

На правах рукописи



МАМАТОВ ЭРГАШ ДЖУМАЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
БОРО– И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ ТАДЖИКИСТАНА**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Душанбе - 2024

Работа выполнена в лаборатории комплексной переработки минерального сырья и отходов Государственного научного учреждения «Институт химии имени В.И. Никитина» Национальной академии наук Таджикистана

Научный консультант: доктор химических наук, академик НАН Таджикистана, профессор **Мирсаидов Ульмас**

Официальные оппоненты: **Князев Александр Владимирович** - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии Национального исследовательского Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского

Борисов Иван Михайлович - доктор химических наук, профессор кафедры физической и органической химии Уфимского государственного нефтяного технического университета

Сафармамадзода Сафармамад Муборакшо - доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета

Ведущая организация: Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими, кафедра «Общая и неорганическая химия»

Защита состоится «02» сентября 2024 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.03 на базе государственного научного учреждения «Институт химии имени В.И. Никитина» НАН Таджикистана по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни 299/2.

E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина» НАН Таджикистана www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент

Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В мире известны единичные работы по созданию комплексной и безотходной технологии переработки минерального сырья. Учитывая, что боро- и алюмосиликаты – это низкокачественное сырье переменного состава, их целенаправленное применение для получения глинозёма, солей алюминия, борной кислоты и буры сдерживается отсутствием единого методологического подхода к выбору и получению конечных продуктов, применяемых в промышленности и др. отраслях народного хозяйства страны.

Комплексное использование и разработка эффективных кислотных, хлорных и щелочных способов переработки боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана позволяет значительно расширить сырьевую базу, устранить имеющийся в республике дефицит ценных продуктов таких, как глинозём, борная кислота, бура и коагулянты для очистки воды.

Работа проводилась в соответствии с планами НИР Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан «Экологическая проблема комплексной переработки минерального сырья, промышленных отходов и разработка материалов для очистки промышленных газов» (Регистрационный номер № 00877) 2000-2005 гг.; «Научные основы безотходной технологии переработки минерального сырья и промышленных отходов» (ГР №0106ТД415) 2006-2010гг.; «Физико-химические и технологические основы переработки минерального сырья и промышленных отходов» (ГР №0102ТД927) 2011-2015гг. и «Изучение селективных способов разложения высококремнистых боро- и алюминийсодержащих руд Таджикистана» (ГР №0116ЕО00547) 2016-2020гг.

Целью работы является исследования физико-химических основ комплексной переработки боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана, щелочью (гидроксидом натрия), минеральными (соляной, серной и азотной) кислотами и хлорированием. Изучение термодинамических, кинетических характеристик разложений и нахождение оптимальных параметров обработки боро- и алюмосиликатных руд для комплексной и безотходной технологии их использования.

Задачи исследования:

1. Исследование химического, минералогического и элементного состава боро- и алюминийсодержащих руд – боросиликатной руды Ак-Архара и её концентрата, каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов Зидды и Чашма-Санг.

2. Исследование основных закономерностей процессов кислотного разложения, хлорирования и щелочной обработки боро- и алюмосиликатного сырья Таджикистана и определение оптимальных условий процессов.

3. Изучение реакционной способности макро- и микрокомпонентов боро- и алюмосиликатного сырья и полученных продуктов при обработке растворами с разными рН и поведения боро- и алюмосиликатного сырья при предварительном обжиге температурах 500 - 950°С.

4. Исследование физико-химических свойств сырья, продуктов кислотного и щелочного разложения, хлорирования рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИК-спектроскопическим и другими методами анализов.

5. Изучение термодинамики и кинетики выщелачивания, основных породообразующих элементов боро- и алюмосиликатного сырья растворами серной, соляной кислотами, газообразным хлором и едким натром.

6. Математическое моделирование процесса извлечение оксида бора из боросиликатного минерального сырья.

7.Нахождение оптимальных условий технологических приемов, направленных на обработку боро– и алюмосиликатного сырья и составление соответствующей комплексной технологической схемы кислотного, хлорного и щелочного разложения.

Научная новизна полученных результатов исследования заключается в разработке теоретических основ и технологических аспектов получения продуктов с оптимальными физико-химическими параметрами и свойствами из различных видов боро– и алюмосиликатного сырья Таджикистана под воздействием факторов кислотного, хлорного и щелочного разложения в динамическом режиме, и выражается в следующем:

1.Методами рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИК- спектроскопическим, химическим, элементным и силикатным анализами определены морфологические особенности, фазовый, химический и элементный составы исходных боро– и алюмосиликатных руд и продуктов их разложения соляной, серной, азотной кислотами, газообразным хлором и едким натрием.

2.Установлено, что каолиновые глины, аргиллиты и сиаллиты широко развитые в Таджикистане, являются ценнейшим исходным сырьем для получения глинозема, кварца, коагулянтов и керамики.

3.Показан эффект повышения степени извлечения в раствор макро- и микрокомпонентов боро– и алюмосиликатных руд с избирательным хлорированием оксидов.

4.Доказано, что без предварительного обжига извлечение оксида бора из состава боросиликатной руды и ее концентрата получается незначительным. Предварительный обжиг следует проводить при температуре 950-980°C.

5.Найдены оптимальные условия разложения боро– и алюмосиликатных руд и изучены продукты кислотного, хлорного и щелочного разложения рентгенофазовым, дифференциально-термическим и силикатным методами анализа.

6.На основе установленной кинетики последовательной реакции под воздействием температуры и продолжительности процесса, рассчитаны соответствующие значения кажущихся констант связей, образованных при кислотном разложении (K_1), хлорировании (K_2) и выщелачивания (K_3). Корректность данного подхода подтверждается достаточно высоким совпадением экспериментальных данных с результатами расчёта теоритического и графического методов кинетических параметров последовательных реакций.

7.Установлена корреляция логарифма констант скоростей разложения боро– и алюмосиликатного сырья (lgk) и последовательных реакций оксида алюминия (lgk_1) и бора (lgk_2) от обратной значению абсолютной температуры, что позволили оценить кажущуюся энергию активации ($E(k_1)$, $E(k_2)$ и $E(k_3)$) соответствующих реакций выше указанных процессов.

8.Найдены оптимальные условия взаимодействия исходных, предварительно обожжённых боро– и алюминийсодержащих руд серным, соляным и азотным кислотами, газообразным хлором, едким натрием и разработаны соответствующие принципиальные технологические схемы комплексной их переработки кислотным, хлорным и щелочными способами.

Теоритическая и практическая значимость исследования заключается в создании научно-обоснованной новой энерго – и ресурсосберегающих технологий переработки минерального боро– и алюминийсодержащего сырья, приводящей к значительному сокращению энергозатрат, продолжительности процесса с одновременным получением хлорида алюминия и железа, оксида алюминия, сульфата

алюминия, борной кислоты, буры и др. продуктов, с оптимальными химическими и физико-химическими параметрами приемлемыми эксплуатационными свойствами:

1. Разработаны и запатентованы:

– принципиально новый способ получения солей алюминия и железа из высокожелезистых силлитов путем хлорирования, где оксиды железа и алюминия разлагаются избирательно. В первой стадии процесс проводится без восстановителя – угля (выход хлорида железа 96.74%), а во второй обезжелезённая руда перемешивается с определенным количеством угля, гранулируется и хлорируется (выход хлорида алюминия 96.74%), с получением хлоридов алюминия и железа особой чистоты (Малый патент Республики Таджикистан ТЖ 996);

– новый способ получения борной кислоты, включающий сульфатизации боросиликатной руды месторождения Ак-Архар, измельчения спёка, последующей выщелачиванием спёка сульфатированной боросиликатной руды, исключаяющий процесса обжига при высоких температурах, длительную обработку и увеличивающий выход, и улучшающий качество борной кислоты (Малый патент Республики Таджикистан ТЖ 1031);

– способ получения декагидрата карбоната натрия из жидких отходов алюминиевого производства (Малый патент Республики Таджикистан ТЖ 1341).

2. Установлены закономерности разложения основных рудообразующих элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na и др.) и определены микрокомпоненты (Sc, Cr, Mn, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sb, Cs, Ba, Ce, Nb, W, V, Ni, Pb, P, Zr и др.), на основе которых предложены новые способы кислотной, хлорной и щелочной обработки боро- и алюмосиликатного сырья Таджикистана.

3. Определены физико-химические свойства боро- и алюмосиликатной руды с целью избирательного извлечения их составляющих и конечных продуктов кислотной, хлорной и щелочной обработки на основании рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа.

4. Разработанные технологии по получению кварца и обезжелезённого каолина из боро- и алюмосиликатного сырья апробированы на предприятии ЗАО «Лазурит» г. Турсунзаде и рекомендованы к внедрению.

5. Разработаны и испытаны в лабораторных условиях несколько способов получения коагулянта из алюмосиликатных руд и борной кислоты, буры из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и ее концентрата.

Материалы исследований используются в учебном процессе факультете химии и биологии Бохтарском государственном университете имени Н.Хусрава в г. Бохтар при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 02-04.06.01–Химия и биология и 1-31.05.01.01–Прикладная химия, а также при выполнении НИР кафедры общей и неорганической химии.

Методология и методы исследования. Для изучения закономерностей и особенностей физико-химических основ комплексной переработки боро- и алюмосиликатного минерального сырья применялись методы элементного, силикатного, рентгенофазового, дифференциально-термического (термоскан), комплексометрического анализа и др. методы системного, корреляционного и методы математического моделирования.

Объектами исследования являлись: боросиликатная руда месторождения Ак-Архар и ее концентрат, алюмосиликатные руды – каолиновая глина, аржиллиты и силлиты Зидды и Чашма-Санг.

Теоритической и методологической основой данного исследования являлись работы современных отечественных и зарубежных ученых в области химии и технологии переработки минерального сырья и отходов производства.

Ключевая научная проблема, на решение которой направлена диссертационная работа — это создание научных основ нового метода получения неорганических материалов из боро- и алюмосиликатного сырья Таджикистана, основанного на сочетании кислотного, хлорного и щелочного разложения в условиях разных рН, для создания научно-обоснованной новой энерго – и ресурсосберегающих технологий приводящие сокращению энергозатрат, продолжительности процесса с одновременным получением хлорида алюминия и железа, оксида алюминия, сульфата алюминия, борной кислоты, буры и расширения материальной базы отечественной химической промышленности.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования химического, минералогического и элементного состава боро– и алюмосиликатных руд каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов Зидды и Чашма-Санг и боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и ее концентрата.

2. Результаты основных закономерностей процессов кислотного разложения, хлорирования и щелочной обработки боро– и алюмосиликатного сырья Таджикистана и определение оптимальных условий процессов.

3. Результаты реакционной способности макрокомпонентов и определения содержания микрокомпонентов в боро– и алюмосиликатного сырья и полученных продуктов при обработке растворами с разными рН.

4. Результаты физико-химических свойств сырья и продуктов кислотного, щелочного и хлорного разложения боро– и алюмосиликатных руд подтвержденных рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИК-спектроскопическим и другими методами анализов.

5. Результаты кинетических исследований процессов кислотного, хлорного и щелочного разложения боро– и алюмосиликатного сырья в динамическом режиме под воздействием температуры и времени, расчёт кинетических констант скоростей химических реакций и энергий активаций, заключение о механизме соответствующих процессов.

6. Результаты исследования термодинамических функций кислотного, хлорного разложения и выщелачивания, основных породообразующих элементов и микрокомпонентов боро– и алюмосиликатного сырья растворами серной, соляной, азотной кислоты, щелочи и газообразным хлором.

7. Прогнозирование характеристик и параметров для процесса получения борной кислоты через математическое моделирование на основании разработанного программного комплекса "DANBURITE.exe".

8. Результаты исследования оптимальных условий технологических приемов, направленных на комплексную переработку и составление принципиальной технологической схемы процессов кислотного разложения, выщелачивания и хлорирования боро– и алюмосиликатных руд Таджикистана.

Достоверность результатов работы обеспечивается проведением экспериментов с достаточной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных приборов и оборудования с привлечением современных широко апробированных физико-химических методов исследования, методов системного анализа и математического моделирования; статистической обра-

боткой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных экспериментов; сопоставлением результатов, полученных разными методами, а также сравнением с аналогичными результатами, полученными другими авторами.

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования опубликовано в 3 монографиях, 40 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, 120 тезисах докладов местных, российских и международных конференций. Получено 3 малых патента Республики Таджикистан.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись в заочных и в качестве приглашенных докладов на следующих республиканских, международных научных конференциях и семинарах: на VI Нумановских чтениях (г. Душанбе, 2009, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018); VII Международной научной конференции «Устойчивое развитие горных территорий в условиях глобальных изменений» (г. Владикавказ, 2010); VII Miedzynarodowej naukow i praktycznej konferencji «Perspektywi czneopracowania sa nauka i technikami-2011» (Przemysl, Poland, 2011); VII Международна научна практична конференция «Бъдещето въпроси от света на науката - 2011» (София, Болгария, 2011); Международной научной конференции «Инновационные технологии комплексной переработки природных богатств Туркменистана» с участием (г. Ашхабад, Туркменистан, 2012); Республиканской научно-практической конференции (НПК) «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов» ГУ НИИМ ГУП «ТАЛКО» (г. Душанбе, 2013); Международной научно-практической конференции (НПК) по химии и химическому образованию «Менделеевская чтения 2014» (г. Брест, Беларусь, 2014); Международной научно-практической конференции (НПК) «От кризиса к модернизации мировой опыт и Российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок» (г. Санкт-Петербург, 2014); Материалы XIV Международной конференции «Развитие науки в XXI веке» (г. Харьков, Украина, 2016); XXX-ой Международной научно-практической конференции (НПК) «Тендеции развития науки и образования» (г. Самара, 2017); VI-th International Scientific Conference «Scientific archievements of the third millenium» (Chicago, USA, 2017); VII-Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины» (г. Андижан, Узбекистан, 2020); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы химии координационных соединений» (г. Бухара, Узбекистан, 2022); Республиканской научно – практической конференции «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» и посвященной памяти Заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора Л. Солиева (г. Душанбе, 2023); Международной научно-практической конференции «Индустриализация и цифровизация экономики: направления развития» (г. Душанбе, 2023).

Личный вклад автора в настоящей работе состоит в обосновании и постановке теоретических и экспериментальных исследований, разработке математических моделей, создании экспериментальных установок, разработке методик эксперимента, участии в получении экспериментального материала, анализе и систематизации расчетных и экспериментальных данных, обсуждении полученных данных, формулировании выводов и положений.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводов и приложения, включающего патенты, акты внедре-

ния диссертационной работы в производство и в учебный процесс и акты лабораторных испытаний полученных продуктов из боро- и алюмосиликатной руды. Содержание диссертации изложено на 422 страницах машинописного текста, включает 125 рисунков и 106 таблиц. Список цитируемой литературы включает 526 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и ее структура, апробация полученных результатов.

В первой главе изложены сведения, содержащиеся в первоисточниках, о структуре, свойствах, номенклатуре и областях применения борных соединений, глинозёма и сульфата алюминия. Подробно рассмотрены стадии промышленного получения борной кислоты, буры, глинозёма и сульфата алюминия, начиная с подготовки сырья и заканчивая целевыми продуктами. Дан детальный анализ существующих методов получения глинозёма, борной кислоты и сульфата алюминия, таких как термический, кислотный, хлорный, щелочной и хлоридовозгонный и т.д. Рассмотрены отдельно сведения о боро- и алюмосиликатных рудах, как перспективного и специфичного вида сырья. Обоснован выбор хлорирующего агента и кислот для проведения исследования боро – и алюмосиликатных руд Таджикистана. Также обоснована актуальность настоящего исследования, посвященное разработке методов получения глинозёма, сульфата алюминия, борной кислоты и буры, базирующихся на пониженных температурах и времени контакта реагирующих веществ с хлорирующим и выщелачивающим агентами.

Во второй главе приведена характеристика исходного боро- и алюмосиликатного материала, отбор проб и подготовка исходного сырья, предварительный обжиг сырья, методики определения химического и элементного состава боро – и алюмосиликатных руд, методики проведения низкотемпературного и высокотемпературного хлорирования в динамическом режиме, методики определения содержания бора и алюминия в боро- и алюмосиликатных рудах, методики проведения физико-химических исследований, математической обработки результатов и методика расчёта термодинамических функций реакций кислотного, хлорного и щелочного разложения боро – и алюмосиликатных руд.

В последующих главах приводятся результаты экспериментальных исследований в соответствии свыше представленными задачами.

1. Физико-химические свойства боро- и алюмосиликатных руд месторождений Таджикистана

Физико-химические свойства бора и его соединений

Борные месторождения Республики Таджикистан относятся боросиликатам – данбурита (и датолита) и является самой крупной в регионе. Для определения химического, минералогического состава и физико-химических исследований были отобраны несколько бороздовые пробы, технологическая проба и образец концентрата боросиликатной руды. Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

При исследовании технологической пробы боросиликатной руды месторождении Ак-Архар и ее концентрата методом РФА установили, что основными рудообразующими минералами боросиликатной руды являются: данбурит, датолит, аксинит, кальцит, пироксен, кварц и др. При сопоставлении дифрактограмм исходной боросиликатной руды (рис.1) и ее концентрата (рис.2), невооружённым взглядом можно заметить разницу между ними.

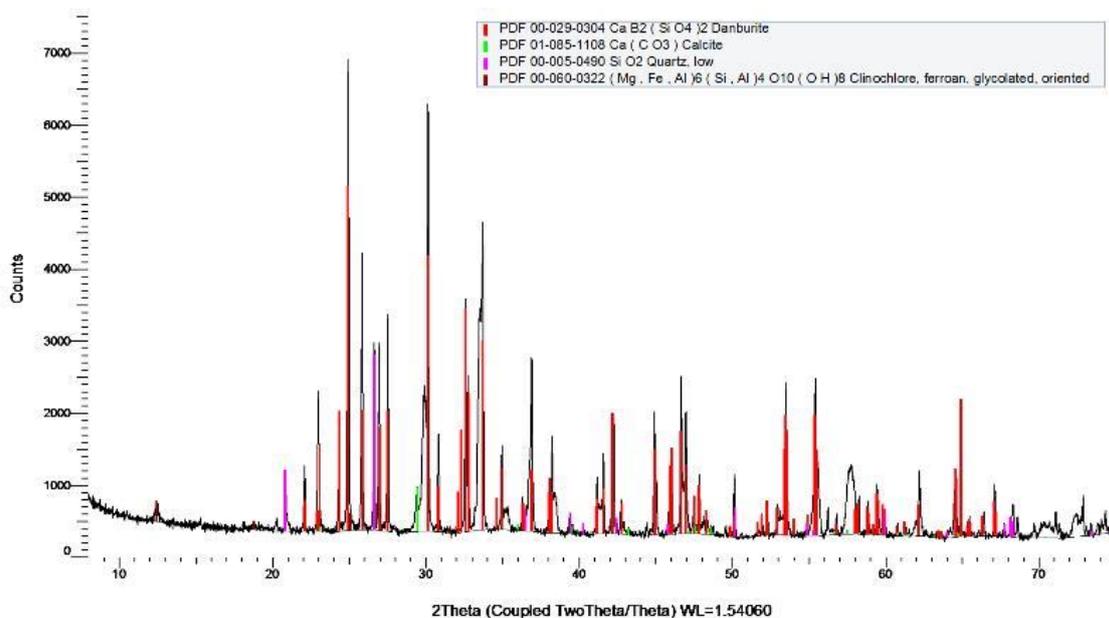


Рисунок 1 – Рентгенограмма боросиликатной руды месторождения Ак-Архар

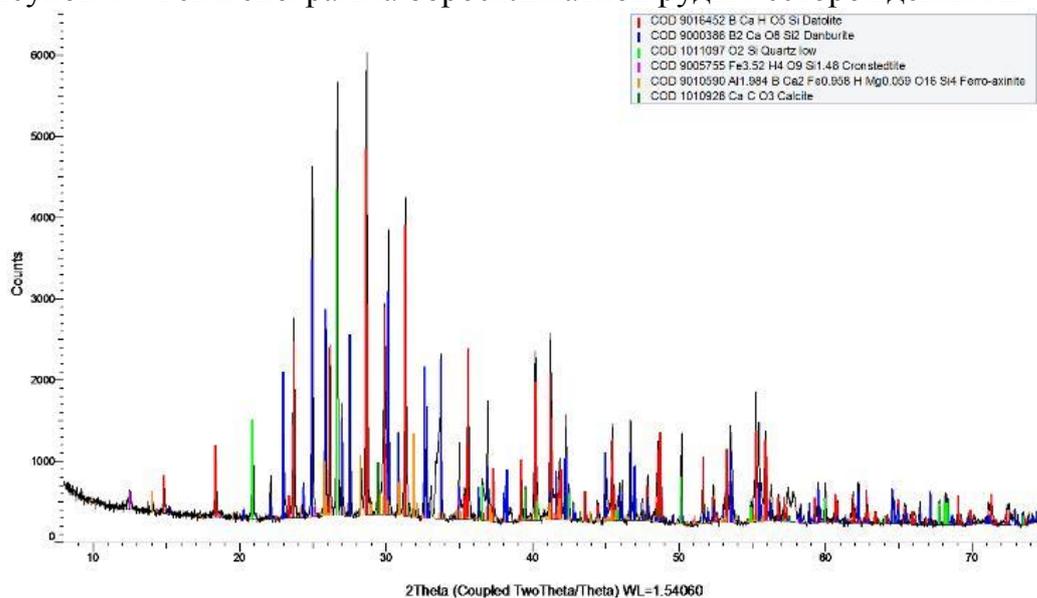


Рисунок 2 – Рентгенограмма концентрата боросиликатной руды

Установлено, что бор может координировать от 3 до 4 атомов кислорода, поэтому вероятно образование двух и трехмерной структур соответственно-плоских бороксольных колец из групп $[BO_3]$, цепочек разной длины и сеток из тетраэдров $[BO_4]$. Существуют промежуточные структуры, образование при сочленении данных полиэдров. В тригональной структуре атом бора находится немного выше плоскости, образуемой тремя атомами кислорода, т.е. фактически полиэдр $[BO_3]$ является не двух-, а трехмерной фигурой в виде сильно искаженного тетраэдра. Бор, тетраэдрически координированный по кислороду, способен встраиваться в силикатную сетку минералов данбурита и датолита, а трехкоординированный бор образует собственную структуру, представляемую ликвацией. На рис. 3 приведён ИК-Фурье спектр (ИКФС) боросиликатной руды.

В ИК-Фурье спектре боросиликатной руды, снятом в области $4000-400\text{см}^{-1}$ чётко видны полосы связи в 418см^{-1} , 650см^{-1} и $1118-1119\text{см}^{-1}$. Полоса ИКФС при 418см^{-1} относится к деформационным колебаниям связи В-О в борокислородном мостике В-

О-В. Видно, что содержание вещества очень низкое, поэтому точно можно предположить, что эта связь относится к оксиду бора. Полоса средней интенсивности при 650см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями атомов в связи В-О. Слабые полосы при $1118\text{-}1119\text{см}^{-1}$ указывают на структурообразующие группы $[\text{BO}_4]$, возможно это связано со структурами минералов данбурита и датолита боросиликатной руды. Тонкая структура ИКФС установлена благодаря большой чувствительности ИК-Фурье спектрометра.

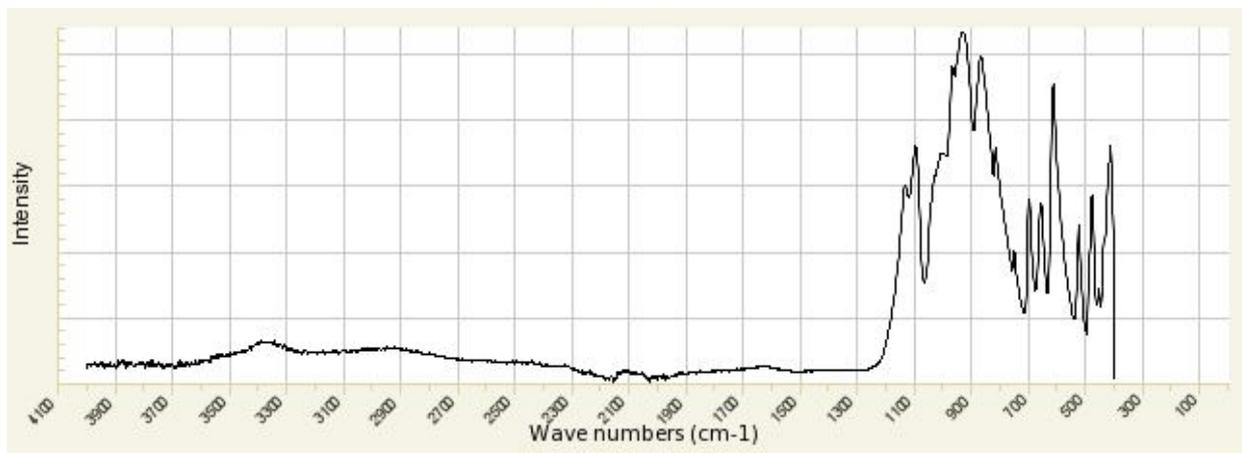


Рисунок 3 – ИК-Фурье спектр исходной боросиликатной руды.

Для определения молекулярной структуры и колебательных мод молекул (или вращательных и других низкочастотных мод систем) такие как измерения в молекулярной структуре связей и изменение состояния веществ использовали рамановскую спектроскопию рис 4.

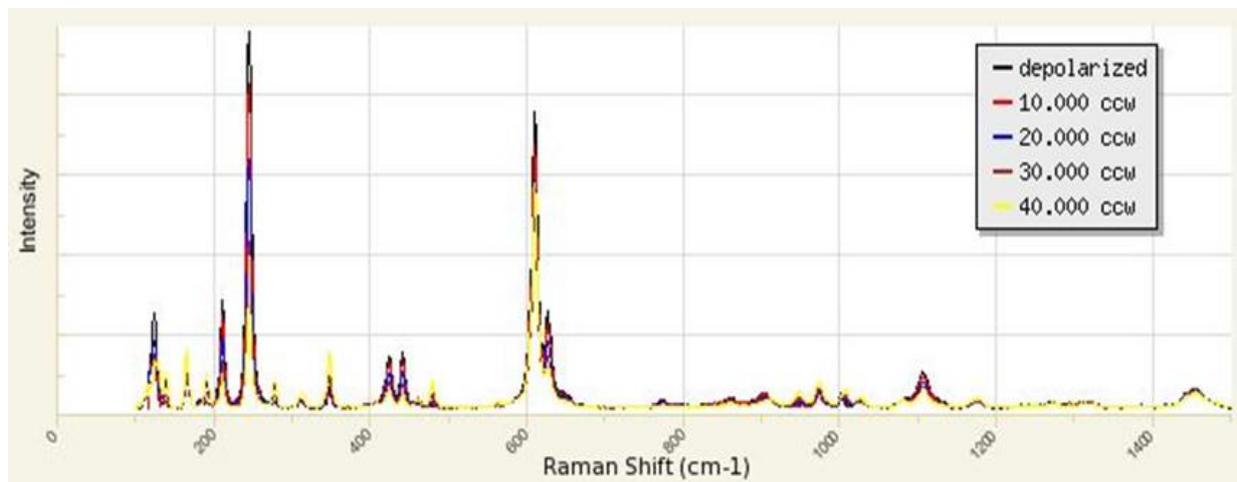


Рисунок 4 – Рамановский спектр исходной боросиликатной руды.

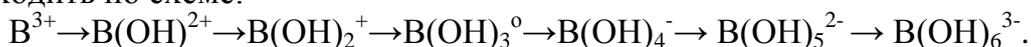
Рамановский спектр получен в области $100\text{-}1400\text{см}^{-1}$, где заметно, что как электромагнитное излучение создает изменяемое электромагнитное поле, взаимодействующее с молекулами минералов боросиликатной руды через эффект поляризации, линии которых указаны различными цветами в 10, 20, 30, 40 csw и деполаризуемая часть спектра выделена черным цветом.

Выявлено, что боросиликатная руда и ее концентрат мало разлагаются в исходном виде.

При термической обработке в интервале $950\text{-}980^\circ\text{C}$ растворимость обожжённой руды (также ее концентрата) увеличивается почти в два раза. Для разложения бороси-

ликатную руду использовали соляную, серную, азотную кислоту, щелочь (гидроксид натрия) и газообразный хлор.

Для выяснения механизма и форм нахождения бора в растворах необходимо рассмотреть термодинамику системы бор-вода, где гидролиз бора (оксида бора) должен проходить по схеме:



Для каждой гидролизной формы ионов бора ранее были выведены уравнения состояния по методике Р.М.Гаррелса (табл. 1).

Таблица 1 – Уравнения состояния гидролизных форм бора в разных рН

Реакция	Уравнение состояния	K_p
$\text{B}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$\lg[\{\text{V}(\text{OH})^{2+}\}:\{\text{B}^{3+}\}] = -6.82 + \text{pH}$	-6.82
$\text{V}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$\lg[\{\text{V}(\text{OH})_2^+\}:\{\text{V}(\text{OH})^{2+}\}] = -7.12 + \text{pH}$	-7.12
$\text{V}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_3^0 + \text{H}^+$	$\lg[\{\text{V}(\text{OH})_3^0\}:\{\text{V}(\text{OH})_2^+\}] = -7.62 + \text{pH}$	-7.62
$\text{V}(\text{OH})_3^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	$\lg[\{\text{V}(\text{OH})_4^-\}:\{\text{V}(\text{OH})_3^0\}] = -9.20 + \text{pH}$	-9.20
$\text{V}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_5^{2-} + \text{H}^+$	$\lg[\{\text{V}(\text{OH})_5^{2-}\}:\{\text{V}(\text{OH})_4^-\}] = -12.10 + \text{pH}$	-12.10
$\text{V}(\text{OH})_5^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_6^{3-} + \text{H}^+$	$\lg[\{\text{V}(\text{OH})_6^{3-}\}:\{\text{V}(\text{OH})_5^{2-}\}] = -13.40 + \text{pH}$	-13.40

Данные показывают, что процесс гидролиза бора зависит главным образом от рН среды. Исходя из этого, интересно рассмотреть указанный процесс в координатах рН - концентрация ионов бора (рис.5).

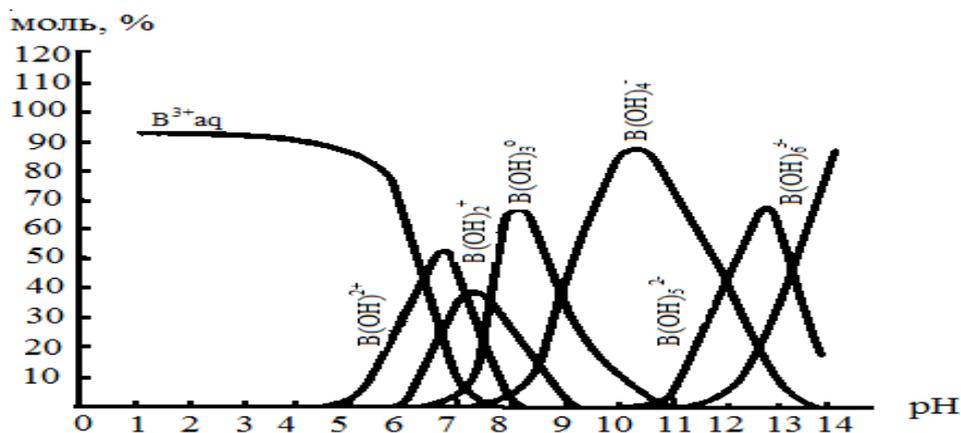


Рисунок 5 – Распределение гидролизных форм бора в зависимости от рН среды.

Из рис. 5 видно, что с увеличением рН среды раствора усложняются формы ионов бора от V^{3+} до $\text{V}(\text{OH})_6^{3-}$.

Физико-химические свойства алюминия и его соединений

Как известно, металлический алюминий наиболее энергично взаимодействует с соляной, затем серной кислотами, а затем щелочами по мономолекулярному механизму взаимодействия. Реакционная способность гидроксида алюминия уменьшается в ряду рентгеноаморфной алюмогель → байерит → бемит → гиббсит → диаспор и возрастает от щелочей к серной, а затем соляной кислотам. Также известны новые результаты в области исследования физико-химических свойств алюминатных растворов. Изучение термодинамического равновесия в алюминатных растворах позволили определить зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия β от рН и выявить их новые формы аналогично как у борной кислоты (рис. 6).

При хлорной разложении обезжелезненного сиаллита нами выделен гидроксохлорид алюминия обладающий вышеуказанным составом, свойствами и являющийся высокоэффективным коагулянтom. Определены кинетические закономерности взаимодействия оксида алюминия с хлором, исходя из уравнений первого порядка.

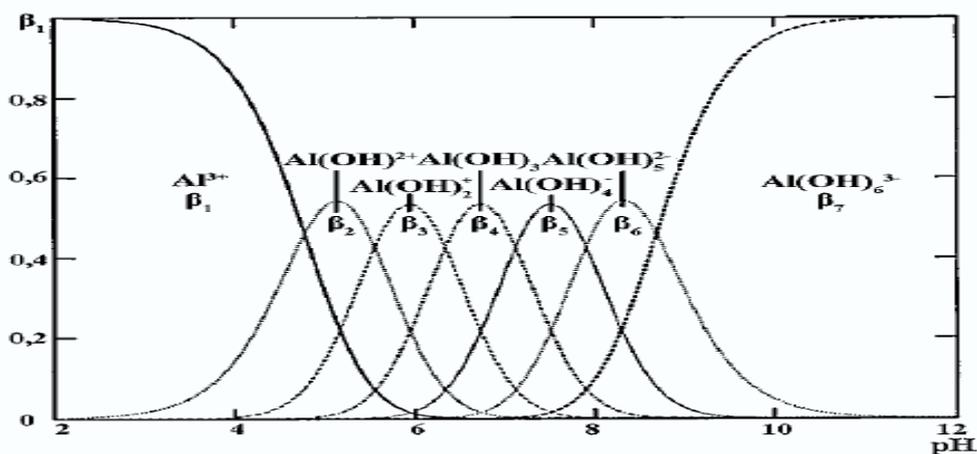


Рисунок 6 – Влияние рН раствора на относительную долю гидроксокомплексов алюминия β -формы.

При получении глинозёма из обезжелезнённого сиаллита нами установлено, что лимитирующей стадией растворения гидроксида алюминия является переход гидроксокомплексов алюминия $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$ в раствор. С повышением концентрации щелочи и температуры скорость выщелачивания существенно возрастает.

Из диаграммы видно, что минимальная растворимость этих комплексов находится в диапазоне от 5 до 8, т. е. понижая рН раствора различными методами можно добиться максимально полного осаждения гидроксида алюминия.

На рис.7, 8 и 9 приведены рентгенограммы исходного каолина, сиаллита и аргиллита.

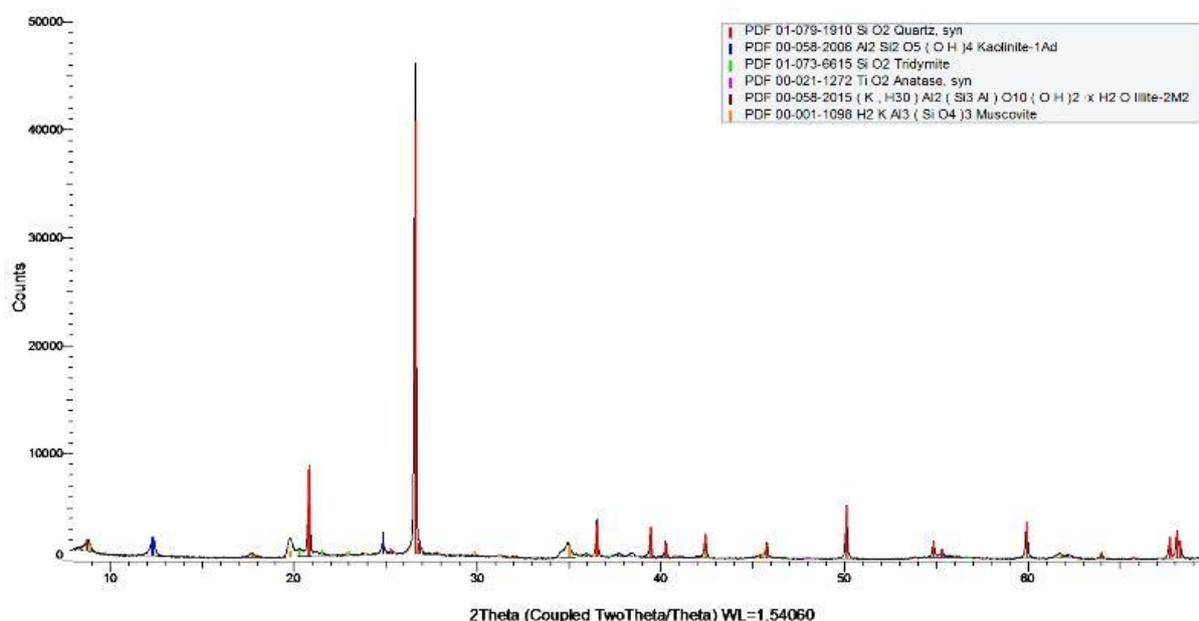


Рисунок 7–Рентгенограмма исходного каолина Зидды

При исследовании физико-химическими методами анализа каолиновых глин, сиаллитов и аргиллитов выявлено, что при высоких температурах происходит фазовое превращения в структуре минералов руды. Исследования, которых показали, что во всех пробах наблюдается аморфизация структуры алюминийсодержащих минералов каолинита и иллита, входящих в состав каолиновых глин, сиаллитов и аргиллитов, с сохранением характерных рефлексов кварца.

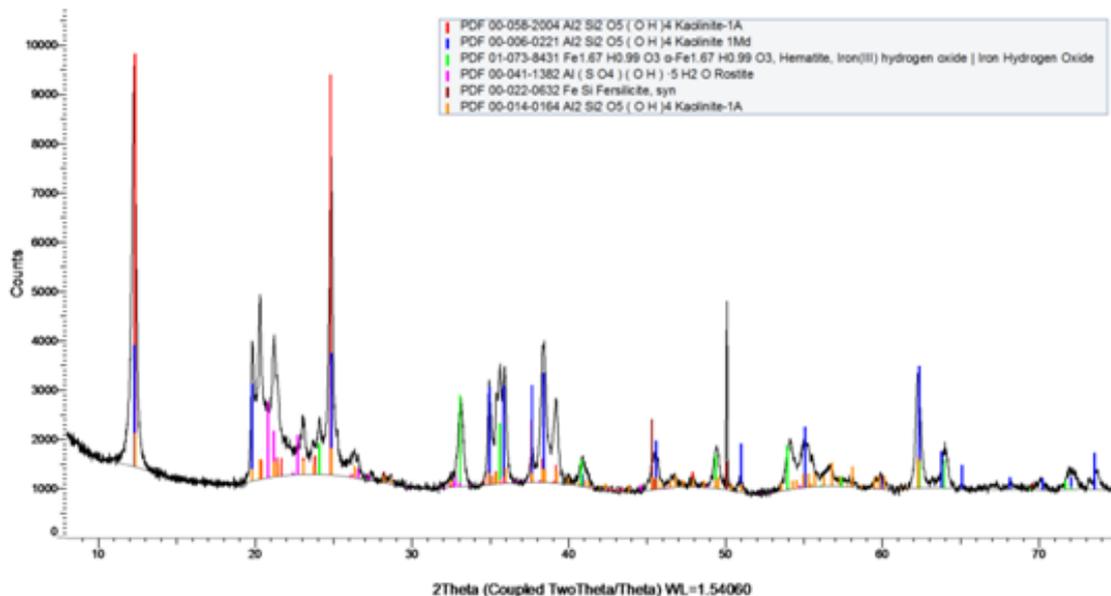


Рисунок 8–Рентгенограмма исходного сиаллита

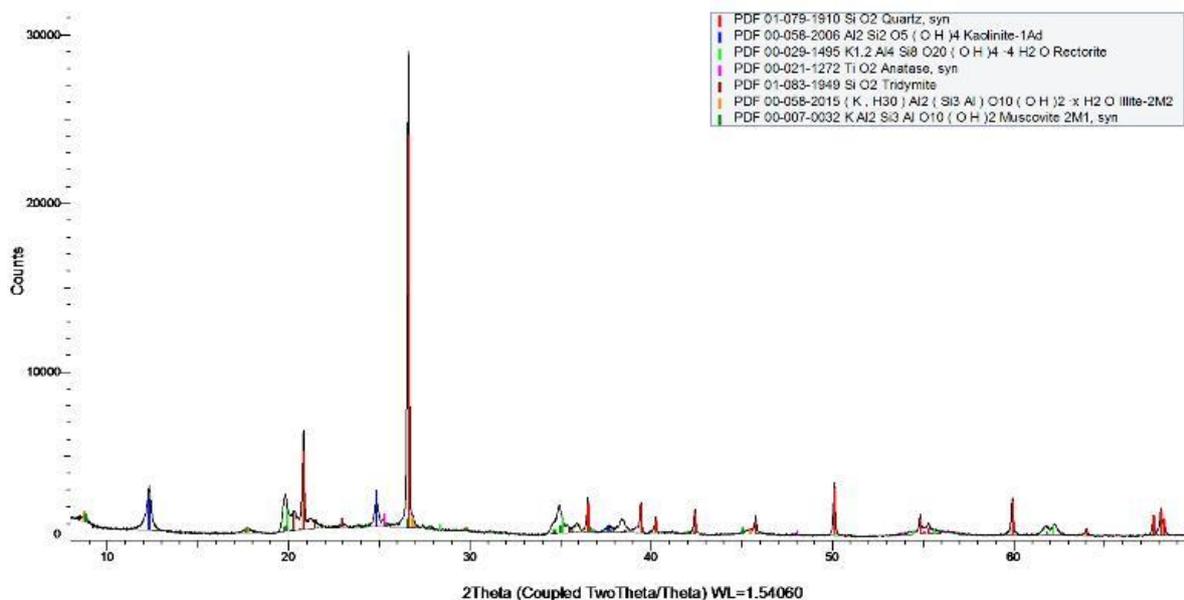


Рисунок 9–Рентгенограмма исходного аргиллита.

На рис. 10, 11 и 12 приведены результаты исследования каолиновых глин, сиаллинов и аргиллитов методом ДТА.

Термографическими исследованиями каолинов месторождения Зидды и их шламов после хлорирования установили, что в пробах отмечен неглубокий эндотермический эффект при 92.5°C с изменением массы связанная удалением адсорбированной воды до -2.00% (0.1866 mW/mg). В пробе каолина эндотермический эффект в интервале температур 200-350°C с максимумом при 292.3°C сопровождается потерей массы до -15.72% (1.844 mW/mg) летучих компонентов, а в интервале 350-550°C с максимумом при 500°C с потерей химически связанной воды (гидроксильной воды) изменением массы -6.40% (0.7107 mW/mg).

В других термограммах также отмечен незначительный экзотермический эффект с максимумом при 944°C, относящийся к взаимодействию каолинита и кварца с образованием муллита – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, труднорастворимого в кислотах искусственного минерала.

В пробе аргиллита неглубокий эндотермический эффект отмечен при 95.59°C с изменением массы связанная удалением адсорбированной воды до -8.41% рис.11. В интервале температур 200-350°C с максимумом при 281.4°C эндотермический эффект сопровождается потерей массы до -84.64% летучих компонентов, интервале 350-550°C с максимумом при 500°C с потерией гидроксильной воды изменением массы -6.33%.

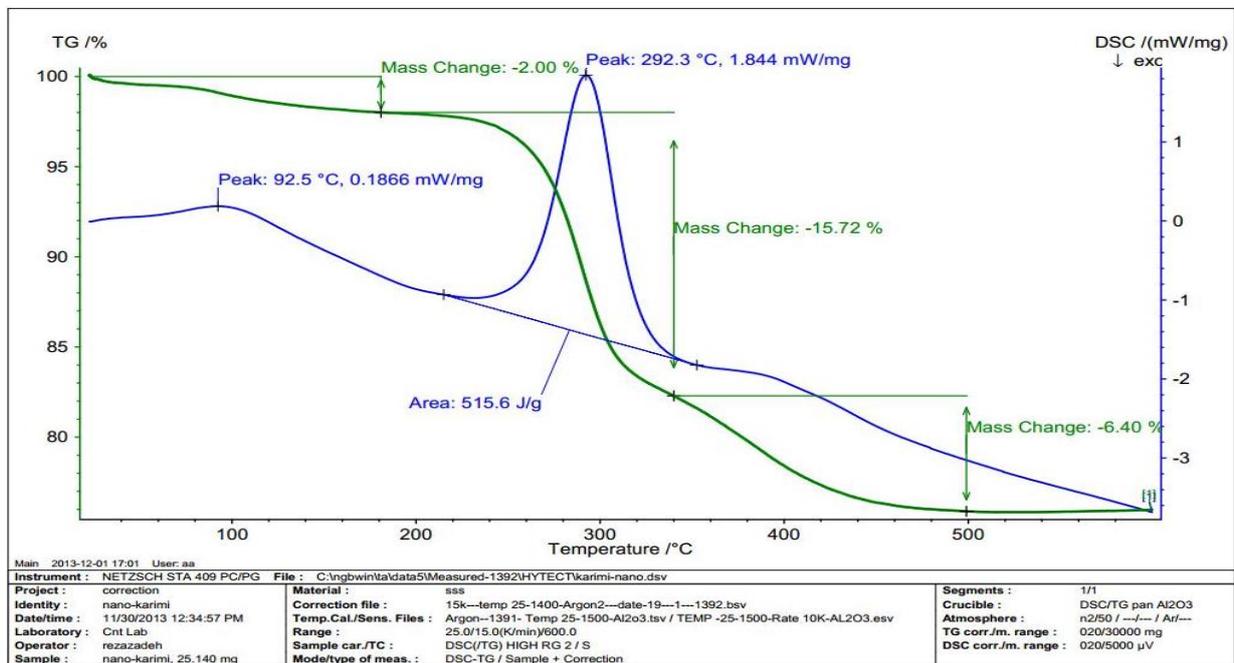


Рисунок 10 – Термограмма каолина Зидды.

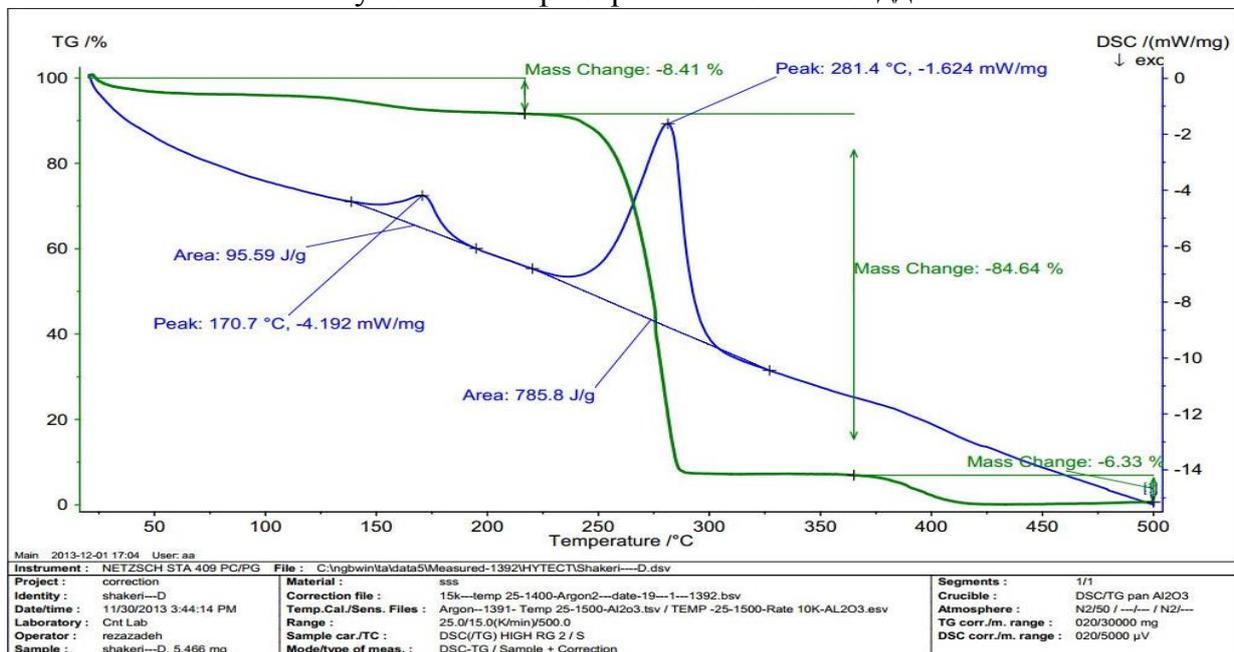


Рисунок 11 – Термограмма аргиллита Зидды.

В отличие от каолина и аргиллита, в пробе сиаллита (рис.12) отмечен более глубокий эндотермический эффект в интервале 350-719°C с максимумом при 351.3°C и изменением веса до - 31.78%. Экзотермический эффект при 719.5°C с изменением веса исследуемого образца 1.76% и при температуре 959.7°C также более четкий который связан с образованием силлиманита или муллита. На кривых повторного нагревания не отмечено фазовых переходов до 1000°C.

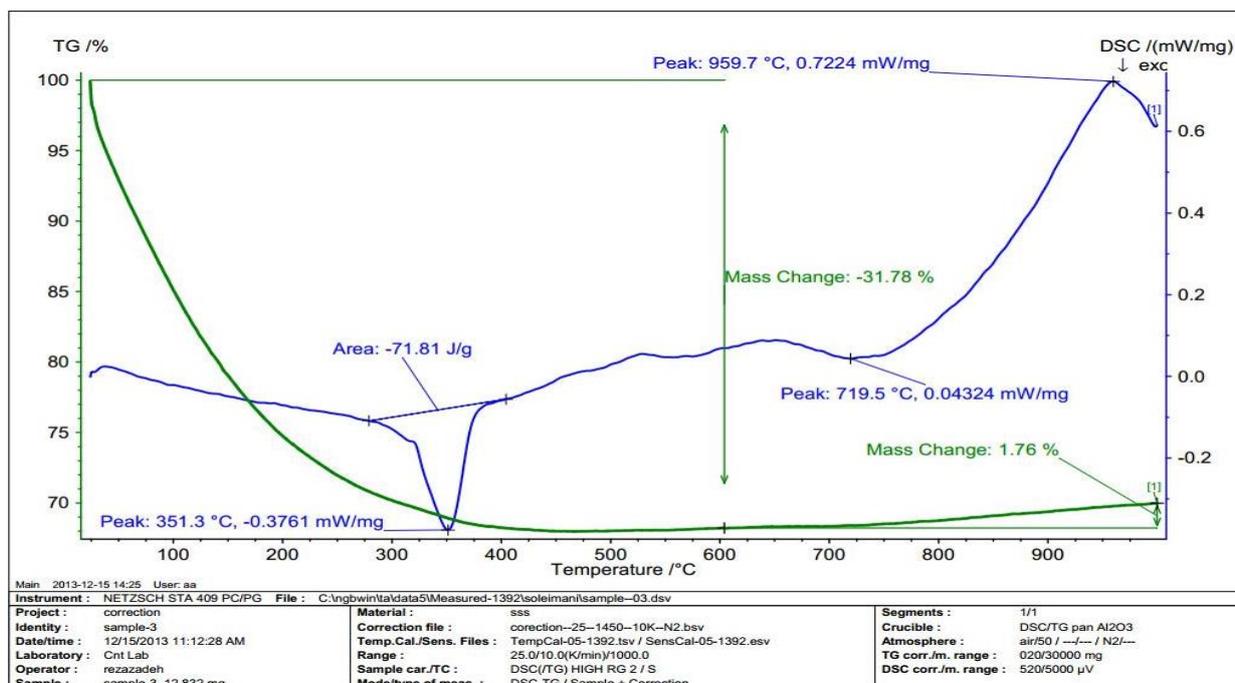


Рисунок 12 – Термограмма сиаллита Зидды.

2. Физико-химические основы разложение предварительно обожжённой боросиликатной руды соляной кислотой. Кинетика процесса

В процессе исследования определены химический состав и содержание минералов исходной боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и ее концентрата, результаты приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Химический состав боросиликатной руды и ее концентрата

Боросиликатная руда	Содержание компонентов, мас. %												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	п.п.п.
Исходная руда	8.4	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	4.75
Концентрат борной руды	17.41	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.82	0.19	0.34	-	-	-	3.56

Таблица 3 – Содержание минералов в составе боросиликатной руды

№	Наименование минералов	Содержание минералов в составе руды (мас%)
1	Данбурит	21
2	Датолит	10
3	Аксинит	2
4	Гранат	24
5	Пироксены	13
6	Кальцит	8
7	Кварц	16

Для определения микро- и макрокомпонентного состава были проведены элементный и силикатный анализ боросиликатной руды и ее концентрата. Результаты элементного и силикатного анализа боросиликатной руды приведены на табл. 4, 5 и 6.

Таблица 4–Результаты элементного анализа боросиликатной руды

Содержание элементов, %									Содержание элементов, (PPM)							
Mg	Ca	Si	Fe	Al	Sn	Mn	W	Ti	Cl	Sr	S	Zr	Ge	Se	I	Ba
0.406	24.4	17.9	6.30	5.50	0.345	0.305	0.152	0.149	292	281	163	54	49	38	26	23

Таблица 5–Результаты оксидного анализа боросиликатной руды

Содержание оксидов, %									Содержание оксидов, (PPM)						
MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SnO ₂	MnO	WO ₃	TiO ₂	K ₂ O	SrO	CoO	ZrO ₂	GeO ₂	BaO	
0.911	27.9	37.3	6.75	5.20	0.145	0.294	0.128	0.227	266	248	61	54	28	14.2	

Таблица 6–Результаты силикатного анализа боросиликатной руды

Содержание оксидов, %												
MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	Mn ₂ O ₃	WO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ппп
0.81	31.52	51.41	7.87	5.59	0.01	0.41	0.128	0.24	0.03	0.08	0.04	1.997

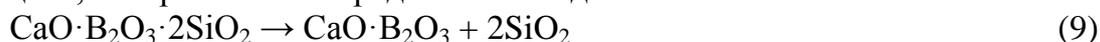
Основных реакций, протекающих при разложении борной руды соляной кислотой можно представить в следующем виде с учётом образования в растворе соответствующих хлоридов, и были рассчитаны термодинамические их функции, результаты которых приведены на табл. 7



Таблица 7–Термодинамические функции солянокислотного разложения боросиликатной руды месторождения Ак-Архар

Порядковые номера реакций	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{368}^0 , кДж/моль	ΔG_{303}^0 , кДж/моль
(1)	-193,04	90,98	-226,52	-220,6
(2)	-238,8	-436,27	-78,26	-106,62
(3)	-125,69	-488,75	54,17	22,4
(4)	-2,14	22,02	-10,24	-8,81
(5)	-46,89	16,29	-52,88	-51,82
(6)	-427,83	178,35	-493,46	-481,87
(7)	-354,85	28,49	-365,33	-363,48
(8)	-107,13	-119,25	-63,25	-70,99

Боросиликатную руду предварительно нагревали при температуре 950-980°C в течение 60 мин. В этом случае наблюдается изменение связанный с разложением минералов боросиликатной руды – данбурита, датолита, аксинита (манганаксинита) и кальцита, которых можно представит в виде:





Результаты исследования разложения обожжённой боросиликатной руды соляной кислотой приведены на рис.13.

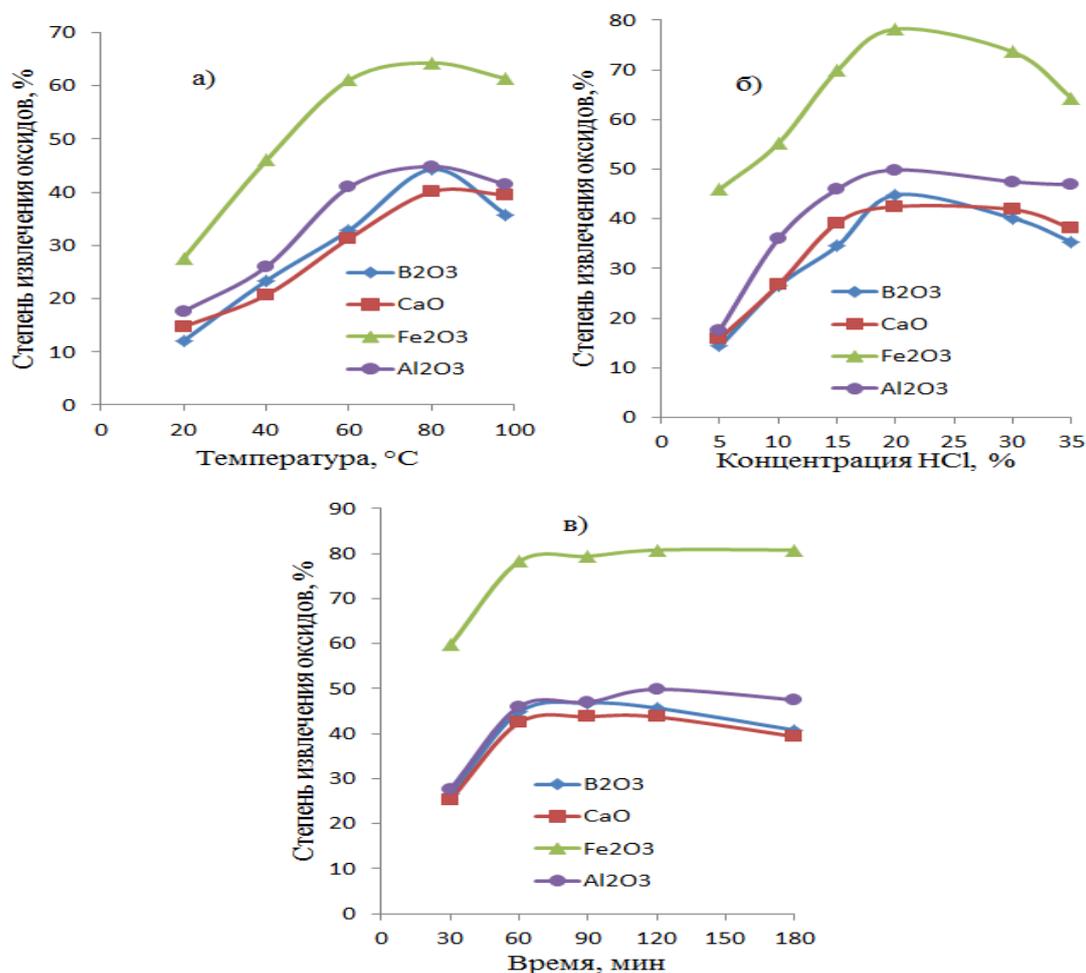


Рисунок 13—Зависимость степени извлечения оксидов из предварительно обожжённой боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации соляной кислоты HCl (в) (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин; C_{HCl} 20 мас%; температура $95^{\circ}C$; соотношение фаз 1:1).

Влияние температуры. Влияние температуры на ход реакции изучен в интервале температур от 30 до $100^{\circ}C$ (рис.13а). С повышением температуры степень извлечения оксидов в раствор повышается, составляя при $95^{\circ}C$ (в %): Al_2O_3 - 42.2; Fe_2O_3 - 64.7; B_2O_3 - 53.2 и CaO - 24.5 соответственно.

Влияние длительности процесса. Следует отметить, что с увеличением времени кислотной обработки обожжённой борной руды степень извлечения всех компонентов повышается и при 90 мин достигает своего максимального значения (в %): Al_2O_3 - 41.36; Fe_2O_3 - 64.7; B_2O_3 - 53.2 и CaO - 24.5 (рис.13б).

Влияние концентрации соляной кислоты. Выявлено, что благоприятным является 15-20%-ный раствор соляной кислоты, вводимая в реакцию массу, при котором степень извлечения оксидов достигают максимального значения (в %): Al_2O_3 - 42.2; Fe_2O_3 - 64.7; B_2O_3 - 53.2 и CaO - 24.5 (рис.13в).

Используя выведенные и обобщенное уравнение кинетики гетерогенных химических реакций в несколько измененном виде исследовали кинетику солнокислотного разложения

обоженной боросиликатной руды в течении от 15 до 60 минут варьируя интервал температуры 30-95°C, результаты которых приведены на рис.14-15 и табл.8. Исследования показали, что кинетические кривые извлечения оксида бора при разложения обожженной боросиликатной руды соляной кислотой имеют прямолинейный характер.

Достаточно высокое значение коэффициента корреляции (R^2) доказывает применимость использованной нами кинетического уравнения для описания процесса солянокислотного разложения обожженной боросиликатной руды.

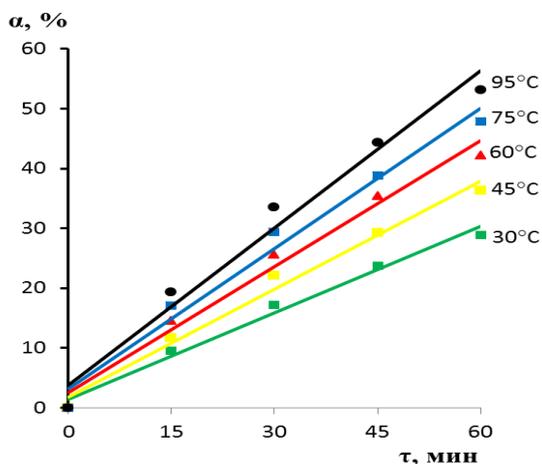


Рисунок 14– Зависимость степени извлечения оксида бора (α) от времени (τ) при солянокислотной обработке обожженной боросиликатной руды.

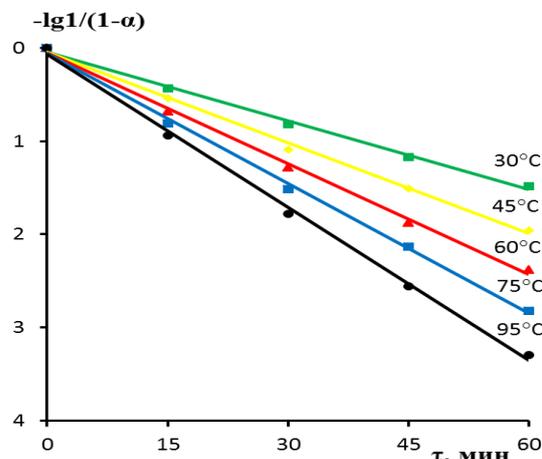


Рисунок 15–Зависимость $\lg 1/1-\alpha$ от времени (τ) при солянокислотном разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды.

Таблица 8– Уравнения зависимости степени извлечения (α) от времени (τ) и величина R^2 для разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды соляной кислотой

Температура, °C	Уравнение	R^2
30	$\alpha = 0,48\tau + 1,46$	0,9869
45	$\alpha = 0,602\tau + 1,8$	0,9859
60	$\alpha = 0,702\tau + 2,48$	0,9822
75	$\alpha = 0,7827\tau + 3,12$	0,9804
95	$\alpha = 0,8767\tau + 3,78$	0,9757

Используя кинетическое уравнение первого порядка и уравнения Аррениуса, были рассчитаны константы скорости разложения обожженной боросиликатной руды.

Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением:

$$d\alpha / d\tau = k (1-\alpha), \quad (1)$$

где: k - константа скорости разложения, в минутах;

α - степень извлечения;

τ - время в минутах.

На рис.15 и табл.9 представлены результаты расчёта кинетики и зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени при разложении обожженной боросиликатной руды соляной кислотой. Экспериментальные точки, полученные в различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.

Между константой скорости реакции (k), температурой (T) и энергией активации (E) существует зависимость, которая выражается уравнением:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} = \frac{k_0}{e^{E/RT}}, \quad (2)$$

или:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

где: e - основание натуральных логарифмов. Это уравнение после несложных математических преобразований можно представить в следующем виде:

$$\lg(1-\alpha) = \frac{k_\tau}{2.303}. \quad (4)$$

Таблица 9– Уравнения зависимости извлечения оксида бора (α), вычисленные по уравнению (4) от времени (τ) и значения R^2 , характеризующие процесс солянокислотного разложения

Температура, °С	Уравнение	R^2
30	$\lg 1/(1-\alpha) = 0,0247\tau + 0,0408$	0,9958
45	$\lg 1/(1-\alpha) = 0,0326\tau + 0,0408$	0,9967
60	$\lg 1/(1-\alpha) = 0,0397\tau + 0,0522$	0,9972
75	$\lg 1/(1-\alpha) = 0,0465\tau + 0,0624$	0,9977
95	$\lg 1/(1-\alpha) = 0,0058\tau + 0,0706$	0,9978

Влияние температуры. Влияние температуры на разложение боросиликатной руды соляной кислотой исследовалось в динамическом режиме. Обнаружено, что разложение обожжённой боросиликатной руды сильно зависит от температуры, и с повышением температуры начинают заметно увеличиваться.

При построении графика $\lg k_{cp}$ от $1/T$ получается прямая линия с отрицательным градиентом (рис.16 и табл. 10).

Таблица 10–Зависимость логарифма константы скорости обожжённой боросиликатной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлечения, α %	Температура, °К	k_{cp} , мин ⁻¹	$\lg k_{cp}$	1000/T
57,2	363	0,006149	-1,8696	2,7174
47,8	348	0,011583	-1,9393	2,8736
42,2	333	0,009819	-2,0087	3,003
36,3	318	0,007971	-2,1023	3,1447
28,9	303	0,006149	-2,2146	3,3003

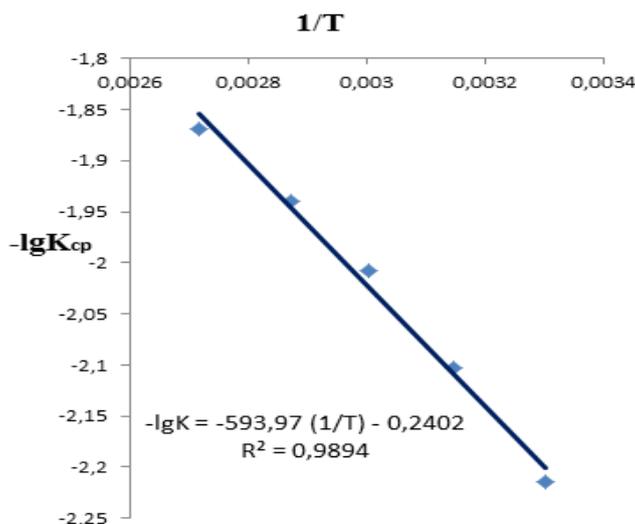


Рисунок 16–Влияние температуры на солянокислотное разложение предварительно термически обработанной боросиликатной руды Ак-Архар (фазовое соотношение 1:1,4; время равновесия 60 мин; температура 30-95°С).

Предэкспоненциальный множитель k_0 и кажущуюся энергию активации (E) определили уравнением Аррениуса, используя графический метод:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (5)$$

или:

$$\lg k = -\lg k_0 - \frac{E}{2.303RT}, \quad (6)$$

где: T – абсолютная температура, K;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль, град.

Константу скорости реакции разложения обожжённой боросиликатной руды определяли из обобщенного топокинетического уравнения Ерофеева – Колмогорова с поправкой Саковича табл. 11.

Таблица 11– Значения константы скорости реакции k_t и k_0 при различных температурах солянокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды

Температура, °K	303	318	333	348	363
$k_t \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	0,61234	0,794283	0,98536	1,15404	1,35092
$k_0 \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	0,584143	0,943637	1,426743	2,009145	2,780432

Таким образом, изменение энтальпии процесса разложения - ΔH можно получить из градиента $\lg K$ от $1/T$ с помощью уравнения Вант-Гоффа (табл. 12):

$$\lg K/(1/T) = -(\Delta H/2.303RT) + C \quad (7)$$

Таблица 12–Термодинамические функции для разложения оксида бора из боросиликатной руды соляной кислотой (образования борной кислоты)

Температура, °K	Разложение оксида бора из боросиликатной руды		
	ΔG Кдж/моль	ΔS Дж/моль К	ΔH Кдж/моль
298	-968,8	88,74	-1094
318	-1033,82	189,24	
333	-1082,58	34,29	
353	-1147,6	-151,84	
368	-1196,36	-278,15	

3.Разложение предварительно обожжённого концентрата боросиликатной руды соляной кислотой. Кинетика процесса

Результаты исследований показали, что извлечение полезных компонентов из состава борной руды и ее концентрата без предварительного обжига составил по B_2O_3 максимально – 46.8 мас%.

На рис.17 и 18 приведены результаты исследования влияния температуры обжига и дозировки кислоты на концентрат боросиликатной руды с последующим солянокислотным разложением.

Из диаграммы 17 видно, что наиболее оптимальным условием термической обработки концентрата боросиликатной руды является температура - 950-980°C, продолжительность процесса – 50-60 мин. и концентрация кислоты – 20 мас%, где степень извлечения оксида бора составляет - 89.2%.

Как видно из рис.18, дозирование соляной кислоты проводилось от 50 до 300% от количества стехиометрического расчета. Результаты опытов показали, что максимальная степень извлечения оксидов наблюдается при 100% от стехиометрии соляной кислоты и составляет: оксид бора – 87.2%; оксид алюминия – 63.20%; оксид кальция – 71.72% и оксид железа – 96.40% соответственно.

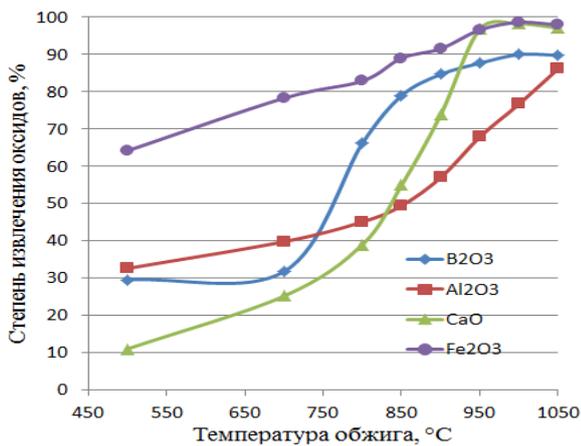


Рисунок 17—Извлечение оксидов при солянокислотном разложении концентрата боросиликатной руды в зависимости от температуры (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин; C_{HCl} 20 мас%; соотношение фаз 1:1).

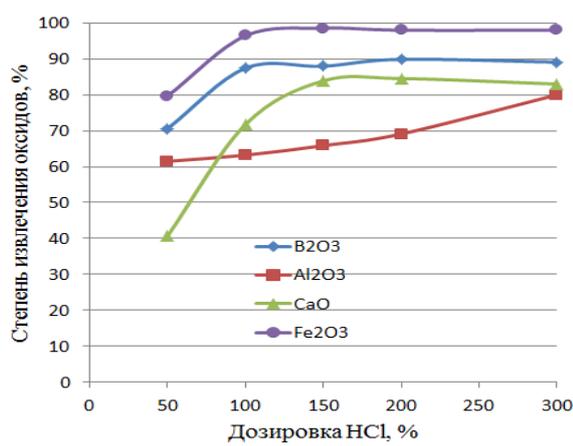


Рисунок 18—Извлечение оксидов при солянокислотном разложении предварительно обожжённого концентрата руды в зависимости от дозирования HCl (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин; C_{HCl} 20 мас%).

Результаты исследования зависимости степени извлечения оксидов железа, алюминия, бора и кальция из обожжённого концентрата боросиликатной руды от температуры, продолжительности процесса, влияния концентрации кислоты и размера частиц приведены на рис.19.

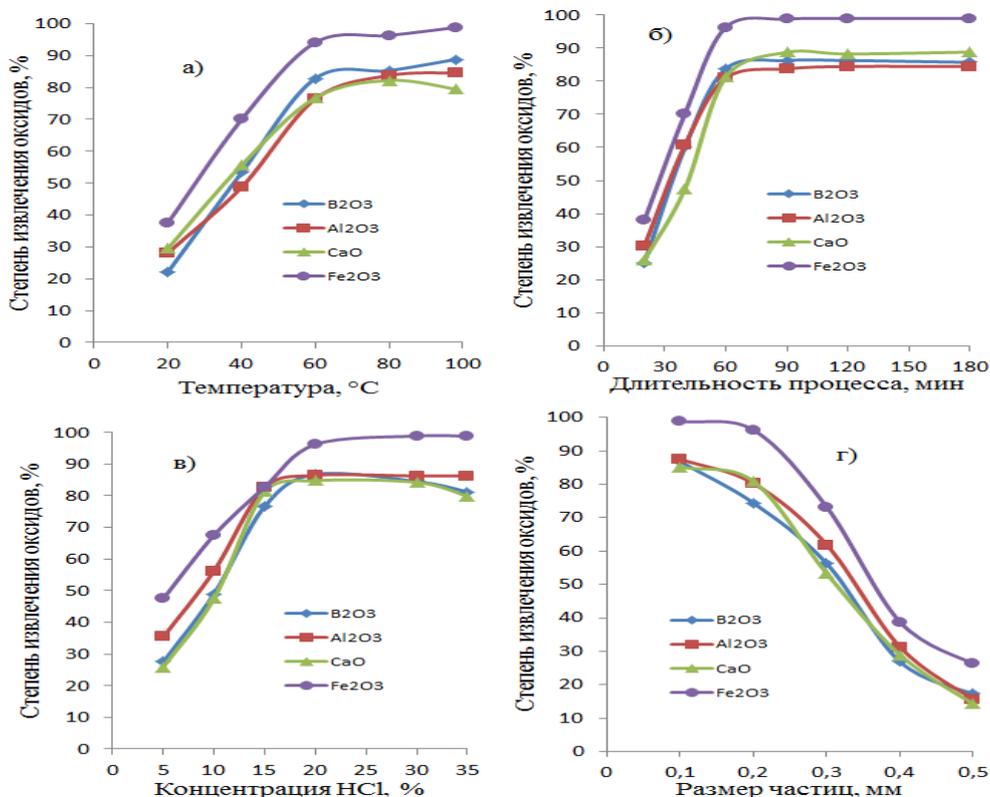


Рисунок 19 – Зависимости степени извлечения оксидов из состава обожжённого концентрата боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации HCl (в) и размера частиц (г) (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин; C_{HCl} 20 мас%; температура 80°C, соотношение фаз 1:1).

Как видно из рис.19а, в интервале температур от 20 до 80°С степень извлечения B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO 20%-ным раствором соляной кислоты выглядит следующим образом: оксида бора – 22.06-85.29%; оксида алюминия – 28.15-83.75%; оксида кальция – 29.74-82.21%; оксида железа – 37.58-96.5%.

Из диаграммы 19 б видно, что с увеличением продолжительности процесса обработки до 60 мин при температуре – 80°С степень извлечения оксидов составляет: бора - 25.17-83.75%; алюминия – 30.24-80.94%; железа – 37.94-96.25%; кальция – 25.89-81.25% соответственно.

Установлено, что в интервале изменении концентрации соляной кислоты от 5 до 20 мас%, наблюдается наибольшее извлечение оксидов: B_2O_3 – 27.50-86.75%; Al_2O_3 – 35.42-86.44%; CaO - 14.25-85.21%; Fe_2O_3 - 47.50-96.20% рис.19в.

Выявлено, что практически максимальное извлечение оксидов происходит при 60 мин и концентрации соляной кислоты 18-20 мас%.

Из диаграммы зависимости степени извлечения оксидов от крупности частиц (рис.19г) видно, что фактор измельчения прямо пропорционально связан реакцией разложения оксидов.

Кинетика процесса. Экспериментальные данные зависимости солянокислотного разложения оксида бора из обожжённого концентрата боросиликатной руды изучены в интервале температур от 20 до 80°С и продолжительности процесса от 15 до 60 мин, результаты которых приведены на рис.20-21и табл.13. В изученном интервале температур степень извлечения оксида бора увеличивается от 24.1 до 87.2%.

Достаточно высокое значение коэффициента корреляции (R^2) доказывает применимость использованных нами кинетических уравнений для описания процесса солянокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды.

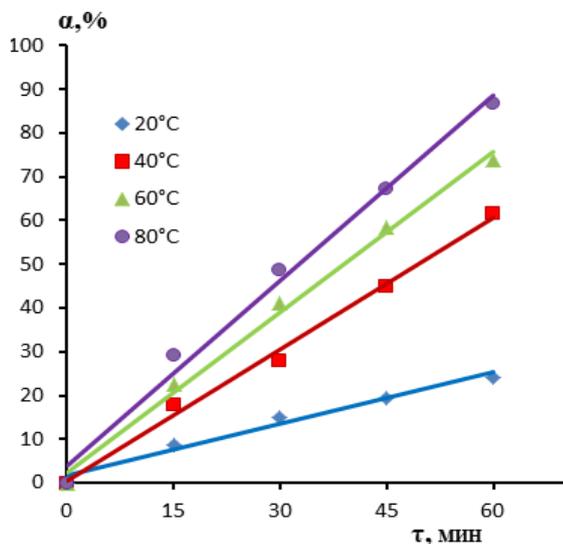


Рисунок 20–Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени (τ) при солянокислотном разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды.

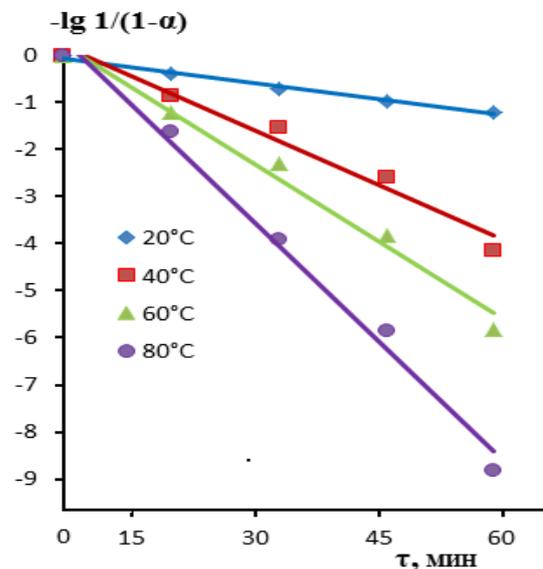


Рисунок 21–Зависимость $lg 1/1-\alpha$ от времени (τ) при солянокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата руды.

На рис. 21 и табл. 14 приведены зависимости $lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую и имеют отрицательный наклон.

Таблица 13– Уравнения зависимости извлечения оксида бора (α), вычисленные по уравнению от времени (τ) и значения R^2 , характеризующие процесс солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	R^2
20	$\alpha = 0,393\tau + 1,67$	0,9782
40	$\alpha = 1,0017\tau + 0,386$	0,9939
60	$\alpha = 1,2239\tau + 2,438$	0,9946
80	$\alpha = 1,4112\tau + 4,066$	0,9908

Таблица 14–Уравнения зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от τ (времени) и величина R^2 солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	R^2
20	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,0198\tau - 0,0624$	0,9873
40	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,067\tau - 0,1833$	0,9731
60	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,0948\tau + 0,2126$	0,984
80	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,1457\tau + 0,3311$	0,9898

Кажущуюся энергию активации (E), предэкспоненциальный множитель K_0 и константа скорости реакции определили расчетным и графическими методами с использованием уравнения Аррениуса. Используя полученные данные были рассчитаны k_t и k_0 (табл. 15).

Таблица 15– Значения k_t и k_0 при различных температурах солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °К	293	313	333	353
$k \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	0,352136	0,894823	1,316653	1,781440
$k_0 \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	0,564354	1,0928579	3,174082	7,84085

На рис. 22 и табл. 16 приведена зависимость логарифма константы скорости при солянокислотном разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды от величины обратного значения абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg k_{cp}$ от $(1/T)$, при этом получается прямая линия.

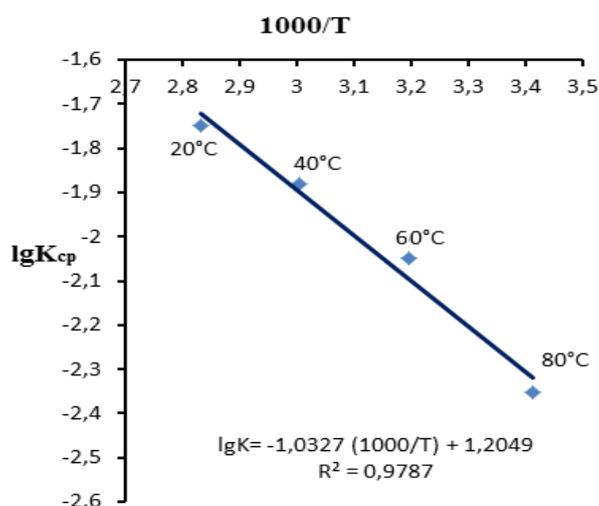


Рисунок 22– Влияние температуры на солянокислотное разложение предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды (фазовое соотношение 1:1, время равновесия 60 мин, температура 20-80°C).

Таблица 16– Зависимость логарифма константы скорости солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды от обратного значения абсолютной температуры.

Степень извлечения, α , %	Температура, °K	k_{cp} , мин ⁻¹	lgk_{cp}	1000/T
86,87	353	0,017814403	-1,749229	2,83286
73,86	333	0,013166526	-1,880530	3,00300
61,58	313	0,008948228	-2,048263	3,19489
24,12	293	0,003521363	-2,4532891	3,41297

Как видно из рис. 22, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описывающийся корреляционным уравнением $lgk = -1.0327 (1000/T) + 1.2049$ коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9787$ по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации при солянокислотном разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды месторождения Ак-Архар, равная 29.44 кДж/моль. Численные значения энергии активации и зависимость скорости при солянокислотном разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды от температуры свидетельствуют о ее протекании в внутридиффузионной области.

4. Разложение предварительно обожжённого концентрата боросиликатной руды серной кислотой. Кинетика процесса.

Ранее нами было выявлено, что борсодержащие минералы, входящие в состав исходной боросиликатной руды и ее концентрата при обычных условиях мало разлагаются растворами серной кислоты.

На рис.23 приведены результаты исследования разложения предварительно обожжённого концентрата боросиликатной руды серной кислотой в зависимости от температуры, продолжительности процесса, концентрации кислоты и крупности частиц.

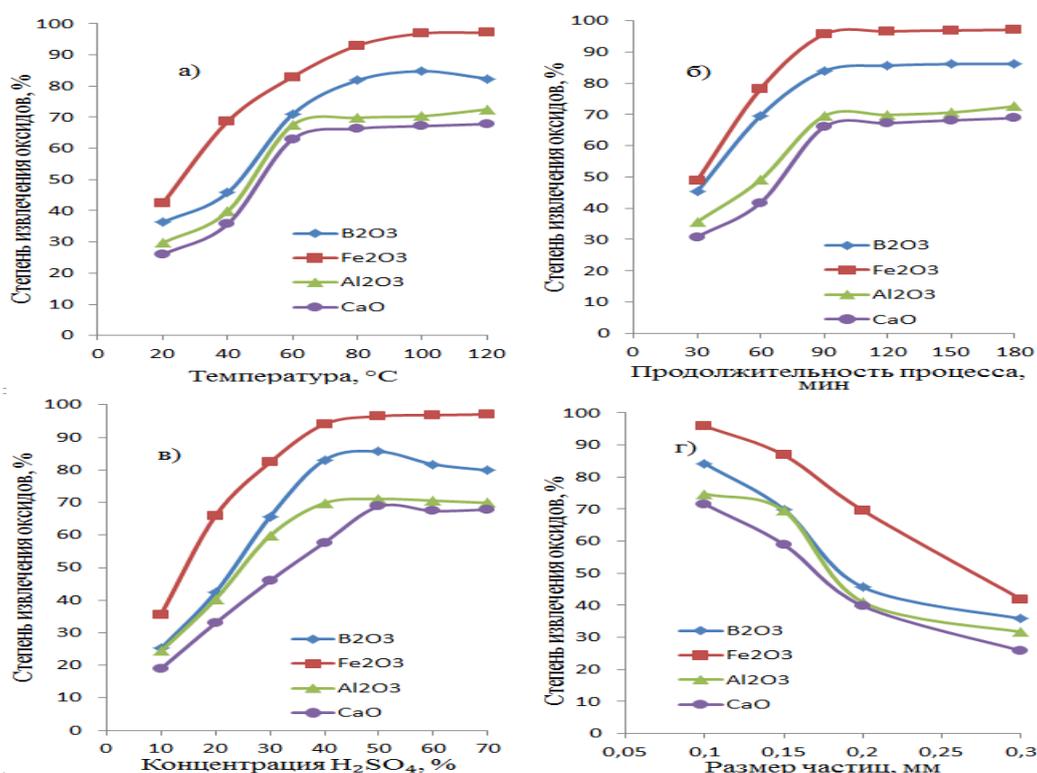


Рисунок 23–Извлечение оксидов из предварительно термически обработанного концентрата руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации H₂SO₄ (в) и размера частиц (г) (фазовое отношение 1:1; время разложения 90 мин; температура 90°C; концентрация H₂SO₄ 45%; размер частиц <0.1 мм).

Как видно из диаграммы 23а, в интервале температур от 20 до 90°С степени извлечения оксидов бора, железа, алюминия и кальция при разложении серной кислотой выглядит следующим образом: B_2O_3 – 36.30-84.2%, Fe_2O_3 – 42.36-96.89%, Al_2O_3 – 28.15-83.15% и CaO – 29.54-82.21% соответственно.

Зависимость степени извлечения оксидов бора, железа, алюминия и кальция из предварительно обожжённого концентрата боросиликатной руды от продолжительности процесса кислотного разложения изучали, варьируя длительности процесса от 30 до 180 мин (рис.23 б). Как видно из диаграммы, увеличение длительности процесса переработки до 90 мин при температуре 90°С привели максимальному извлечению оксидов (в %): B_2O_3 –83.75%, Fe_2O_3 –95.25%, Al_2O_3 –80.94% и CaO –81.25% соответственно.

Из диаграммы (рис.23в) видно, что предварительно обожжённый концентрат боросиликатной руды хорошо разлагается в интервале концентрации от 10 до 45-50 мас% серной кислоты, а степень извлечения оксидов составляют, в %: B_2O_3 – 25.23-83.1%, Fe_2O_3 – 35.56-96.54%, Al_2O_3 – 24.37-69.84% и CaO – 18.84-57.72% соответственно.

Как видно из рис. 23г, в изученном промежутке времени и температуры на процесс разложения оксидов обожжённого концентрата боросиликатной руды немаловажное воздействие проявляет крупность частиц, чем мельче размер зерен, тем реакция разложения постигает лучше.

Кинетика процесса. Экспериментальные данные кинетики извлечения оксида бора из обожжённого концентрата боросиликатной руды при разложении серной кислотой получены в интервале температур 20-90°С, варьируя продолжительности процесса от 15 до 90 мин, результаты исследований приведены на рис.24-25 и табл.17.

В изученном интервале температур степень извлечения оксида бора увеличивается от 36.32 до 83.89%.

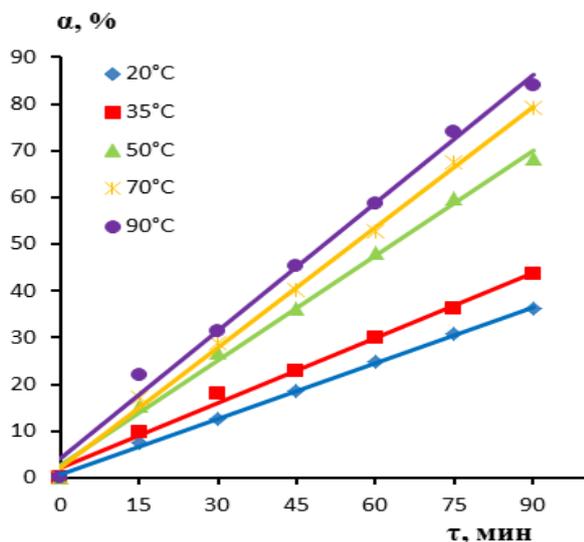


Рисунок 24–Зависимость степени извлечения оксида бора (α) от времени (τ) при сернокислотной обработке предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды.

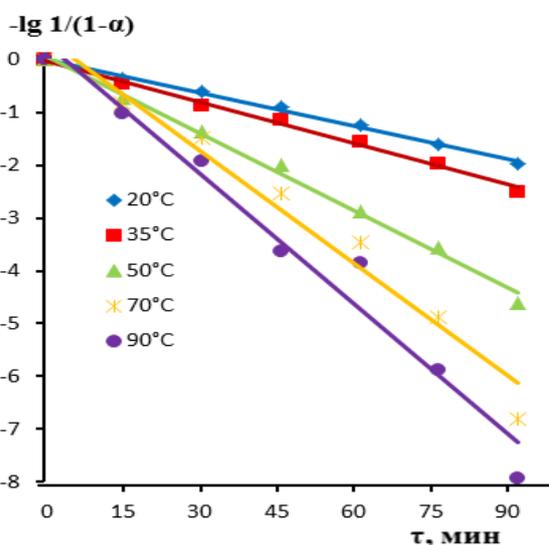


Рисунок 25–Зависимость $lg 1/1-\alpha$ от времени (τ) при сернокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата руды.

Эти кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнениями первого порядка и А.Н. Колмогорова - Б.В. Ерофеева с поправками Г.В. Саковича, которое применимо для описания практически всей кинетической кривой топохимической реакции, а не отдельных ее частей, как некоторые другие уравнения.

Достаточно высокое значение коэффициента корреляции (R^2) аргументирует применимость использованной нами кинетического уравнения для описания процесса сернокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды.

Таблица 17– Уравнения зависимости степени извлечения (α) от τ (времени) и величина R^2 для сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды.

Температура, °С	Уравнение	R^2
20	$\alpha = 0,3995\tau + 0,6671$	0,9985
35	$\alpha = 0,4658\tau + 1,9536$	0,9935
50	$\alpha = 0,7507\tau + 2,6396$	0,9953
70	$\alpha = 0,8616\tau + 2,0086$	0,9974
90	$\alpha = 0,9134\tau + 3,9646$	0,992

На рис. 25 и табл. 18 приведены зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую и имеют отрицательный наклон.

Таблица 18–Уравнения зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от τ (времени) и величина R^2 , характеризующие процесс сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	R^2
20	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,0216\tau + 0,0208$	0,9962
35	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,0266\tau - 0,0094$	0,9946
50	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,05\tau + 0,0877$	0,9941
70	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,0726\tau + 0,4145$	0,9678
90	$\lg 1/(1-\alpha) = -0,0844\tau + 0,3372$	0,9687

Используя полученные экспериментальные данные были рассчитаны k_t и k_0 (табл.19).

Таблица 19– Значения констант скорости реакции k_t и k_0 при различных температурах сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата

Температура, °К	293	318	333	348	363
$k_t \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	0,36296	0,46112	0,92593	1,26512	1,46852
$k_0 \cdot 10^{-7}, c^{-1}$	0,64705	1,606435	2,24001	3,96654	5,84350

Кажущуюся энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель K_0 определили графическим методом с использованием уравнения Аррениуса.

На рис. 26 и табл. 20. приведена зависимость логарифма константы скорости при сернокислотном разложении боросиликатной руды от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg k_{cp}$ от $(1/T)$, при этом получается прямая линия.

Как видно из рис. 26, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описывающийся корреляционным уравнением $\lg k = -0.7767(1000/T) + 0.3727$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9409$ по наклону, которой вычислена величина кажущейся энергии активации при сернокислотном разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды месторождения Ак-Архар, равная 16.68 кДж/моль. Установлено зависимость скорости реакции при сернокислотном разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды от температуры свидетельствующая о ее протекании в диффузионной области.

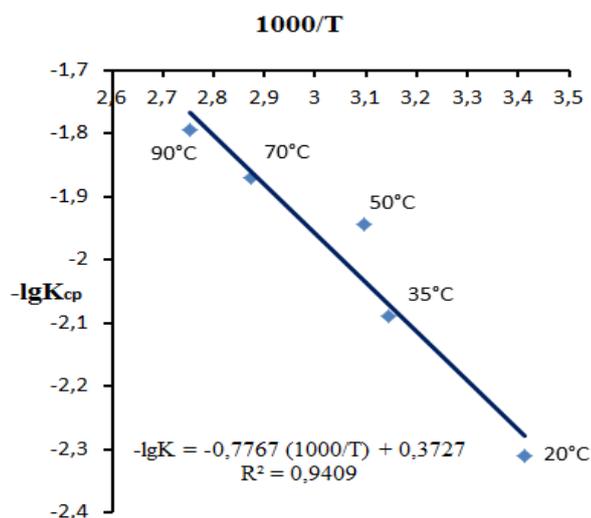


Рисунок 26–Влияние температуры на сернокислотное разложение предварительно термически обработанного концентрата (фазовое соотношение 1:1; время разложения 90 мин; температура 20-90°C).

Таблица 20–Зависимость логарифма константы скорости сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата от обратного значения абсолютной температуры.

Степень извлечения, α %	Температура, °К	k_{cp} , мин ⁻¹	$\lg k_{cp}$	1000/T
36,32	293	0,00488739	-2,3109229	3,412969283
43,58	318	0,006327024	-2,19880055	3,144654088
68,37	333	0,011365984	-1,94439295	3,095975232
79,17	348	0,013508712	-1,86938607	2,873563218
83,89	363	0,016091322	-1,79340827	2,754820937

5. Получение борной кислоты из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и ее концентрата кислотными способами

На основании проведенных исследований разработана и представлена принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и ее концентрата кислотными способами рис.27.

Предлагается до начала кислотного разложения боросиликатной руды обжигать при температуре 950-980°C в течение 60 мин. После термической обработки боросиликатную руду измельчали до размера частиц 0.1-0.3мм и выщелачивали растворами 18-20%-ным соляной, 40-50%-ным серной или 30-40%-ным азотной кислотами.

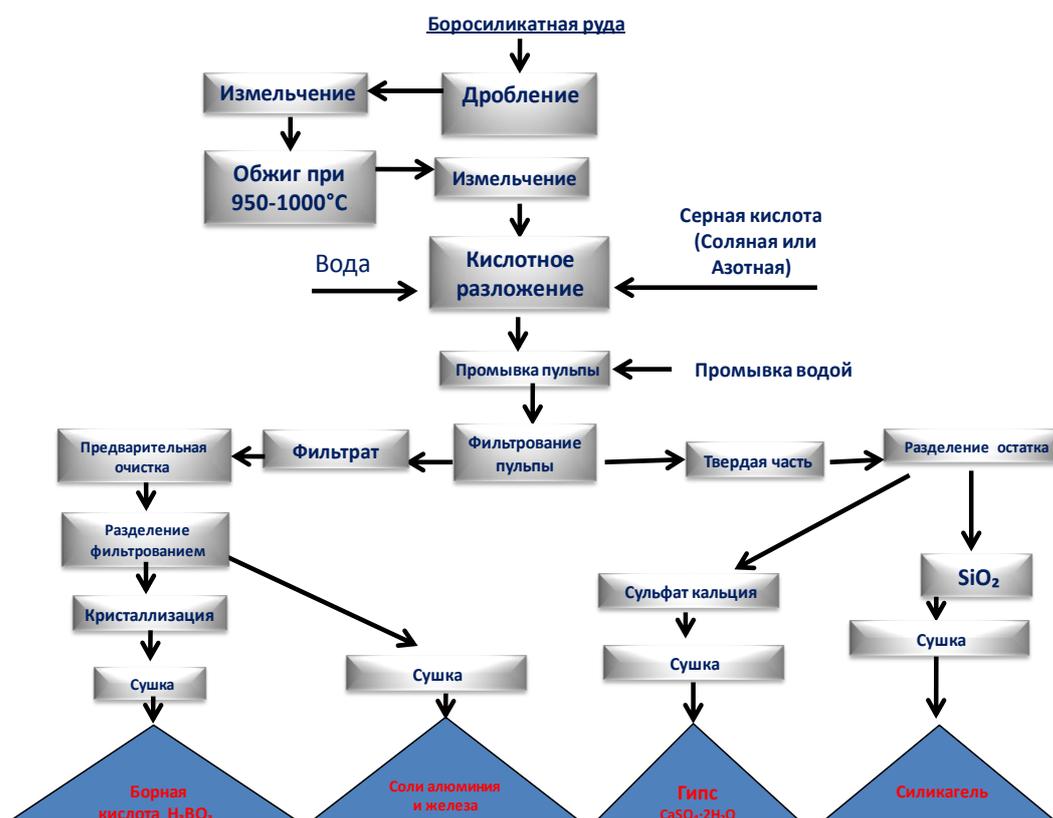


Рисунок 27– Технологическая схема кислотной переработки боросиликатной руды Ак-Архар и её концентрата с получением борной кислоты, хлоридов/сульфатов/нитратов Al и Fe и других продуктов.

Таблица 21– Химический состав борной кислоты, полученной кислотными способами переработки боросиликатной руды и её концентрата

№	Название продукта	Химический состав, %										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	H ₃ BO ₃	HBO ₂	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	Борная кислота	0.01	0.05	-	-	0.02	47.95	48.52	0.34	-	0.02	-

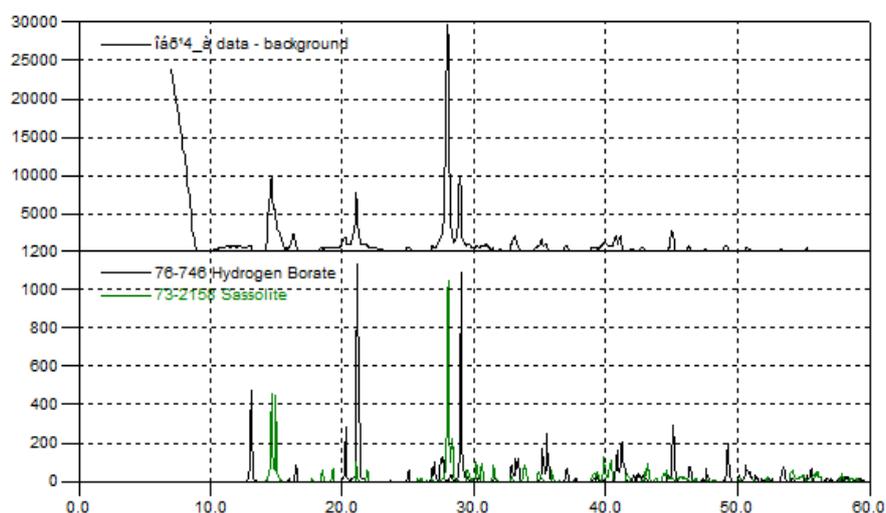


Рисунок 28–Рентгенограмма борной кислоты, полученной из исходной боросиликатной руды и ее концентрата кислотными способами.

После фильтрации отделяли нерастворимый остаток (оксид кремния) от фильтрата. С нерастворимым остатком отделяется основное количество сульфата кальция, которого выделили из нерастворимого остатка промывкой водой, фильтровали и высушили. Химический состав и рентгенограмма, сульфата кальция приведена на рис. 29 и табл. 22.

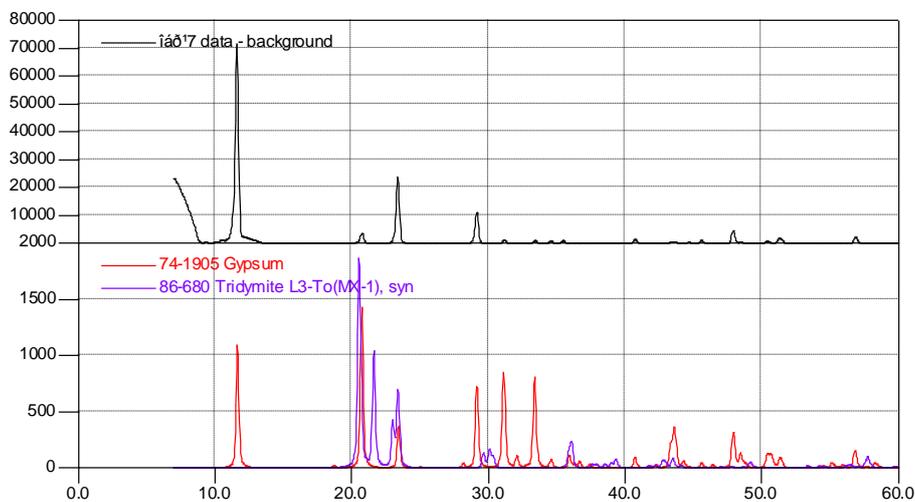


Рисунок 29– Рентгенограмма сульфата кальция, полученная из боросиликатной руды и её концентрата сернокислотным способом.

В остатке остается оксид кремния, его отделяли и высушили, состав, и рентгенограмма которого приведена на таб. 23 и рис. 30.

Таблица 23– Химический состав оксида кремния, полученного в остатке после кислотной переработки боросиликатной руды и её концентрата

№	Название продукта	Химический состав, %										
		Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	ППП
1	Оксид кремния	0.00	0.00	0.00	0.00	99.58	0.38	0.00	0.00	0.01	0.00	0,024

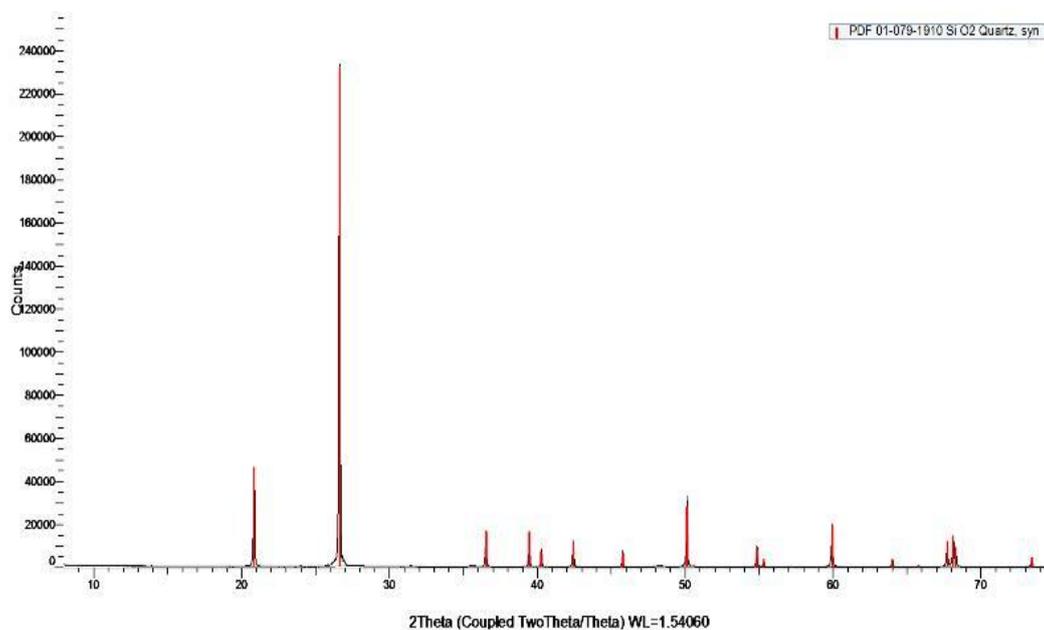


Рисунок 30– Рентгенограмма оксида кремния, полученного из остатка после кислотной переработки боросиликатной руды и её концентрата.

6. Математическое моделирование процесса получения борной кислоты из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и ее концентрата

Для того чтобы оценить влияние различных факторов на отдельные стадии процесса кислотного разложения и их совокупное действие в целом, необходимо выразить эти зависимости с помощью математических моделей, которые позволят рассчитать параметры процесса и найти оптимальные режимы его проведения.

Эффективность разложения оксида бора зависит от ряда внешних параметров: температуры, продолжительности процесса, крупности частиц и т.д. В качестве модели влияния любого параметра разложения выбраны полином вида: избранных точек, наименьших квадратов и средних.

Для определения коэффициентов применены системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) (8, 9, 10, 12). Для каждой пары переменных методом наименьших квадратов, используя функционалы точности (10, 13, 14), найдено множество эмпирических формул, общее количество которых составило 12

$$y = ax + b \quad (8)$$

Устанавливаем зависимость извлечение оксида бора от температуры ($^{\circ}\text{C}$), продолжительности процесса (τ), концентрации кислоты (C) и дозирования кислоты (D). При этом температура изменяется от $20\text{-}90^{\circ}\text{C}$, продолжительность процесса от 15 до 60 мин и дозирования кислоты от 100% до 140% от стехиометрии. Через y_1 , y_2 и y_3 обозначим, соответственно, извлечение оксида бора. В роли x выступают $^{\circ}\text{C}$, τ , C , и D .

А) Для метода избранных точек:

$$\begin{cases} a + b (^{\circ}\text{C}_{\text{нач}}) = \alpha_{\text{нач}} \\ a + b (^{\circ}\text{C}_{\text{конеч}}) = \alpha_{\text{конеч}} \end{cases} \quad (9)$$

Образуется система двух уравнений с двумя неизвестными. Решая её, находят параметры a и b .

$$y_1 = a + b (^{\circ}\text{C}) \quad (10)$$

Вставляя полученные значения, создавали таблицу 24

Таблица 24–Вычисленные значения y_1 , а также процентное отклонение по отдельным точкам ($^{\circ}\text{C}$)

$y_1 \text{ } \epsilon \text{ } \text{B}_2\text{O}_3$	$x(^{\circ}\text{C})$	(y_1) выч.	Процент отклонения
$\sum \alpha_1$	$x(^{\circ}\text{C})_1$	$\sum \alpha'_1$	$\sum y'_1 \cdot 100 / y_1 \text{ } \epsilon \text{ } \text{B}_2\text{O}_3$
$\sum \alpha_2$	$x(^{\circ}\text{C})_2$	$\sum \alpha'_2$	$\sum y'_2 \cdot 100 / y_1 \text{ } \epsilon \text{ } \text{B}_2\text{O}_3$
$\sum \alpha_3$	$x(^{\circ}\text{C})_3$	$\sum \alpha'_3$	$\sum y'_3 \cdot 100 / y_1 \text{ } \epsilon \text{ } \text{B}_2\text{O}_3$
$\sum \alpha_4$	$x(^{\circ}\text{C})_4$	$\sum \alpha'_4$	$\sum y'_4 \cdot 100 / y_1 \text{ } \epsilon \text{ } \text{B}_2\text{O}_3$
$\sum \alpha_5$	$x(^{\circ}\text{C})_5$	$\sum \alpha'_5$	$\sum y'_5 \cdot 100 / y_1 \text{ } \epsilon \text{ } \text{B}_2\text{O}_3$

Б) Для метода средних выполняем следующие условия: данные должны быть расположены в уменьшающемся порядке, по крайней мере, для одной из переменных. При подстановке координат точек в уравнение (8), делим полученные уравнения на две группы, суммируем их и, совместно решая два уравнения, находим значений a и b .

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{l}
 \text{1 Группа} \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 a + \sum b(^{\circ}\text{C}_1) = \sum \alpha_1 \\
 a + \sum b(^{\circ}\text{C}_2) = \sum \alpha_2 \\
 a + \sum b(^{\circ}\text{C}_3) = \sum \alpha_3
 \end{array} \right. \\
 \hline
 3a + \sum b(^{\circ}\text{C}_6) = \sum \alpha_6
 \end{array} \\
 \begin{array}{l}
 \text{2 Группа} \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 a + \sum b(^{\circ}\text{C}_4) = \sum \alpha_4 \\
 a + \sum b(^{\circ}\text{C}_5) = \sum \alpha_5
 \end{array} \right. \\
 \hline
 2a + \sum b(^{\circ}\text{C}_7) = \sum \alpha_7
 \end{array}
 \end{array}$$

Отсюда получим систему

$$\begin{cases}
 3a + \sum b(^{\circ}\text{C}_6) = \sum \alpha_6 \\
 2a + \sum b(^{\circ}\text{C}_7) = \sum \alpha_7
 \end{cases} \quad (11)$$

Решая уравнения, получим значений **a** и **b**.

В) По тем же опытным данным находим неизвестные параметры **a** и **b** из уравнений (12 и 13) по методу наименьших квадратов. Для этого составим вспомогательную таблицу 25.

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \dots\dots\dots (12)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (13)$$

где n-количество точек в опытных данных.

Таблица 25–Вспомогательная и вычисленная значение y_1 и процентное отклонение по каждой отдельной точке ($^{\circ}\text{C}$) по формуле (14)

$Y_1 \text{ } \epsilon \text{ } B_2 O_3$	$x(^{\circ}\text{C})$	x^2	$x \cdot y_1$	(y_1) выч.	Процентное отклонение
$\sum \alpha_1$	$x(^{\circ}\text{C})_1$	$(x(^{\circ}\text{C})_1)^2$	$\sum \alpha_1 \cdot x(^{\circ}\text{C})_1$	$\sum \alpha'_1$	$\sum y'_1 \cdot 100 / Y_1 \text{ } \epsilon \text{ } B_2 O_3$
$\sum \alpha_2$	$x(^{\circ}\text{C})_2$	$(x(^{\circ}\text{C})_2)^2$	$\sum \alpha_2 \cdot x(^{\circ}\text{C})_2$	$\sum \alpha'_2$	$\sum y'_2 \cdot 100 / Y_1 \text{ } \epsilon \text{ } B_2 O_3$
$\sum \alpha_3$	$x(^{\circ}\text{C})_3$	$(x(^{\circ}\text{C})_3)^2$	$\sum \alpha_3 \cdot x(^{\circ}\text{C})_3$	$\sum \alpha'_3$	$\sum y'_3 \cdot 100 / Y_1 \text{ } \epsilon \text{ } B_2 O_3$
$\sum \alpha_4$	$x(^{\circ}\text{C})_4$	$(x(^{\circ}\text{C})_4)^2$	$\sum \alpha_4 \cdot x(^{\circ}\text{C})_4$	$\sum \alpha'_4$	$\sum y'_4 \cdot 100 / Y_1 \text{ } \epsilon \text{ } B_2 O_3$
$\sum \alpha_5$	$x(^{\circ}\text{C})_5$	$(x(^{\circ}\text{C})_5)^2$	$\sum \alpha_5 \cdot x(^{\circ}\text{C})_5$	$\sum \alpha'_5$	$\sum y'_5 \cdot 100 / Y_1 \text{ } \epsilon \text{ } B_2 O_3$
Σ	$Y_1 \text{ } \epsilon \text{ } B_2 O_3$	$x(^{\circ}\text{C})_i$	$\sum \alpha_1 \cdot x(^{\circ}\text{C})_1$	$\sum \alpha_i \cdot x(^{\circ}\text{C})_i$	

Следует отметить, что процентные отклонение (ПО) для каждой пары точек (x_i, y_i) находились из следующего выражения:

$$(y_{\text{выч}} - y_{\text{дэ}}) \cdot \frac{100\%}{y_{\text{дэ}}} \quad (14)$$

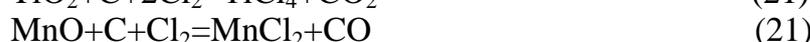
Разработанная математическая модель легла в основу прогнозирования извлечения оксида бора, позволяющего на стадии проектирования выявить оптимальные условия и направить процесс получения борной кислоты в сторону увеличения выхода и оптимизации качества.

7. Хлорирование предварительно обожжённой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар. Кинетика процесса

Нами установлено, что при термической обработке минералы боросиликатной руды существенно активизируются.

Выявлено, что в процессе термической обработки до 800°C в составе минералов боросиликатной руды не происходит значительных изменений, с увеличением температуры от 800°C до 950°C они постепенно превращаются в легковскрываемую форму.

При хлорировании боросиликатной руды протекают следующие реакции:



На рисунке 31 приведены результаты зависимости степени извлечения оксидов железа, бора, алюминия и кальция от температуры, продолжительности процесса и содержания восстановителя, при хлорировании предварительно обожжённой боросиликатной руды.

На оксидов, взаимодействующих с хлором были рассчитаны термодинамические функции, результаты которых приведены в табл.26.

Таблица 26– Термодинамические функции хлорирования предварительно термически обработанной боросиликатной руды Ак-Архар

Реакции	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{923}^0 , кДж/моль
(14)	133.7	431.5	5.1	-264.5
(15)	-64.3	72.1	-85.8	-130.9
(16)	-308.4	79.7	-332.1	-381.9
(17)	-271.3	39.1	-283,0	-307.4
(18)	32.4	226.8	-35.2	-177,0
(19)	-489.8	-146.9	-446.0	-354.3
(20)	-153.8	31.3	-163.2	-182.7
(21)	-253.6	-36.3	-242.8	-220.1
(22)	-206.1	25.3	-213.6	-229.4
(23)	-621.5	37.9	-632.8	-656.5
(24)	-518.5	38,0	-529.8	-553.5
(25)	63.3	44.1	50.1	22.5

Как видно из рис.31, оптимальными условиями для хлорирования обожжённой боросиликатной руды являются: температура процесса - 700°C, длительность процесса – 120 мин, содержание восстановителя в шихте 30%.

Установлено, что при температуре 900-950°C оксид алюминия содержащиеся в минерале аксинита взаимодействуя с оксидом кремния образует – муллит. Известно, что муллит плохо растворим в кислотах, и мало поддаётся хлорированию, поэтому в диаграмме степень извлечения оксида алюминия низкая.

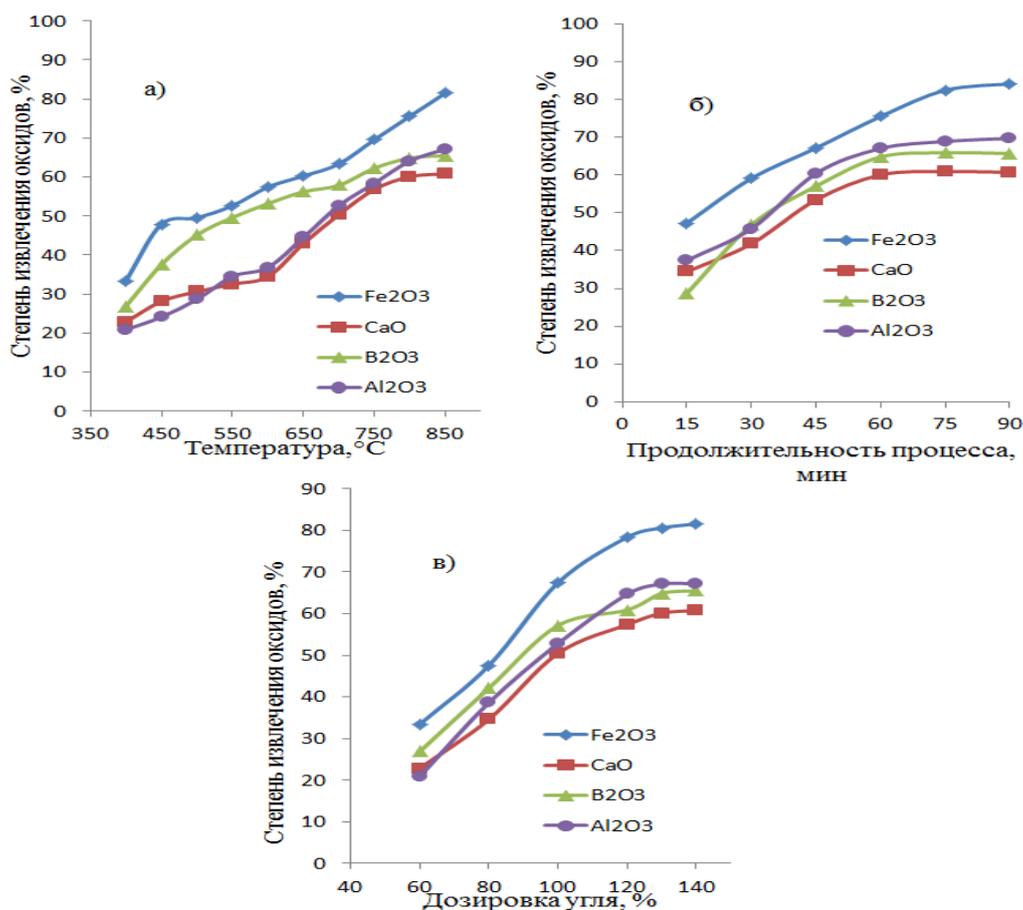


Рисунок 31—Зависимость извлечения оксидов от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя в шихте (в) для процесса хлорирования боросиликатного сырья (соотношение фаз 1:1.3; время хлорирования 60 мин; температура процесса 800°С).

Кинетика процесса. Зависимость степени разложения оксида бора (α) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (τ) при хлорировании предварительно обожжённого боросиликатной руды исследована в интервале температур от 400 до 800°С в длительности процесса от 15 до 60 минут. Также изучена зависимость логарифма константы скорости ($\lg k_{cp}$) реакции от обратного значения абсолютной температуры ($1/T$), представляющая собой прямую линию, далее графическим методом по тангенсу угла наклона этой прямой линии были найдены энергия активации (E_a) процесса хлорного разложения оксида бора.

Исходя из расчетным данным экспериментальные точки в интервале 400-800°С (673 – 1073 °К) описываемый корреляционным уравнением $\lg k = -0.5285(1000/T) - 1.4125$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9845$ представляет собой прямую линию, где точки удовлетворительно укладываются на прямую линию отвечающую уравнению Аррениуса, по наклону которой рассчитана величина кажущейся энергии активации хлорного разложения обожжённой боросиликатной руды, равная 15.22 кДж/моль.

Следовательно, в указанном температурном интервале при данных условиях опыта реакция хлорирования обожжённого борного сырья лежит в диффузионной области. Диффузионные процессы не осложняют процесс хлорирования, и лимитирующей стадией является сам акт химической реакции, т.е. скорость обмена кислорода на хлор при помощи восстановителя.

8. Избирательное хлорирование сиаллита Зидды. Кинетика процесса

Результаты исследований показали, что на первой стадии (без восстановителя) хлорируются только железосодержащие минералы (рис. 32), а алюмосодержащий – каолинит хлорируется не значительно, поэтому первую стадию можно назвать обезжелезиванием сырья.

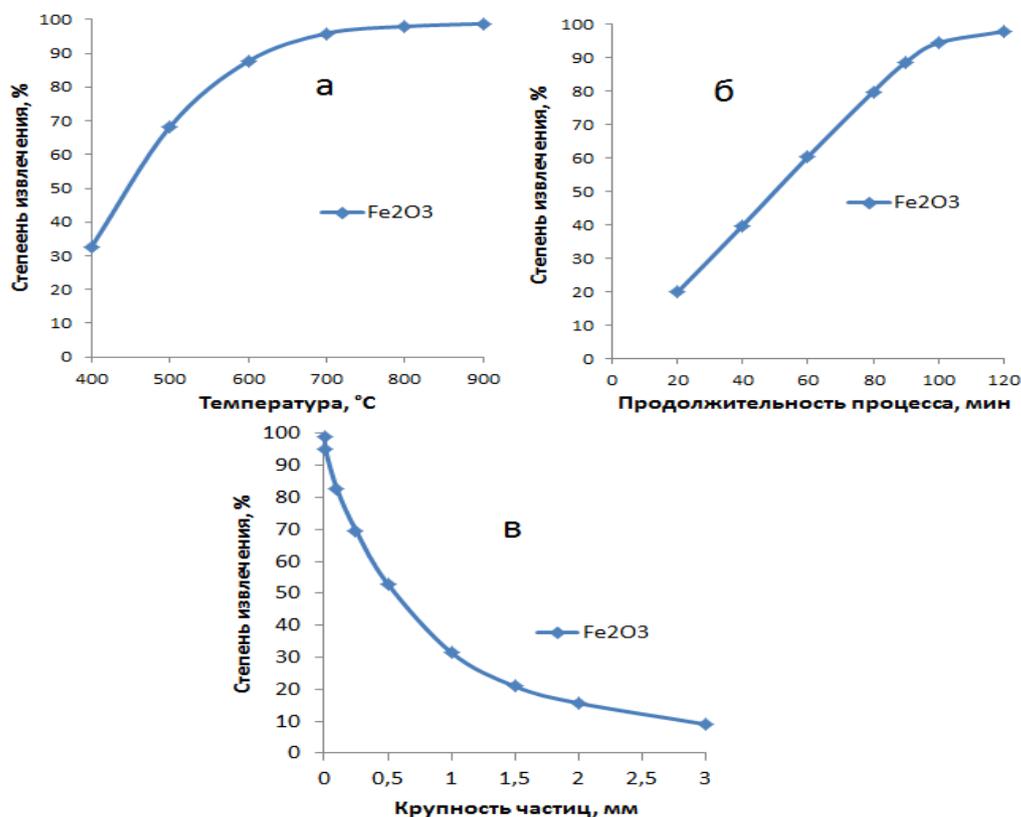


Рисунок 32–Изменение степени извлечения оксидов железа (1 стадия хлорирования) от температуры (а), продолжительности процесса (б) и размера частиц сиаллита (в) (фазовое отношение 1:1; время равновесия 120 мин).

Варьирование параметрами процесса позволило определить условия максимального хлорирования оксидов, при которых, вначале, возгоняются практически только железосодержащие материалы.

Следует, отметить, что 98.7% железа находящийся в составе сиаллита хлорируется избирательно, при этом получается чистый хлорид железа

Далее с целью хлорирования оксида алюминия, проводилась вторая стадия хлорирования в присутствии восстановителя – угля. Обезжелезненная руда смешивалась с углем в соотношении (1:1). Исследовали степень хлорируемой оксида алюминия в зависимости от температуры и продолжительности процесса. Температуру хлорирования сиаллитов изменяли в интервале от 400 до 800°C при продолжительность процесса 120 мин (рис.33).

Как видно из рис.33а, с увеличением температуры увеличивается степень извлечения оксида алюминия из состава шихты и при 800°C достигает 97.8%. С увеличением продолжительности процесса от 20 до 120 мин при 800°C степень хлорирования оксида алюминия увеличивается от 11.79 – 97.6% (рис.33б).

Исследовано кинетика избирательного хлорирования сиаллита, сначала обезжелезивания, а потом хлорирования оксида алюминия. Для начало исследования кинетики избирательного хлорирования сиаллитов, подставляя экспериментальные данные, были по-

строены линейные анаморфозы кинетических уравнений. В некоторых случаях подставляя экспериментальные данные, получали прямые с изломом. Как правило, применения такого уравнения не даёт правильного результата. После определения уравнения, в котором построенная линия получается без излома, начали, изучат кинетику соответствующих реакций.

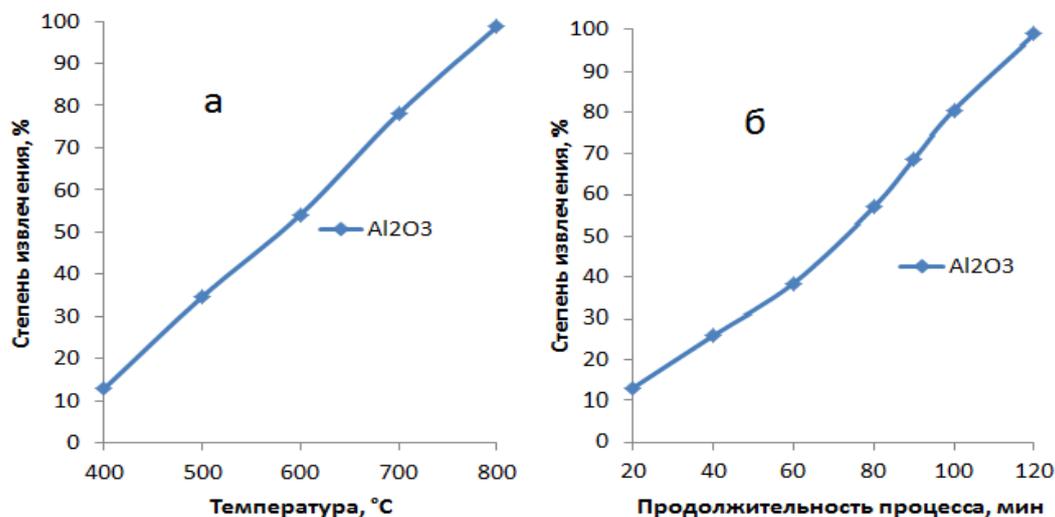


Рисунок 33– Извлечение оксида алюминия (2 стадия) от: температуры (а), продолжительности процесса (б) из обезжелезненной алюмосиликатной руды – сиаллита (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин).

Кинетика обезжелезивания сиаллита. В изученном интервале температур степень хлорирования оксида железа увеличивается от 35.2 до 96.47%. Кинетические кривые процесса обезжелезования сиаллита при изученных температурах от 400 до 600°C имеют прямолинейный характер и на графике зависимости $\lg 1/1-\alpha$ от времени (τ) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $K/2.303$. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg k_{cp}$ от $(1/T)$, который описывается корреляционным уравнением $\lg k = -1.3985(1000/T) - 0.2687$ со степенью корреляции $R^2=0.9954$ и имеет прямолинейный характер отвечающая уравнению Аррениуса по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 39.44 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости обезжелезивания сиаллита от температуры свидетельствуют о ее протекании в диффузионной области близко кинетической. Проведенные исследования раскрывают механизм процесса обезжелезования.

Кинетика хлорирования обезжелезненного сиаллита. Подбор кинетического уравнения для хлорирования оксида алюминия определяли аналогично как другие выше описанные процессы. Результаты зависимости хлорирования оксида алюминия от времени исследована в интервале температур 500 - 800°C в присутствии угля в шихте. Скорость подачи хлора в опытах составила 30 мл/мин, где с повышением температуры пропорционально увеличивается степень хлорирования оксида алюминия. Зависимость степени хлорирования оксида алюминия от температуры имеет прямолинейный характер. При построении графика зависимости $\lg 1/1-\alpha$ от времени полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $K/2.303$, что свидетельствует о правильном подборе уравнения, доказывающего исследуемый процесс.

Кажущаяся энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель k_0 и константа скорости реакции k_t и других параметров определяли с использованием уравнения Аррениуса. Для определения энергии активации строили график зависимо-

сти $\lg k_{cp}$ от $(1/T)$, описывающийся корреляционным уравнением $\lg k = -2.762(1000/T) + 0.765$ со степенью корреляции $R^2 = 0.9999$ имеющий прямолинейный характер, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 69.79 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

9. Получение обогащённого каолина, глинозема, солей железа и алюминия из сиаллитов Зидды хлорным способом

Забегаая вперед, укажем, что выполненные экспериментальные исследования показали хорошее соответствие и подтвердили теоретические выводы, сделанные на основании химических анализов о возможности избирательного разделения оксидов алюминия и железа, основанной на различной активности их оксидов к воздействию газообразного хлора.

На основе проведенных исследований разработана комплексная технологическая схема избирательной обработки сиаллитов месторождения Зидды хлорным способом. Сущность этого способа заключается в получении хлоридов железа и алюминия по отдельности на каждой стадии обработки рис. 34.

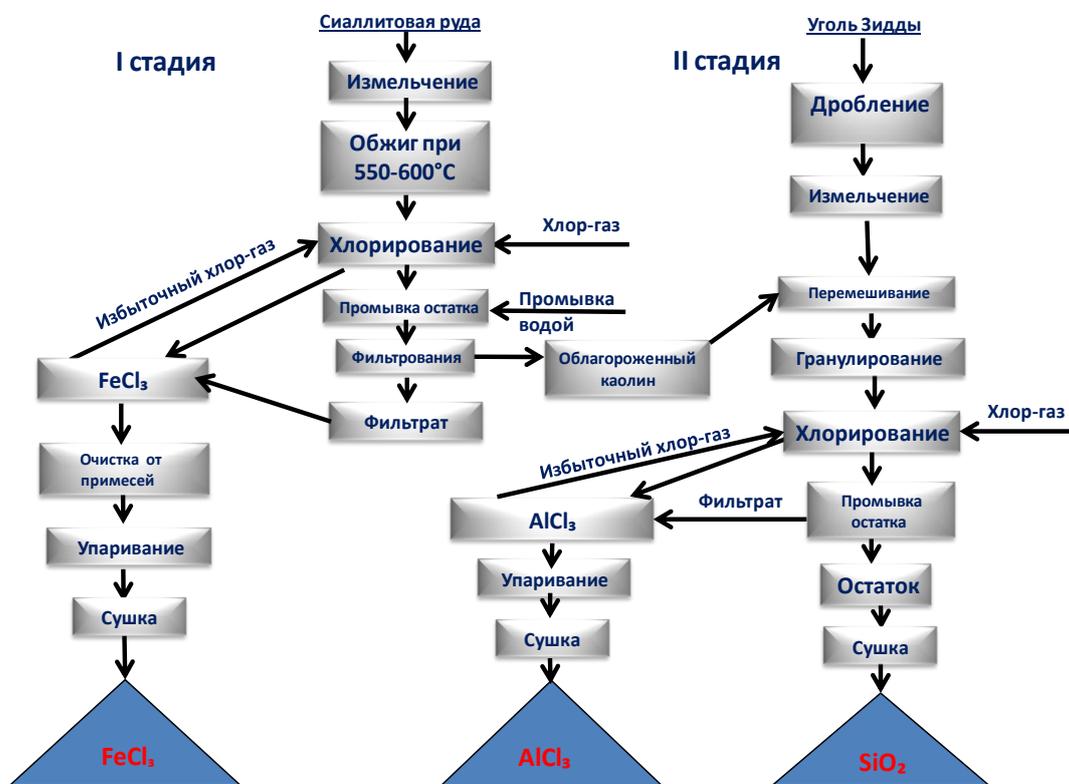


Рисунок 34– Принципиальная технологическая схема избирательного хлорирования сиаллитов.

Предлагаются две стадии хлорирования: в первой стадии – без восстановителя, а во второй - с восстановителем. Следует особо отметить, что разработанная комплексная технология хлорной обработки сиаллитов Зидды стали основой получения нижеследующих основных продуктов:

Получения хлорида железа путем хлорирования сиаллита. Следует отметить, что сиаллит, несмотря на полиминеральность и как породу, имеющую низкое качество обладает ряд других положительных факторов, таких как содержание более 30% оксида алюминия. Исследования показали, что железа, находящаяся в составе сиаллита не связана с алюмосиликатными комплексами составляющих основных минералов руды. Поэтому в первой стадии, без восстановителя, хлорируя сиаллит – получили хлорид железа, степень

извлечения которого составила 98.7%. Выделив его в очищенном виде, изучили состав и проводили рентгенофазовый анализ. Результаты, которых приведены на табл.27 и рис.35.

Таблица 27– Химический состав хлорида железа, полученного хлорированием сиаллита

№	Название продукта	Химический состав, %										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeCl ₂ •4H ₂ O	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	Хлорид железа	-	-	0.17	0.01	99.42	-	-	-	-	-	-

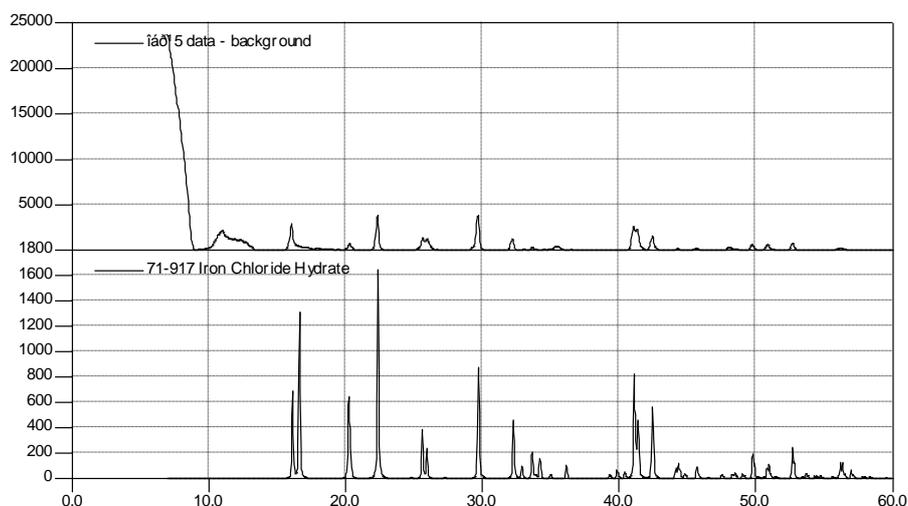


Рисунок 35–Рентгенограмма хлорида железа, полученного хлорированием сиаллита.

Получение обогащённого каолина. После обезжелезивания сиаллита в твердом остатке получили белую тонкодисперсную порошкообразную массу. Определили ее химический состав и структуру, применяя рентгенофазовый анализ, результаты, которых приведены на рис.36 и табл.28.

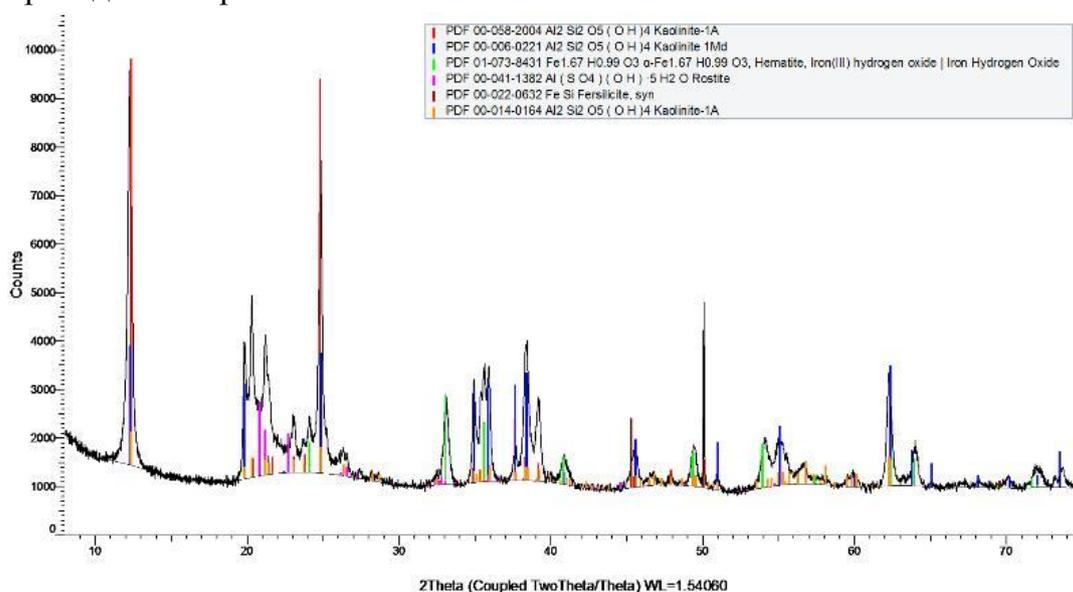


Рисунок 36–Рентгенограмма обогащённого каолинита, полученного после обезжелезивания сиаллита.

Таблица 28–Химический состав обогащённого каолинита, полученного хлорированием сиаллита

№	Название продукта	Химический состав, в. мас. %											
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП
1	Каолинит	0.13	0.25	42.58	54.61	-	-	0.15	0.34	0.77	0.02	0.48	0.172

Получение хлорида алюминия. Для хлорирования оксида алюминия, предварительно готовили шихту, состоящую из обезжелезненного твердого остатка каолинита от первой стадии и угля, готовили шихту, гранулировали и хлорировали при оптимальном условии, где извлечение оксида алюминия составляет 98.74%. Полученного хлорида алюминия собирали, концентрировали, упаривали до влажных солей и высушили, затем провели химический и рентгенофазовый анализ. Результаты анализов приведены на рис.37 и табл.29.

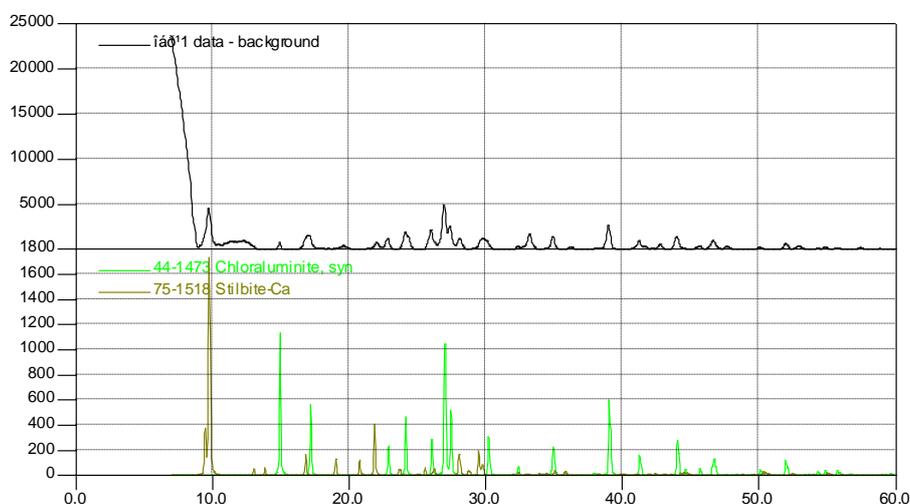


Рисунок 37–Рентгенограмма хлорида алюминия, полученного хлорированием сиаллита.

Таблица 29–Химический состав хлорида алюминия, полученного хлорированием сиаллита

	Название продукта	Химический состав, %										
		Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₅ Cl ₃ OH ₁₂ •7H ₂ O	AlCl ₃ •6H ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	Хлорид алюминия	-	-	-	1.28	1.07	95.71	-	1.84	-	-	-

Получение сульфата алюминия из обогащённого каолинита. Процесс получения сульфата алюминия осуществили следующим образом: в герметически закрытую химическую посуде одновременно загружали обогащенный каолинит, воду и серную кислоту четко соблюдая стехиометрическое соотношение компонентов реакции, поддерживая температуру на уровне 110-120°C вели перемешивание реакционную массу в течение 20-30 минут, до минимизации свободной серной кислоты в реакционной массе.

Полученные кристаллы собирали для определения химического состава и провели рентгенофазовый анализ, результаты, которых приведены на рис.38 и табл.30.

Таблица 30–Химический состав сульфата алюминия, полученного из обогащённого каолинита моногидратом серной кислоты

№	Название продукта	Химический состав, %										
		Al ₂ (SO ₄) ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al(H ₂ O) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₅	Al ₄ (SO ₄) (OH) ₁₀ (H ₂ O)	Al ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₅ ·9H ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	Сульфат алюминия	30.512	-	-	-	26.268	9.123	33.897	1.84	-	-	-

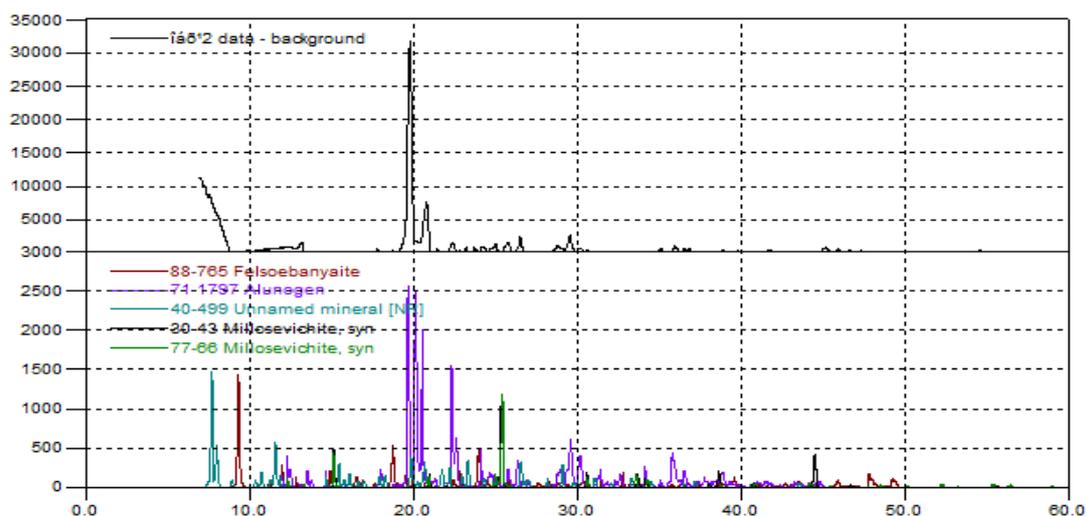


Рисунок 38–Рентгенограмма кристаллов, полученного из обогащённого каолинита и моногидратом серной кислоты.

Получение оксида алюминия из обезжелезнённого сиаллита. После хлорирования обогащённого каолинита в присутствии восстановителя в основном хлорируется оксид алюминия и частично оксид кремния. Хлоридов из реактора собирали промыванием теплой подкисленной дистиллированной водой. После осаждения оксида кремния в виде геля кремниевой кислоты раствор отфильтровали, отделяя его от фильтрата, а из раствора, содержащего хлорида алюминия и незначительное количество хлорида железа с изменением pH раствора осаждали гидроксид железа Fe(OH)₃ в виде красного шлама и отделяли фильтрованием. Из раствора, содержащего в основном NaAl(OH)₄, после карбонизации, сушки и кальцинации получили оксид алюминия - Al₂O₃. Определили химический состав и проводили рентгенофазовый анализ оксида алюминия, результаты приведены на рис. 39 и табл. 31.

Таблица 31–Химический состав оксида алюминия, полученного хлорированием сиаллита

№	Название продукта	Химический состав, %										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₅
1	Оксид алюминия (глинозем)	0.26	0.13	99.514	0.05	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00

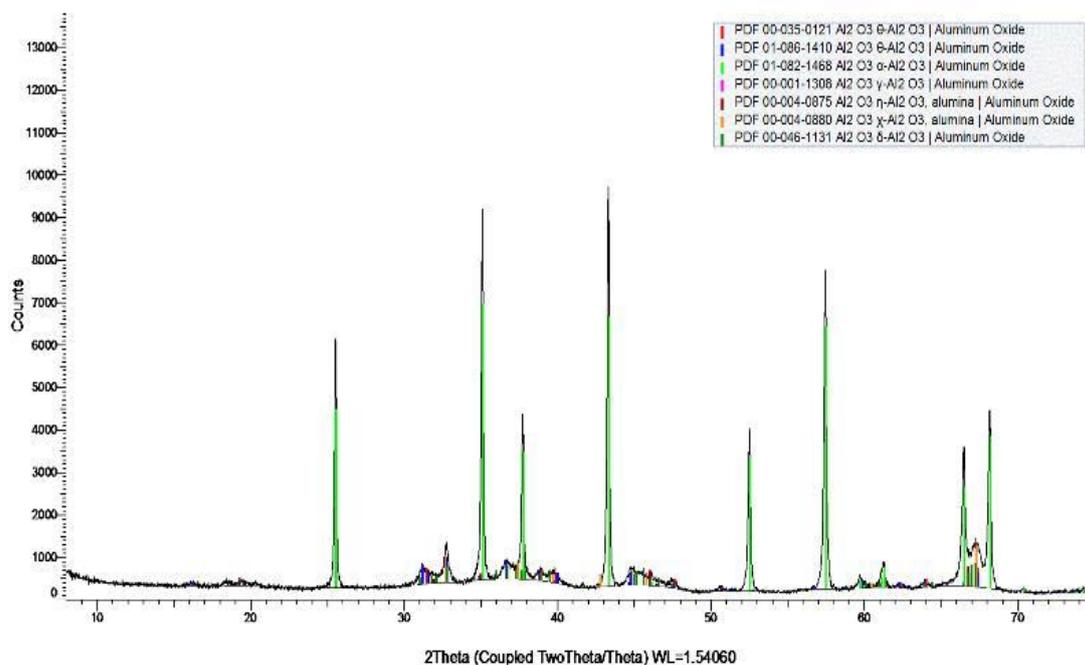


Рисунок 39—Рентгенограмма Al_2O_3 , полученного хлорированием обогащённого каолинита.

Установлено, что полученный оксид алюминия состоит из смеси γ и α - Al_2O_3 (глинозёма), которые могут быть использованы как сырьё для получения металлического алюминия.

Оксид кремния, оставшийся после разложения обезжелезнённого каолинита, можно использовать в качестве сырья для получения жидкого стекла и других строительных материалов. Химический состав и рентгенограмма оксида кремния приведена на рис. 40 и табл. 32.

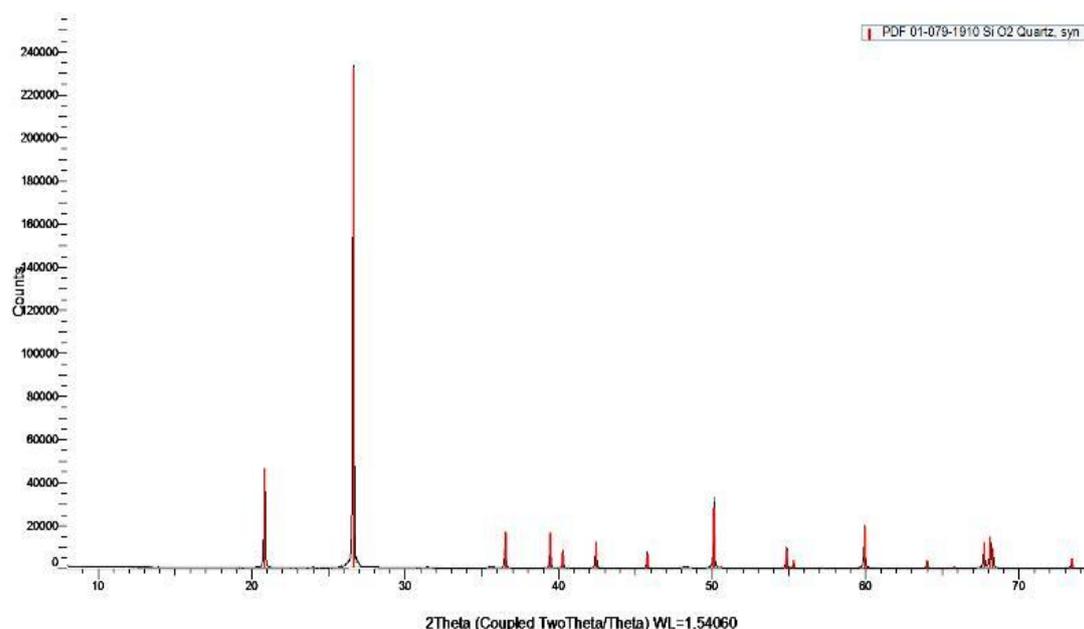


Рисунок 40—Рентгенограмма остатка (оксида кремния) после хлорирования обогащённого каолинита.

Таблица 32– Химический состав оксида кремния, полученного хлорированием обогащённого каолинита

№	Название продукта	Химический состав, %										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₅
1	Оксид кремния (кварц)	0.00	0.00	0.384	99.587	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00

Полученные хлориды железа на первой стадии хлорирования и хлорид алюминия – на второй стадии представляют большой практический интерес. Установлено, что по своему коагулирующему действию полученные продукты не уступает сернокислому алюминию, широко применяемому в практике водоочистки.

10. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды и Чашма-Санг. Кинетика процессов

Результаты хлорирования аргиллитов Зидды приведены на рис.41.

Установлено, что существенное влияние температуры на степень извлечение оксидов алюминия и железа наблюдается в интервале 500-800°С хлорирования. В этом промежутке температуры степень извлечения оксидов алюминия и железа повышаются от 13.9-59.8% и 25.8-94.9% соответственно.

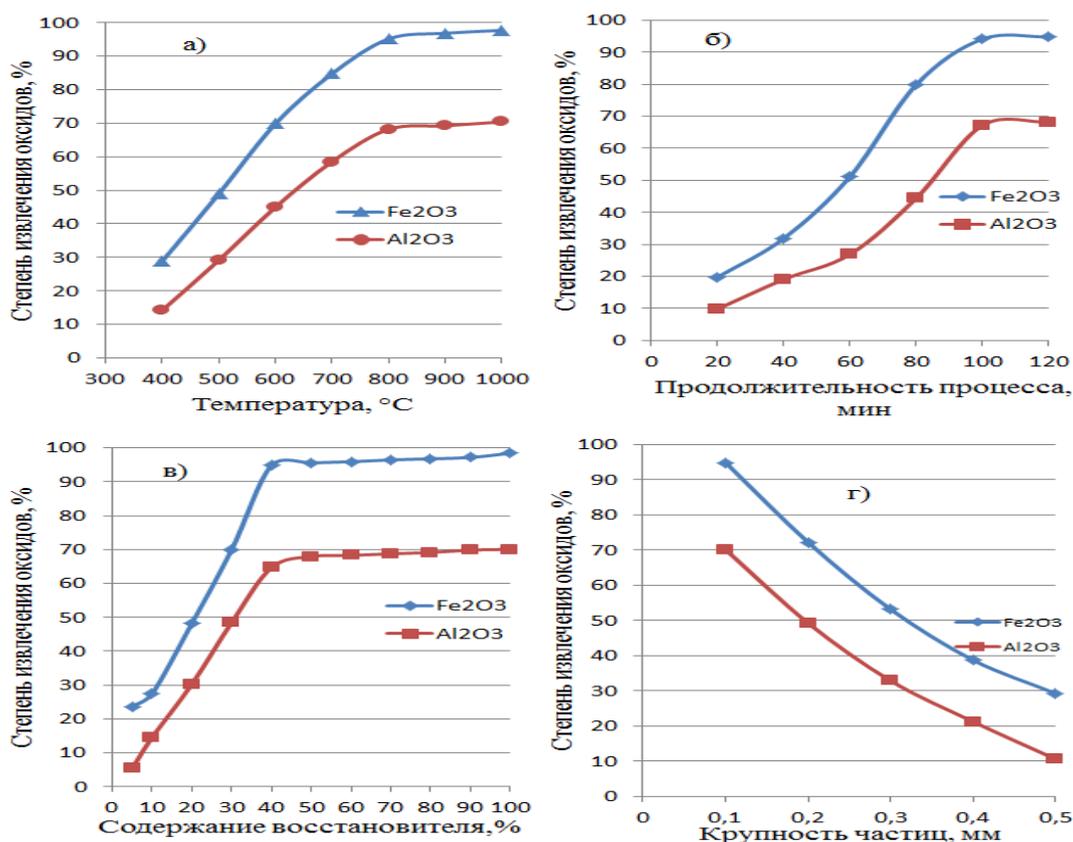


Рисунок 41–Извлечение оксидов в зависимости от: температуры (а), продолжительности хлорирования (б), дозировки восстановителя (в) и размера частиц аргиллита Зидды (г) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; время хлорирования 800°С; соотношение уголь: аргиллит = 0.4:1).

Как показали итоги исследований, максимальное хлорирование оксидов замечается при подаче хлора в 14-15 мл/мин для навески шихты весом 5 гр. В настоящем условии степень извлечения оксидов доходит Al_2O_3 – 72.6% и Fe_2O_3 – 96.5% соответственно. После сбора из реактора солей получается смесь хлоридов алюминия и железа в весовом соотношении 15.2: 4.825, которые могут быть использованы как алюможелезный коагулянт для очистки воды.

Кинетика процесса. Кинетику хлорирования оксида алюминия из аргиллитов Зидды изучали в температуре 400-800°C в течении 20-120 минут. Построенные графики зависимости степени хлорирования оксида алюминия из аргиллита и на графике зависимости $\lg 1/1-\alpha$ от времени при изученных температурах, полученные прямые имеют отрицательный наклон. Кажущаяся энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель k_0 и другие параметры кинетики определяли с использованием уравнения Аррениуса. Выявлено, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса, описываемую корреляционным уравнением $\lg k = -1.4245(1000/T) - 0.613$ со степенью корреляции $R^2 = 0.9804$ по наклону которой, вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 19.43 кДж/моль, свидетельствующая о протекании процесса в диффузионной области.

Методика хлорирования аргиллитов Чашма-Санг аналогична методике хлорирования аргиллитов месторождения Зидды.

Результаты хлорирования аргиллитов Чашма-Санг приведены на рис.42.

Выявлено, что существенное влияние температуры на хлорирования оксидов наблюдается в интервале температур 500-700°C. Максимальная степень извлечения оксидов достигается при дозировании угля в шихте 40% и составляет оксид алюминия – 74.6% и оксид железа – 94.7%.

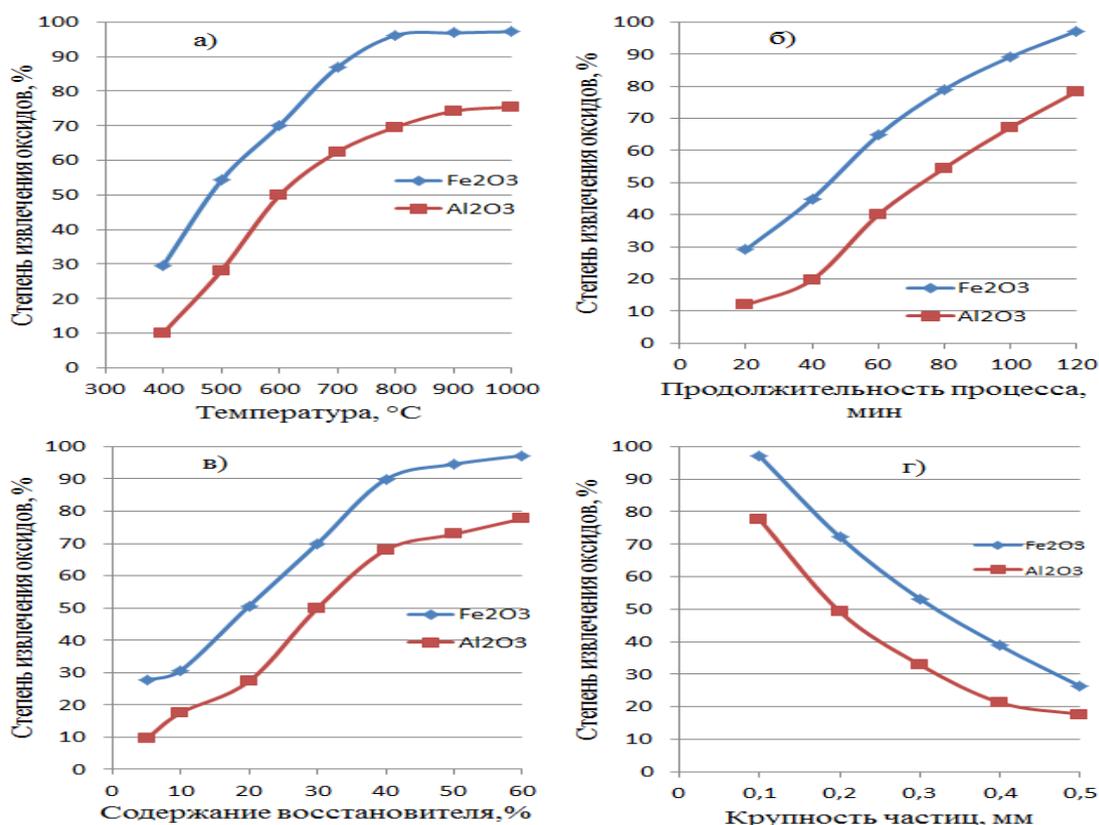


Рисунок 42–Хлорирование оксидов алюминия и железа из аргиллита месторождения Чашма-Санг в зависимости от: температуры (а), продолжительности хлорирования (б), дозировки восстановителя (в) и крупности частиц аргиллита (г) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; соотношение аргиллит-уголь = 1:0.4).

Исходя, из результатов исследований можно констатировать о том, что процесс хлорирования аргиллита Чашма-Санг протекает аналогично условиям аргиллита Зидды. Установлено, что из-за близкой морфологической характеристики аргиллитов Зидды и Чашма-Санг, течение процесса хлорирования тоже аналогичны.

Кинетика процесса. Изменение степени извлечения оксида алюминия, входящего в состав аргиллита Чашма-Санг, от времени при температурах 400-800⁰С выражается прямолинейным характером хода кривой зависимости. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка.

Энергию активации реакции определяли по формуле Аррениуса, а также графическим методом из графика зависимости $\lg k$ от обратной абсолютной температуры $1/T$, где экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса, описывающий корреляционным уравнением $\lg k = -0.8049(1000/T) - 1.4338$ со степенью корреляции $R^2 = 0.9675$ по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации. Значения энергии активации составляет 48.37 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

11. Выщелачивание боросиликатной руды едким натром.

Кинетика процесса

Исследована выщелачивания исходной и обожжённой боросиликатной руды едким натром. $NaOH$ для выщелачивания боросиликатной руды дозировали из расчёта образования солей алюминия, железа и бора. Также исследованы термодинамические функции процесса выщелачивания боросиликатной руды, результаты которых приведены на табл.32.

При разложении боросиликатной руды и ее концентрата протекают следующие реакции:

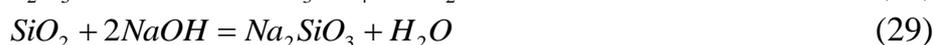
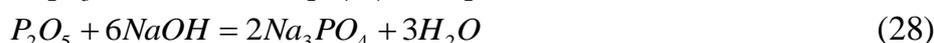


Таблица 32–Термодинамические функции реакций при выщелачивании боросиликатной руды Ак-Архар

Реакции	ΔH_{298}^0		ΔS_{298}^0		ΔG_{298}^0	
	ккал·моль	кДж·моль	ккал/моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж/моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ккал·моль	кДж·моль
(26)	-3,1	-13,1	5,3	22,0	-929,6	-6542,9
(27)	-291,1	-1216,9	16,6	69,3	-5229,0	-21874,3
(28)	-224,5	-938,5	17,6	73,5	-5469,3	-22835,5
(29)	-2.63	-11,0	2,5	10,3	-738,7	-3080,4

Процесс выщелачивания обожжённой руды изучали в зависимости от концентрации $NaOH$, температуры и длительности обработки руды. Результаты исследований приведены на рис.43.

Влияние температуры. Обожжённую боросиликатную руду обрабатывали 25%-ным раствором едкого натрия в температурах от 30 до 90⁰С в течение 120 мин. Установлено, что степень извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 с повышением температуры до 90⁰С достигают максимальных значений, составляя (в мас.%): B_2O_3 – 80.25, Fe_2O_3 – 90.5 и Al_2O_3 – 75.25 (рис.43а).

Влияние длительности процесса. Влияние длительности процесса на ход реакции выщелачивания изучали в интервале времени от 15 до 120 мин при температуре

90°C и концентрация щелочи 25%. Результаты исследований показали, что при повышении времени щелочной обработки обожжённой руды в 120 мин степень извлечения всех компонентов вырастает и доходит максимального значения (в мас%): B_2O_3 - 81.37, Fe_2O_3 - 91.85 и Al_2O_3 - 75.25 (рис.43б).

Влияние концентрации едкого натрия. Результаты исследования показали, что с ростом концентрации едкого натрия от 5 до 25% степень выщелачивания оксидов возрастают, а дальнейшее увеличение концентрации едкого натрия до 30-40% - снижаются (рис.43в). При повышении времени щелочной обработки обожжённой руды в 120 мин, температуре 90°C и концентрации щелочи 25 мас% степень извлечения всех компонентов, вырастая, достигает максимального значения (в мас%): B_2O_3 - 81.42, Fe_2O_3 - 91.64 и Al_2O_3 - 74.97.

Кинетика процесса. Экспериментальные данные кинетики выщелачивания из обожжённой боросиликатной руды едким натрием были получены в интервале температур от 30 до 90°C и продолжительности процесса от 30 до 120 минут, где степень извлечения оксида бора составляет 81.4%. Кинетические кривые разложения обожжённой боросиликатной руды едким натрием имеет прямолинейный характер и на диаграмме зависимости $\lg 1/1-\alpha$ от времени полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $K/2.303$.

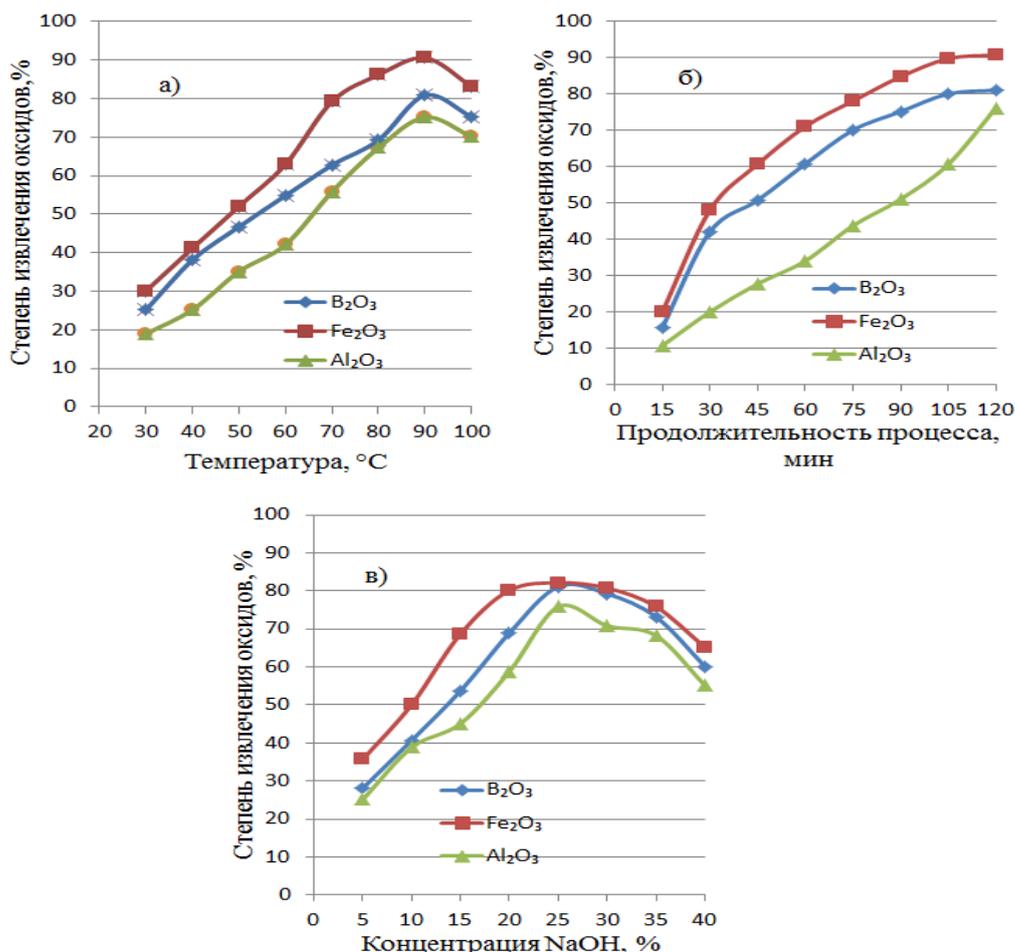


Рисунок 43–Зависимость степени извлечения оксидов при выщелачивании предварительно обожжённой боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации $NaOH$ (в) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура выщелачивания 90°C; C_{NaOH} 25%; размер частиц <0.1 мм).

Результаты зависимости логарифма константы скорости выщелачивания $\lg k_{\text{ср}}$ от величины обратной абсолютной температуры $1/T$ показали, что точки положительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описываемую корреляционным уравнением $\lg k = -1480.3(1000/T) + 2.2596$ со степенью корреляции $R^2 = 0.9939$ по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 29.3 кДж/моль, свидетельствующая о протекании реакции выщелачивания обожжённой боросиликатной руды в диффузионной области.

12. Выщелачивание обожжённого концентрата боросиликатной руды едким натром. Кинетика процесса

Результаты исследования выщелачивания боросиликатной руды после предварительного обжига, приведены на рис.44.

Влияние температуры. Обожжённого концентрата боросиликатной руды обрабатывали 20-25%-ным раствором гидроксида натрия в течение 120 мин. в интервале 30-100°C. С повышением температуры в 90°C степень извлечения оксидов увеличивается составляя (в %): B_2O_3 – 94.87; Fe_2O_3 – 98.59; Al_2O_3 - 83.46 (рис.44а).

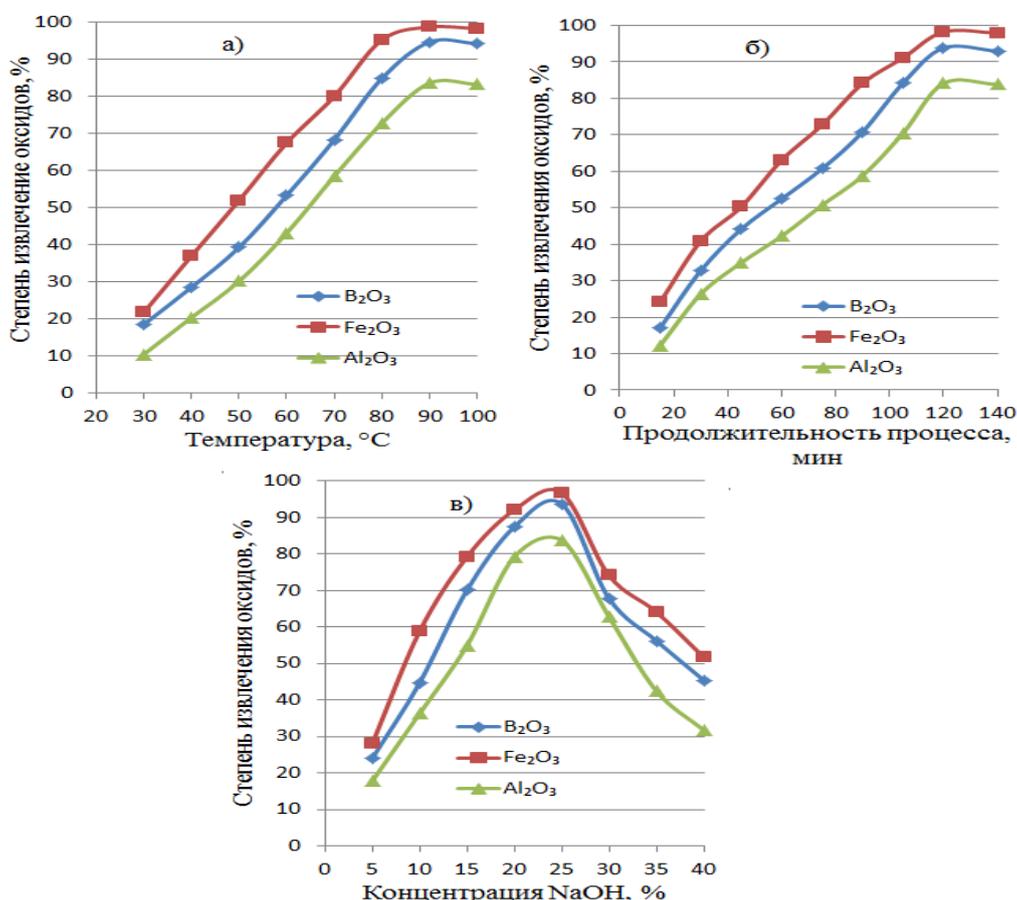


Рисунок 44– Извлечение оксидов из предварительно термообработанного концентрата руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б) и концентрации $NaOH$ (в) (параметры: соотношение фаз 1:1; время выщелачивания 120 мин; температура 90°C; C_{NaOH} 25%; крупность частиц <0.1 мм).

Влияние длительности процесса. Исследование зависимости степени извлечения оксидов при выщелачивании обожжённого концентрата боросиликатной руды от длительности процесса проведено в интервале от 15-120 мин, при соотношении 1:1 (100% от стехиометрии щелочи) и температуре 90°C (рис. 44б). Установлено, что при

повышении времени обработки обожжённого концентрата боросиликатной руды щёлочью до 120 мин степень извлечения всех компонентов возрастает и достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 94.9; Al_2O_3 – 84.41 и Fe_2O_3 – 98.62.

Влияние концентрации едкого натрия. Результаты исследования влияния концентрации щелочи на выщелачивание компонентов показывают, что повышении концентрации от 5 до 40 мас. % существенно повышает степень вскрытия руды. Особенно, при концентрации щелочи от 20 до 25%, где степень выщелачивания оксидов достигают максимального значения (в мас. %): B_2O_3 – 94.87; Al_2O_3 – 83.96 и Fe_2O_3 – 96.48 (рис.44в). Дальнейшее увеличение концентрации едкого натрия не привели увеличению степени извлечения компонентов.

Кинетика процесса. Экспериментальные данные кинетики выщелачивания оксида бора из состава обожжённого концентрата боросиликатной руды при выщелачивании гидроксидом натрия получены в интервале температур 30-90°C и продолжительности процесса от 30 до 120 минут. Кинетические кривые зависимости имеют прямолинейной характер, полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $K/2.303$.

При построении графика зависимости логарифма константы скорости выщелачивания lgk_{cp} от величины обратной абсолютной температуры $1/T$ точки положительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описываемую корреляционным уравнением $lgk = -1404.9(1000/T) + 2.193$ со степенью корреляции $R^2 = 0.9994$ по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации равная 24.62 кДж/моль, которая свидетельствует о протекании процесса выщелачивания обожжённого концентрата боросиликатной руды в диффузионной области.

14. Получение бората натрия комплексной переработкой боросиликатной руды щелочным способом

На основании проведённых исследований была разработана и представлена комплексная технологическая схема получения бората натрия из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата щелочным способом (рис.45).

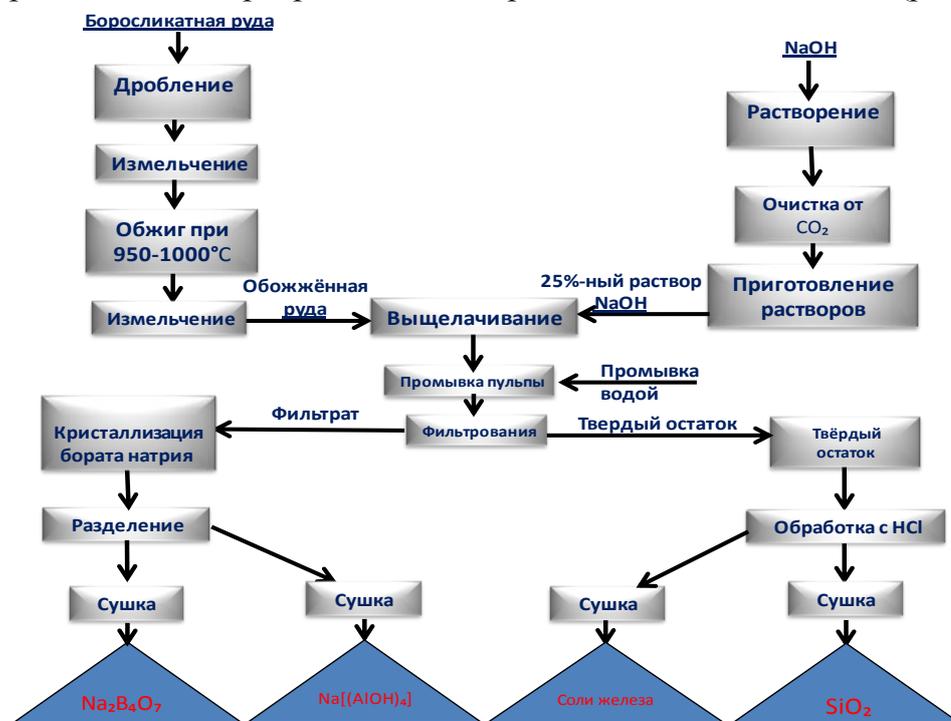


Рисунок 45– Комплексная технологическая схема получения тетрабората натрия щелочным способом переработки боросиликатной руды и её концентрата.

До начала щелочного разложения предлагается обжигать борную руду в течение 60 мин при температуре 900-950°C. После термической обработки руду измельчали до размера частиц 0.1-0.3 мм и проводили выщелачивание 25% -ным раствором $NaOH$. После выщелачивания пульпу промывали и фильтровали с отделением жидкой и твердой части. Из фильтрата выкристаллизовывали продукт - бората натрия, которого разделили фильтрованием и сушили до постоянной массы. Выход продукта составило 93.4%. Из твердого остатка обработкой разбавленной соляной кислотой выделили соли железа. Остаток сушили для дальнейшего использования.

Результаты анализов продукта выщелачивания боросиликатной руды и её концентрата приведены на табл.33 и рис.46.

Таблица 33– Химический состав тетрабората натрия (буры), полученного щелочным способом переработки боросиликатной руды

№	Название продукта	Химический состав, %										
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 8H_2O$	$Na_2B_5O_8 \cdot 2H_2O$	CaO	TiO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3
1	Бура	2.94	-	-	-	28.38	34.72	31.26	0.04	-	-	-

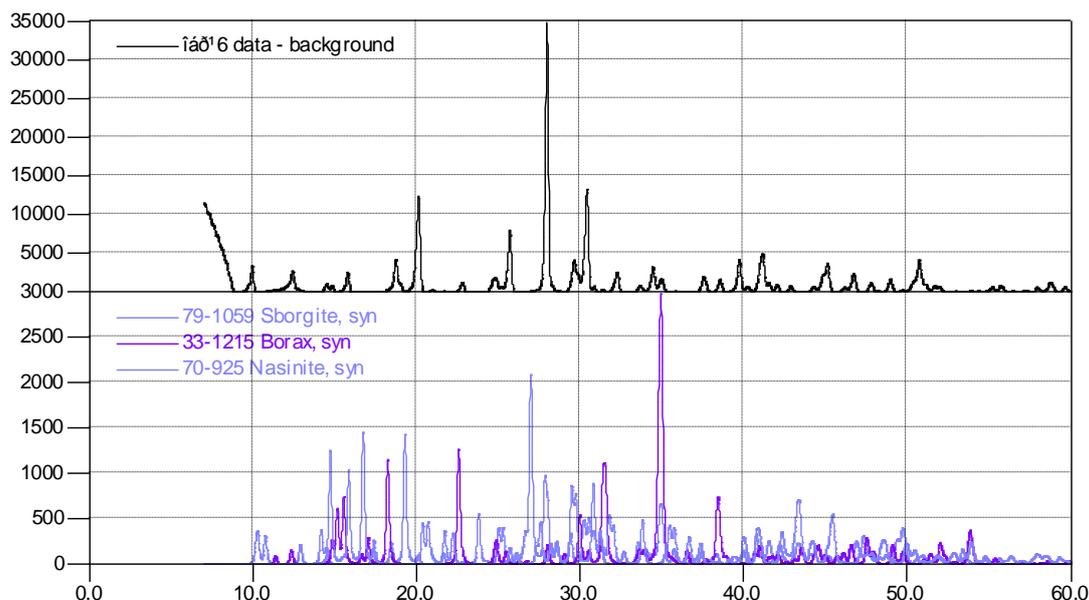


Рисунок 46– Рентгенограмма тетрабората натрия (буры), полученного щелочным методом из исходной боросиликатной руды и её концентрата.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИК-спектроскопическим, химическим методами анализа определены минералогический, химический и элементный составы боро- и алюмосиликатных руд каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов Зидды и Чашма-Санг и боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата. Исследованы физико-химические свойства исходного и предварительно термически обработанного боро- и алюмосиликатного сырья, а также продуктов их переработки после щелочного, кислотного и хлорного разложения.

2. Установлены основные закономерности процессов: а) кислотного разложения; б) хлорирования; в) щелочной обработки боро- и алюмосиликатного сырья

Таджикистана. Определено влияние макро- и микрокомпонентов на реакционные способности боро- и алюмосиликатных руд при обработке растворами с разными рН кислот, щёлочи и газообразного хлора. Выявлены оптимальные условия процессов переработки исходного и предварительно термообработанного боро- и алюмосиликатного сырья кислотными, хлорными и щелочными способами.

3. Доказано, что важную роль для активации структуры и состава, боро- и алюмосиликатных руд играет процесс термической обработки. Установлен факт значительного ускорения процесса разложения боро- и алюмосиликатных руд под воздействием высокой температуры по сравнению с традиционными методами, на основе которого проведена оптимизация процесса в сторону улучшения качества и увеличения выхода целевых продуктов для выбранного вида минерального сырья.

4. Определены составы боро- и алюмосиликатных руд, и продуктов реакций кислотного, щелочного, хлорного разложения и доказана их структура методами рентгенофазового, дифференциально-термического, ИК-спектроскопического и другими методами анализов.

5. Определены термодинамические функции величин ΔH , ΔS и ΔG реакций для разложения основных минералообразующих элементов и микрокомпонентов, боро- и алюмосиликатного сырья растворами серной, соляной, азотной кислот, газообразным хлором и едким натрием. Исследована кинетика, рассчитаны соответствующие величины кажущейся энергии активации и константы скоростей реакций, раскрыты механизмы процессов и определены области течения реакций кислотного, хлорного и щелочного разложения боро- и алюмосиликатного сырья.

6. Разработана полнофакторная математическая модель и на её основе создан пакет программного обеспечения, связывающего вид и выход целевых продуктов из боросиликатного минерального сырья, а также технологических параметров, которая может быть использована для налаживания промышленного производства борной кислоты и её соединений при различных условиях и режимах.

7. На основе проведенных исследований и выявленных оптимальных параметров процессов разложения боро- и алюмосиликатной руды разработаны технологии получения борной кислоты, бората натрия, хлоридов алюминия и железа, сульфата алюминия, глинозёма, оксида кремния и керамических материалов: а) в динамическом режиме; б) под воздействием высокой температуры; в) обработки обожжённого материала; г) переработки соответствующим реагентом; д) непрерывного выделения продуктов реакций; е) предварительной обработки исходного сырья и полученного целевого продукта. Разработанные комплексные способы переработки боро- и алюмосиликатного сырья приводят к сокращению продолжительности процесса, исключают необходимость использования концентрированных растворов кислот и щёлочи, улучшают качество целевых продуктов и снижают их себестоимость.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Изобретения и монографии по теме диссертации:

1. Малый патент Республики Таджикистан ТД № 996. Способ получения хлоридов алюминия и железа из высокожелезистых сиаллитов. / **Э.Д. Маматов**, М.А. Баротов, А.О. Тагоев, Ю.Я. Валиев, М.Р. Файзиев. Заявка №1701143. – Опубликовано 30.08.2017.

2. Малый патент Республики Таджикистан ТД № 1057. Способ получения борной кислоты / **Э.Д. Маматов**, А.Д. Назаров, М.Ш. Рахматуллоева, Б.А. Косимов. Заявка №1901327. – Опубликовано 26.06.2019г.

3. Малый патент Республики Таджикистан ТД № 3141. Способ получения декагидрата карбоната натрия из жидких отходов алюминиевого производства / М.Т.

Джумаев, И.М. Низомов, Х.Р. Махмадов, Н.В. Олимджонова, **Э.Д. Маматов**. Заявка №1901872. – Опубликовано 30.01.2023.

4. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, **Э.Д. Маматов**. – Душанбе: Дониш, 2013, –108с, тираж – 500 экз.

5. Мирсаидов, У.М. Хлорирование бор- и алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, **Э.Д. Маматов**, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013, – 110 с, – 500 экз.

6. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд/ У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, **Э.Д. Маматов**. – Душанбе: Дониш, 2015, – 96 с, – 500 экз.

Статьи в рецензируемых журналах ВАК РФ:

1. **Маматов, Э.Д.** Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды/ Э.Д. Маматов, Х.Э.Бобоев, У.М.Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - Т.43. -№1-2. –С. 21-27.

2. **Маматов, Э.Д.** Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды/ Э.Д. Маматов, Х.Э.Бобоев, Х.С. Сафиев, У.М.Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. -Т.43. -№1-2. –С. 271-273.

3. **Маматов, Э.Д.** Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. –2000. -Т.43. -№1-2. –С. 19-22.

4. **Маматов, Э.Д.** Кинетика хлорирования глинозема / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2001. -Т.44. -№1-2. -С. 85-89.

5. Мирзоев, Б. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, **Э.Д. Маматов**, Д.Д. Расулов, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2005. -Т.48. -№ 9-10. –С. 173-176.

6. **Маматов, Э.Д.** Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. -Т.51. -№4. –С. 271-273.

7. **Маматов, Э.Д.** Солянокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2008. -Т.51. -№5. –С. 356-361.

8. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение данбурита / Н.А. Ашуров, **Э.Д. Маматов**, А.С. Курбонов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. -Т.51. -№6. –С. 432-435.

9. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом / Н.А. Ашуров, **Э.Д. Маматов**, А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. -Т.51. -№9. –С. 672-676.

10. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Д. Расулов, **Э.Д. Маматов**, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2008. -Т.51. -№10. –С. 754-758.

11. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, **Э.Д. Маматов**, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. -Т.51. -№11. –С. 829-833.

12. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Д. Расулов, **Э.Д. Маматов**, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. -Т.51. -№10. –С. 754-758.

13. Ашуров, Н.А. Кинетика сернокислотного разложения, предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Н.А. Ашуров, **Э.Д. Маматов**, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2008. - №4 (133). - С. 43-47.

14. Ашуров, Н.А. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, **Э.Д. Маматов**, А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2009. –Т.52. -№2. –С. 116-119.
15. Ашуров, Н.А. Кинетика солянокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н.А. Ашуров, **Э.Д. Маматов**, П.М. Ятимов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2009. –Т.52. -№9. –С. 697-700.
16. Курбонов, А.С. Разложения данбурита Ак-Архара азотной кислотой / А.С. Курбонов, **Э.Д. Маматов**, Сулаймони Боруджерди А., У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. –Т.52. -№12. –С. 865-869.
17. Курбонов, А.С. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, **Э.Д. Маматов**, Сулаймони Боруджерди А., У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2011. –Т.53. -№1. –С. 42-45.
18. **Маматов, Э.Д.** Выщелачивание концентрата данбурита азотной кислотой / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, У.М. Мирсаидов // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. Иркутский Государственно технический университет. – 2012. –С. 173-176.
19. **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. – 2012. -№1/2(88). –С. 122-126.
20. **Маматов, Э.Д.** Разложение исходного обожжённого данбурита соляной кислотой / Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. –2012. –Т. 55. -№ 4. –С. 305-309.
21. Усмонова, У.Х. Сравнительная оценка разложение обожжённого исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой/ У.Х.Усмонова, **Э.Д. Маматов**, Н.А.Ашуров, У.М. Мирсаидов// Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. - №2 (147). –С. 60-65.
22. **Маматов, Э.Д.** Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, Ш.Б. Назаров, А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. - №4 (149). –С. 51-55.
23. **Маматов, Э.Д.** Выщелачивания данбурита минеральными кислотами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, М. Сулаймони, У.М. Мирсаидов // Вестник ВГУИТ, Актуальная биотехнология. – 2012. -№4 (3). – С. 27-34.
24. Мирсаидов, У.М. Щелочное разложение данбуритового концентрата / У.М. Мирсаидов, Д.Н. Худоёров, **Э.Д. Маматов** / Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. –Т.56. -№5. –С. 395-398.
25. **Маматов, Э.Д.** Хлорирование предварительно обожженного концентрата данбурита и расчет кинетических параметров/ Маматов, Э.Д., Мирсаидов У.М., Ятимов П.М., Кобулиев З.В., Назаров Ш.Б.// Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2013. №2(151). –С. 79-84.
26. **Маматов, Э.Д.** Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов / Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. –Т.56. -№11. –С.889-893.
27. **Маматов, Э.Д.** Разложение алюминийсодержащих руд Таджикистана с применением отходов / Маматов, Э.Д., У.М. Мирсаидов, Абдул Куддус Хомиди, М.С. Пулатов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. – Т. 56. №11 – С. 877-881.
28. Усмонова, У.Х. Выщелачивание исходного и обожжённого данбурита серной кислотой / У.Х.Усмонова, **Э.Д. Маматов**, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов / Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. –Т.56. -№4. –С. 305-309.

29. **Маматов, Э.Д.** Кислотное выщелачивание данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / **Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, М. Сулаймони, У.М. Мирсаидов** // Журнал химическая технология. – 2013. -№6. – С. 330-336.

30. Ятимов, П.М. Хлорирование концентрата данбурита/ П.М.Ятимов, **Э.Д.Маматов, У.М.Мирсаидов, З.В.Кобулиев, А.Курбонбеков** // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2014. №1(154). –С. 84-87.

31. Ашуров, Н.А. Хлорирование исходного данбурита месторождения Ак – Архара / Н.А.Ашуров, Д.Н.Худоёров, **Э.Д.Маматов** // Вестник Таджикского национального университета. – 2014. -№1/3(134). –С. 120-124.

32. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение борсодержащих минералов / Н.А.Ашуров, П.М. Ятимов, **Э.Д.Маматов** // Вестник Таджикского национального университета. – 2014. -№1/3(134). –С.131-134.

33. Худоёров, Д.Н. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов, **Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов** // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - №2(159). – С. 12-15.

34. Мирсаидов, У.М. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, **Э.Д. Маматов, Ж.А. Мисратов, З.Т. Якубов** // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - №2(159). -С. 21-24.

35. Мирсаидов, У.М. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с Худоёров, Д.Н. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов, **Э.Д. Маматов** // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - №2(159). –С.55-58.

36. Мирсаидов, У.М. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с различным содержанием бора кислотным методом. / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, А. Курбонбеков, **Э.Д. Маматов, Ш.Б. Назаров** // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. -№2(159). - С. 25-28.

37. **Маматов, Э.Д.** Переработка алюминийсодержащих руд с применением отходов производства/ **Э.Д. Маматов, Абдул Куддус Хомиди, А.П. Тагоев, М.А. Баротов** // Международный научно-исследовательский журнал. –2015. –№ 11 (42). –Часть 3. –С. 53-57

38. 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** // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2016. -№2(163). -С. 76-80.

39. **Маматов, Э.Д.** Исследования методов получения композиционных материалов из активированных алюмосиликатных глин угольных месторождений Зидды / **Э.Д. Маматов, Ю.Я. Валиев, С.М. Каюмова, И.И. Ходжаев, Т. Иматова** // Вестник Таджикского педагогического Университета (Серия естественных наук).– 2021. -№ 1-2 (9-10). – С. 125-130.

40. **Маматов, Э.Д.** Свойства, методика анализа, механизм и форма нахождения бора в растворах и получения борной кислоты из данбурита / **Э.Д. Маматов** // Вестник Таджикского педагогического Университета (Серия естественных наук).– 2021. -№ 1-2 (9-10). – С. 164-167.

Статьи, опубликованные в научных журналах:

1. **Маматов, Э.Д.** Выщелачивание данбуритового концентрата минеральными кислотами / **Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, У.М. Мирсаидов** // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – Курск. – 2012. - №9. –С.62-65.

2. Худоёров, Д.Н. Коркарди данбурити ибтидои бо хлориди калсий дар харорати 800-1000°C / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов // Донишгохи миллии Тоҷикистон. Илм ва фановари. – Душанбе: Сино, 2014. -№1. –С.889-893.

3. Маматов, Э.Д. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Н.А.Ашуров, А.П.Тагоев // Вестник Курган-Тюбинского государственного университета (Научный журнал). – 2014. - №1(27). – С. 29-32

4. Маматов, Э.Д. Разложение алюминийсодержащих руд с применением серной кислоты и газообразного хлора / Э.Д. Маматов // International Scientific Journal. Kiev. – 2015. -№ 6. – p.46-50.

5. Mamatov, E.D. Physic-chemical and technological aspects of the processing of borosilicate raw materials in Tajikistan / E.D. Mamatov // SCIENTIFIC BULLETIN (Series: Chemical Research), Andijan State University.– 2020. -№3 (47).– p. 43-53.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций, симпозиумах, форумах и семинарах:

1. Маматов, Э.Д. Хлорирование сиаллитов Зиддинского месторождения в присутствии углерода / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У.М.Мирсаидов // Материалы Научно-теоретической конференции «Роль молодых ученых в развитии науки».– Душанбе, 1999.– С. 126-129.

2. Маматов, Э.Д. Исследование процесса хлорирования сиаллитов Зиддинского месторождения / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, А. Шарипов // Материалы Научно-теоретической конференции профессорского преподавательского состава и студентов, Душанбе, ТГНУ, 2000. – С. 15-17.

3. Маматов, Э.Д. Производство коагулянтов для очистки воды из местных сырьевых материалов / Э.Д. Маматов, Б. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев // Материалы Международной научно-теоретической конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование».– Душанбе, 2001.– С. 111-113.

4. Маматов, Э.Д. Смешанные коагулянты для очистки воды / Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов, Х.Э. Бобоев, Х.С Сафиев // Сб. материалов «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального использования».– Душанбе, 2003.– С. 141-142.

5. Маматов, Э.Д. Получение коагулянтов для очистки промышленных и сточных вод г.Душанбе / Э.Д. Маматов, М.А. Баротов, Х.А. Рахимов, М.С. Пулатов / Материалы конференции «Роль города Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана», Душанбе, 2004. – С. 17-18.

6. Маматов, Э.Д. Изучения химического и минералогического состава данбурита и выщелачивания серной и соляными кислотами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Шарипов // Материалы Международной научно–практической конференции «Сино и мировая цивилизация».– Душанбе, 2006.– С. 79-81.

7. Маматов, Э.Д. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественного алюминийсодержащего сырья / Э.Д. Маматов, Д.Д, Расулов, Б. Мирзоев, У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев // Материалы Республиканской научно – практической конференции «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством».– Душанбе, 2007.– С. 30-32.

8. Маматов, Э.Д. Сернокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров // Материалы Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ.– Душанбе, 2008.– С. 131-132.

9. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Зидды / Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, А.С. Курбонов // Материалы Республиканской научно-

практической конференции «Материалы VI Нумановских чтений». – Душанбе, 2009. – С. 239.

10. **Маматов, Э.Д.** Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТГУ, 2010. – С. 211-213.

11. **Маматов, Э.Д.** Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд / Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев // VII Международной научной конференции «Устойчивое развитие горных территорий в условиях глобальных изменений». – Владикавказ, 2010. – С. 671-673

12. **Маматов, Э.Д.** Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, // Материалы Научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и совершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Ч.2. – Душанбе, 2011. – С.299-301.

13. **Маматов, Э.Д.** Выщелачивание данбуритов Ак-Архара серной кислотой / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, Машаллах Сулаймони, У.М. Мирсаидов // VII Международная научная практическая конференция «Бъдещето въпроси от света на науката. – Т.26. Болгария, София, 2011. – С.78-81.

14. **Маматов, Э.Д.** Изучения физико-химических свойств борсодержащих руд Таджикистана / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, У.М. Мирсаидов // VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania naukai technikami-2011». – Volume 49, Польша, Przemysl, 2011. – С. 58-62.

15. **Маматов, Э.Д.** Комплексное использование алюминийсодержащего сырья / Э.Д. Маматов, Абдул Кудус Хомиди // Материалы Международной научной конференции с между-народ. участием «Инновационные технологии комплексной переработки природных богатств Туркменистана». – Ашхабад, 2012. – С. 290-292.

16. **Худоёров, Д.Н.** Разложение концентрата данбурита в присутствии хлорида кальция / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // Материалы Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов»: Сборник докладов. – Душанбе, 2013. – С. 889-893.

17. **Маматов, Э.Д.** Разложение алюминийсодержащих руд применением отходов производства / Э.Д. Маматов, Абдул Кудус Хомиди // Материалы Международной научно-практической конференции по химии и химическому образованию «Менделеевская чтения 2014». – Брест, БрГУ им. А.С.Пушкина, 2014. – С. 57-63.

18. **Маматов, Э.Д.** Особенности хлорирования борсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Н.А. Ашуров, А.П. Тагоев // Материалы Международной научно-практической конференции «От кризиса к модернизации мировой опыт и Российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок». – Санкт-Петербург, 2014. – С. 80-88

19. **Маматов, Э.Д.** Разложение борного концентрата месторождения Ак-Архара Таджикистана минеральными кислотами / Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов, У.М. Мирсаидов // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2015. – С.51-53.

20. **Маматов, Э.Д.** Кислотное разложение данбуритовой руды Таджикистана / Э.Д. Маматов, М. Сулаймони // Материалы XIV Международной конференции «Развитие науки в XXI веке». – Харьков, Украина, 2016. – С. 21-28.

21. **Маматов, Э.Д.** Геохимическая характеристика боросиликатных руд данбури-тов месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, М.М. Тагоев, М.Ш.Рахматуллоева // Материалы XIV Нумановских чтений «Вклад молодых ученых в развитие химической науки» посв. «Году молодежи». – Душанбе, 2017. – С. 27-28.

22. **Маматов, Э.Д.** Хлорная переработка низкокачественных алюминийсодержащих руд с применением отходов производства / Э.Д. Маматов, А.П. Тагоев, А.О.Назаров // Материалы XXX Международной научно-практической конференции «Тенденция развития науки и образования». – Ч.2. – Самара, 2017. – С. 16-20.

23. **Маматов, Э.Д.** Изучение физико-химических свойств алюминийсодержащих руд Таджикистана / Э.Д. Маматов, А.П. Тагоев, А.О.Назаров, М.Р.Файзиев // Collection of scientific papers on materials VI International Scientific Conference «Scientific achievements of the third millennium». – Part II. USA, Chicago, 2017. – p. 12-17.

24. **Маматов, Э.Д.** Каолин-сырье для алюминия и строительных материалов / Э.Д. Маматов, Ю.Я. Валиев, У.З. Расулов // Материалы Международной научно практической конференции «Образование и наука в XXI веке: Современные тенденции и перспективы развития» посв. 70-ой годовщине со дня образования Таджикского национального университета. – Душанбе, 2018. – С. 52-55.

25. **Маматов, Э.Д.** Физико-химические особенности каолиновых глин Зиддинского месторождения и оценка возможности их использования в производстве огнеупорных изделий / Э.Д. Маматов, Ю.Я. Валиев, Х.Б. Кабгов, Х. Сафиев, Э.Н. Шаймарданов // Материалы Международной научно практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности республики Таджикистан». – Душанбе, 2018. – С. 108-110.

26. **Маматов, Э.Д.** Получение борной кислоты из данбуритовых руд / Э.Д. Маматов, А.Д. Назаров // Материалы XV Нумановских чтений «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве республики Таджикистан». – Душанбе, 2019. – С. 50-52.

27. **Маматов, Э.Д.** Физико-химические основы переработки боросиликатного сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов // Материалы VII-международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины». – Андижан, Узбекистан. 2020. – С. 137-139.

28. **Маматов, Э.Д.** Механизм и методика анализа бора в растворах при получении борной кислоты из данбуритовой руды / Э.Д. Маматов // Международной научно-практической конференции «Современные проблемы химии координационных соединений». – Бухара, 2022. – С. 637-639.

29. **Маматов, Э.Д.** Изучение влияния процесса спекания на разложение данбури-товых руд месторождения АК-АРХАР / Э.Д. Маматов, А.Дж.Назаров // Материалы Республиканской научно – практической конференции 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и посв. памяти Заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора, Лутфулло Солиева. – Душанбе, 2023. – С. 60-64.

30. **Маматов, Э.Д.** Термодинамические функции и моделирования процесса разложения оксида бора и боросиликатных руд / Э.Д. Маматов // Материалы Международной научной конференции «Индустриализация и цифровизация экономики: направления развития». – Душанбе, 2023. – С. 60-64.