄)

Fig. 2 - X-ray diffraction patterns of fluorinated borosilicate ore (a) and residue after alkaline treatment (b): 1 - ammonium hexafluorosilicate ((NH₄)₂SiF₆), 2 - calcium fluoride (CaF₂), 3 - ammonium tetrafluoroborate (NH₄BF₄)

Как видно из снятой рентгенограммы, расположение и размеры пиков полностью подтверждают продукт реакции взаимодействия боросиликатного сырья и гидродифторида аммония. Основные пики рентгенограммысоответствуют гексафторосиликату аммония, тетрафтороборату аммония и фториду кальция.



В процессе фторирования боросиликатного сырья гидродифторидом аммония при температуре 250-300°C шихта разделяется на две фракции. Согласно РФА, (рентгенофазовый анализ) первая фракция соответствует гексафторосиликату аммония и тетрафтороборату аммония (рис. 3а), а вторая фракция в основном фториду кальция (рис. 3б).

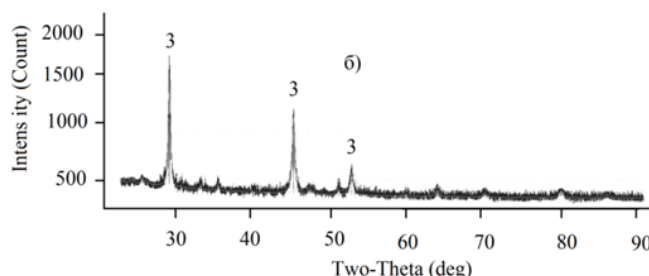
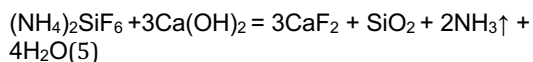


Рис. 3 - Рентгенограмма первой (а) и второй фракции (б): 1 - гексафторсиликат аммония ((NH₄)₂SiF₆), 2 - тетрафтороборат аммония (NH₄BF₄), 3 - фторид кальция (CaF₂)

Fig. 3 - X-ray diffraction pattern of the first (a) and second fraction (b): 1 - ammonium hexafluorosilicate ((NH₄)₂SiF₆), 2 - ammonium tetrafluoroborate (NH₄BF₄), 3 - calcium fluoride (CaF₂)

Далее с целью получения борной кислоты в соответствии со следующими реакциями первую фракцию обработали известковым молоком.



На рис. 4 приведены результаты исследования влияния массового соотношения сырья к фторирующему агенту (рис. 4а) и продолжительности процесса нагрева (рис.4б) на степень извлечения борной кислоты.

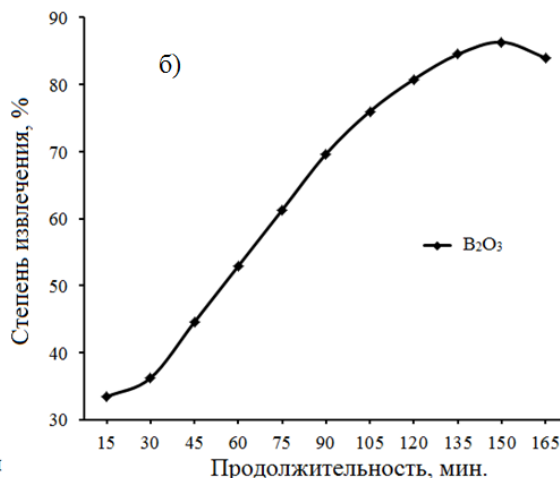
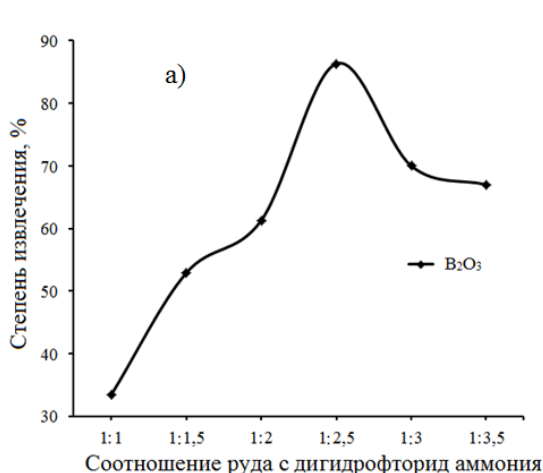


Рис. 4 - Зависимости извлечения оксида бора от: а) массового соотношения сырья и гидродифторида аммония, б) продолжительности процесса нагрева

Fig. 4 - Dependences of boron oxide extraction on: a) the mass ratio of raw materials and ammonium hydrofluoride, b) the duration of the heating process

Из рис. 4а видно, что на разложение борной руды при нагревании с NH_4HF_2 массовое соотношение NH_4HF_2 к сырью оказывает сильное влияние. Соответственно, в ходе работы было определено оптимальное соотношение руды и гидрофторида аммония при температурах 250-300°C, которое равно 1:2.5. При данном соотношении достигается степень извлечения компонентов выше 87,5%.

Результаты изучения зависимости степени извлечения оксида бора от продолжительности процесса нагрева показаны на рис. 4б, из которого видно, что при увеличении времени термической обработки до 2.5 ч степень извлечения оксида бора достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 87,3.

Для подтверждения достоверности полученных результатов была снята рентгенограмма остатка после щелочной обработки (рис. 2б). Как видно из снятой рентгенограммы, расположение и размеры пиков полностью подтверждают результаты проведённых химических анализов. Из рентгенографических данных видно, что рефлексы, характеризующие боросодержащие соединения, исчезают после щелочной обработки, а остаются в основном пики фторида кальция.

Выводы

В ходе исследования было доказано, что рассматриваемый метод переработки боросиликатных руд за счёт твёрдофазного взаимодействия с кристаллическим фторирующим агентом позволяет избежать недостатков, присущих способам переработки с использованием различных минеральных кислот, и обеспечивает возможность получения не только борной кислоты, но и высокодисперсного аморфного диоксида кремния и фторида кальция (флюорита) в качестве товарной продукции. В процессе работы показано, что одним из главных преимуществ предлагаемого способа является его безотходность.

Литература

1. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко, Бор, его соединения и сплавы. Киев: АН УССР. 1960. 590 с.
2. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Р. К. Котельников, Некоторые свойства сплавов боридов тугоплавких переходных металлов: В кн. Бор. Труды конференции по химии бора и его соединений, М, 1958, С. 58-59.
3. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водных растворах и их исследование. Рига: АН ЛатвССР, 1955. 180 с.
4. Л. Е. Берлин, Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М. Л.: Химия, 1950. С. 9-10.
5. К. В. Ткачев, Ю. С. Плышевский, Технология неорганических соединений бора, Л.: Химия. 1983. 208 с.
6. В. М. Кадек, Е. М. Шварц, А. Х. Бауманис, Известия АН ЛатвССР. Серия химия, 1970, №3, С. 238-239.

7. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскоков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М.: 1ЖЕХЛ. 1962. 52 с.
8. А. С. Курбонов, З. Т. Якубов, Ф. А. Назаров, Т. П. Рачаби, У. М. Мирсаидов, Известия АН РТ. 2015. № 2 (159). С. 43-46.
9. П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. П. Тагоев, Вестник Курган-Тюбинского государственного университета им. Н. Хусрава. 2014. №1(27). С. 29-32.
10. А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ф. А. Назаров, У. М. Мирсаидов, ДАН РТ, 2016, т. 59, №1-2, С. 53-57.
11. А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ж. А. Мисратов, Ф. А. Назаров, У. М. Мирсаидов, ДАН РТ, 2018, т. 61, №2, С. 67-171.
12. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, J. D. Juraev, U. M. Mirsaidov, Applied Solid State chemistry, 2018. №3(4). P. 9-11.
13. U. M. Mirsaidov, A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, Applied Solid State chemistry, 2018. N3(4). P. 17-18.
14. 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.
15. Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, Д. Д. Джураев., Д. О. Давлатов, Ш. Б. Назаров, У. М. Мирсаидов ДАН РТ, 2017, т. 60, №5-6, С. 242-246.
16. Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Е. Б. Меркулов, М. А. Медков, Комплексное использование минерального сырья, 2017, № 4 (303), С. 26-33.
17. Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, М. А. Медков, Журнал неорганической химии, 2010, т. 55, № 8, С. 1235-1238.
18. Е. И. Мельниченко, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Журнал прикладной химии, 1996, т. 69, Вып. 8, С. 1248-1251.
19. Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, М. А. Медков, Труды Кольского научного центра РАН, 2015, № 5 (31), С. 75-80.
20. М. А. Медков, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Е. Э. Дмитриева, Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023, т. 14, № 2, С. 154-159.
21. А. А. Смороков, А. С. Кантаев, Д. В. Брянкин, А. А. Миклашевич, Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2022. Т. 65 (8). С. 70-76.
22. K. A. Dubenko, M. V. Nikolenko, E. V. Aksenenko, 2020. Vol. 8. N 6. Article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>.
23. M. J. O'Hara, C. M. Kellogg, C. M. Parker, S. S. Morrison, J. F. Corbey, J. W. Grate, Chemical Geology. 2017. Vol. 466. P. 341-357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>
24. J. W. Grate, J. J. Gonzalez, M. J. O'Hara, Analyst. 2017. Vol. 142. N 18. P. 3333-3340.
25. Claux B., Benes O., Capelli E, Journal of Fluorine Chemistry. 2016. Vol. 183. P. 10-13.
26. W. Plessis, A. D. Pienaar, C. J. Postma, P. L. Crouse, Journal of Mineral Processing. 2016. Vol. 147. P. 43-47. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>.
27. N. Laptash, I. Maslennikova, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 112. Article 012024. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024>.
28. В. В. Гузеев, А. Н. Дьяченко, А. Ш. Уралбаев, Известия Томского политехнического университета, 2002, т. 305. Вып. 3, С. 185-190.
29. А. А. Смороков, Р. И. Крайденко, Ползуновский вестник, 2017, № 3, С. 126-131.
30. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, I. V. Petlin, L. N. Malyutin, Procedia Engineering, 2016, Vol. 152, P. 51-58.
31. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, M. S. Lesnikova, L. N. Malyutin, I. V. Petlin, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, Article 012012, <http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012>.

32. А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, Химическая промышленность сегодня, 2007, № 9, С. 13-17.
33. А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, Химическая промышленность сегодня, 2007, № 3, С. 6-11.
34. А. А. Smorokov, A. S. Kantaev, V. A. Borisov, AIP Conference Proceedings, 2019. Vol. 2143. Article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>
35. С. К. Дурбаева, А. В. Летуев, Л. Н. Мalyutin, А. А. Смороков, Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург. 2018. С. 353-357.
36. V. I. Sachkov, R. A. Nefedov, V. V. Orlov R. O. Medvedev, A. S. Sachkova, Minerals. 2018. Vol. 8. No. 1. Article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>

References

1. G. V. Samsonov, L. Ya. Markovsky, A. F. Zhigach, M. G. Valyashko, Boron, its compounds and alloys. Kiev: Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. 1960. 590 p.
2. G. A. Meerson, G. V. Samsonov, R. K. Kotelnikov, Some properties of alloys of refractory transition metal borides: In the book Boron. Proceedings of the conference on the chemistry of boron and its compounds, Moscow, 1958, pp. 58-59.
3. A. D. Keshan, Synthesis of borates in aqueous solutions and their study. Riga: Academy of Sciences of the Latvian SSR, 1955. 180 p.
4. L. E. Berlin, Production of boric acid, borax and boron fertilizers. Moscow: Chemistry, 1950. pp. 9-10.
5. K. V. Tkachov, Yu. S. Plyshevsky, Technology of inorganic boron compounds, Leningrad: Chemistry. 1983. 208 p.
6. V. M. Kadek, E. M. Schwartz, A. Kh. Baumanis, Izvestia of the Academy of Sciences of the Latvian SSR. Series chemistry, 1970, No. 3, pp. 238-239.
7. N. N. Melnikov, Yu. A. Baskokov, Chemistry of herbicides and plant growth regulators. M.: IZHEHL. 1962. 52 p.
8. A. S. Kurbonov, Z. T. Yakubov, F. A. Nazarov, T. P. Rachabi, U. M. Mirsaidov, Izvestia AN RT. 2015. No. 2 (159). pp. 43-46.
9. P. M. Yatimov, E. D. Mamatov, N. A. Ashurov, A. P. Tagoev, Bulletin of Kurgan-Tube State University named after N. Khusrav. 2014. No. 1 (27). pp. 29-32.
10. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, F. A. Nazarov, U. M. Mirsaidov, DAN RT, 2016, vol. 59, no. 1-2, pp. 53-57.
11. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, Zh. A. Misratov, F. A. Nazarov, U. M. Mirsaidov, DAN RT, 2018, vol. 61, no. 2, pp. 67-171.
12. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, J. D. Juraev, U. M. Mirsaidov, Applied Solid State Chemistry, 2018. No. 3 (4). R. 9-11.
13. U. M. Mirsaidov, A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, Applied Solid State Chemistry, 2018. N 3 (4). R. 17-18.
14. F. A. Nazarov, A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, Sh. A. Misratov, U. M. Mirsaidov, DAN RT, 2017, Vol. 60, No. 7-8, P. 329-332.
15. F. A. Nazarov, A. S. Kurbonov, D. D. Dzshuraev, D. O. Davlatov, Sh. B. Nazarov, U. M. Mirsaidov DAN RT, 2017, v. 60, no. 5-6, pp. 242-246.
16. G. F. Krysenko, D. G. Epov, E. B. Merkulov, M. A. Medkov, Integrated use of mineral raw materials, 2017, No. 4 (303), pp. 26-33.
17. G. F. Krysenko, D. G. Epov, M. A. Medkov, Journal of Inorganic Chemistry, 2010, v. 55, no. 8, pp. 1235-1238.
18. E. I. Melnichenko, G. F. Krysenko, D. G. Epov, Zhurnal Prikladnoy Khimii, 1996, Vol. 69, No. 8, P. 1248-1251.
19. G. F. Krysenko, D. G. Epov, M. A. Medkov, Proceedings of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, 2015, No. 5 (31), P. 75-80.
20. M. A. Medkov, G. F. Krysenko, D. G. Epov, E. E. Dmitrieva, Proceedings of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2023, Vol. 14, No. 2, P. 154-159.
21. A. A. Smorokov, A. S. Kantayev, D. V. Bryankin, A. A. Miklashevich, News of Higher Educational Institutions. Series "Chemistry and Chemical Technology". 2022. Vol. 65 (8). P. 70-76.
22. K. A. Dubenko, M. V. Nikolenko, E. V. Aksenenko, 2020. Vol. 8. N 6. Article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>
23. M. J. O'Hara, C. M. Kellogg, C. M. Parker, S. S. Morrison, J. F. Corbey, J. W. Grate, Chemical Geology. 2017. Vol. 466. P. 341-357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>
24. J. W. Grate, J. J. Gonzalez, M. J. O'Hara, Analyst. 2017. Vol. 142. N 18. P. 3333-3340.
25. Claux B., Benes O., Capelli E. Journal of Fluorine Chemistry. 2016. Vol. 183. P. 10-13.
26. W. Plessis, A. D. Pienaar, C. J. Postma, P. L. Crouse, Journal of Mineral Processing. 2016. Vol. 147. P. 43-47. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>
27. N. Laptash, I. Maslennikova, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 112. Article 012024. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024>
28. V. V. Guzeev, A. N. Dyachenko, A. Sh. Uralbaev, Bulletin of Tomsk Polytechnic University, 2002, Vol. 305. Issue 3, Pp. 185-190.
29. A. A. Smorokov, R. I. Kraidenko, Polzunovsky Vestnik, 2017, No. 3, Pp. 126-131.
30. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, I. V. Petlin, L. N. Malyutin, Procedia Engineering, 2016, Vol. 152, pp. 51-58.
31. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, M. S. Lesnikova, L. N. Malyutin, I. V. Petlin, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, Article 012012, <http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012>
32. A. A. Andreev, A. N. Dyachenko, R. I. Kraidenko, Chemical industry today, 2007, No. 9, pp. 13-17.
33. A. A. Andreev, A. N. Dyachenko, R. I. Kraidenko, Chemical Industry Today, 2007, No. 3, pp. 6-11.
34. A. A. Smorokov, A. S. Kantaev, V. A. Borisov, AIP Conference Proceedings, 2019. Vol. 2143. Article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>
35. S. K. Durbaeva, A. V. Letuev, L. N. Malyutin, A. A. Smorokov, Proceedings of the XXIII International Scientific and Technical Conference "Scientific Foundations and Practice of Processing Ores and Man-Made Raw Materials". Ekaterinburg. 2018. pp. 353-357.
36. V. I. Sachkov, R. A. Nefedov, V. V. Orlov R. O. Medvedev, A. S. Sachkova, Minerals. 2018. Vol. 8. No. 1. Article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>

© А. С. Давлатов - научный сотрудник, лаборатория Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ), Душанбе, Республика Таджикистан, ad911060682@gmail.com; А. С. Курбонов – д.х.н., директор филиала Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ в Хатлонской области, г. Бохтар, Республика Таджикистан, amirsho_77@mail.ru; А. П. Тагаев – к.х.н., научный сотрудник Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, aliakbar.tagaev91@mail.ru; Х. Э. Пулатов - научный сотрудник Институт Химии им. В.И. Никитина НАНТ, лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, 909050403@mail.ru; М. М. Тагоев – к.х.н., ведущий научный сотрудник Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ

лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, murodbek.tagoev@mail.ru; **У. Мирсаидов** – д.х.н., проф., академик НАНТ, главный научный сотрудник Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, г. Душанбе, Республика Таджикистан, ulmas2005@mail.ru

© **A. S. Davlatov** – Researcher, Laboratory of Complex processing of mineral raw materials and industrial waste (CPMRM&IW), V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan (NAST), Dushanbe, Republic of Tajikistan, ad911060682@gmail.com; **A. S. Kurbonov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Director of the branch of the Agency for Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Safety (ACBRNS) of NAST in Khatlon region, Bokhtar, Republic of Tajikistan, amirsho_77@mail.ru; **A. P. Tagaev** – PhD (Chemical Sci.), Researcher, the CPMRM&IW laboratory, V.I. Nikitin Institute of Chemistry NAST, aliakbar.tagaev91@mail.ru; **H. E. Pulatov** – Researcher, the CPMRM&IW laboratory, V.I. Nikitin Institute of Chemistry NAST, 909050403@mail.ru; **M. M. Tagoev** – PhD (Chemical Sci.), Leading Researcher, the CPMRM&IW laboratory, V.I. Nikitin Institute of Chemistry NAST, murodbek.tagoev@mail.ru; **U. Mirsaidov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Academician of the NAST, Chief Researcher, ACBRNS NAST, Dushanbe, Republic of Tajikistan, ulmas2005@mail.ru