



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, просп. академиков Раджабовых, 10, Тел.: (+992 37) 221-35-11, Факс: (+992 37) 221-71-35,
E-mail: rector.ttu@mail.ru, Web: www.ttu.tj

от «01 08» 2024 г. № 27/974

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского технического
Университета им. акад. М.С. Осими,

д.т.н., профессор
Давлатзода К.К.
«01» августа 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Маматова Эргаша Джумаевича** на тему: «Физико-химические основы комплексной переработки боро- и алюмосиликатного минерального сырья Таджикистана» представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия (химические науки)

Боро- и алюмосиликатные руды Таджикистана – 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.

Из всего многообразия областей применения бора и его соединений выделяются наиболее крупные: атомная энергетика, стекольное производство, изготовление стекловолокна, других стеклоподобных

материалов, моющих, отбеливающих средств и является важным микроудобрением, играя исключительно большую роль в жизни растений.

Разработка рациональной технологии переработки высококремнистого борного сырья, предусматривающая его разложение с извлечением полезных составляющих и отделение кремнезёмистого остатка, представляется весьма важной, что и предопределило постановку данного исследования.

На предприятиях производственного объединения «Таджикихимпром» образуются большие количества хлора и серной кислоты. Применение хлора и серной кислоты для получения соединений бора, алюминия и железа из боро- и алюмосиликатного минерального сырья позволит получить не только значительный экономический эффект, но и решит экологические проблемы региона.

Комплексное использование боратных руд позволит значительно расширить сырьевую базу республики, ликвидировать в среднеазиатском регионе имеющийся дефицит таких ценных продуктов, как коагулянты для очистки воды, глинозем, борная кислота, бура и др. Разработка эффективных комплексных способов переработки боро- и алюмосиликатных руд значительно расширит сырьевую базу для производства алюминия и борных соединений.

Диссертационная работа Маматова Э.Д. посвящена изучению физико-химическим основам комплексной переработки боро- и алюмосиликатной руды, которые широко распространены в Таджикистане. Исследования в данном направлении, актуальны, в связи с растущими потребностями различных соединениях бора и глинозема.

Актуальность выполненных исследований подтверждена включением их в государственные Программы: Стратегия Республики Таджикистан в области науки и техники на период 2005-2015гг.; Программа внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на период 2010-2015 гг.; Постановление мэра города Душанбе №674-6 от 24 декабря 2010 года для внедрения научно-технических достижений в промышленное производство города Душанбе на период 2011-2015гг.

Научные исследования, проведённые Э.Д. Маматовым и результаты, изложенные в диссертационной работе, выполнялась в соответствии с заданием Академии наук Таджикистана и с планами НИР Института химии им. В.И.Некитина Академии наук Республики Таджикистан по теме: «Экологическая проблема комплексной переработки минерального сырья, промышленных отходов и разработка материалов для очистки промышленных газов». Регистрационный номер № 00877 на 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 № 0116ЕО00542) 2016-2020гг.

Целью работы является исследование 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.

Степень научной новизны результатов. Показано, что сущность проведенного 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:

- 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 натром методами рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИК- спектроскопическим, химическим, элементным и силикатным анализами;
- установлено, что каолиновые глины, аргиллиты и сиаллиты широко представленные в Таджикистане, являются ценнейшим исходным сырьем для получения глинозема, кварца, коагулянтов и керамики;
- показан эффект повышения степени извлечения в раствор макро- и микрокомпонентов боро- и алюмосиликатных руд с избирательным хлорированием оксидов;
- доказано, что без предварительного обжига извлечение оксида бора из состава боросиликатной руды и ее концентратов получается незначительным. Предварительный обжиг следует проводить при температуре 950-980°C;
- найдены оптимальные условия разложения боро- и алюмосиликатных руд и изучены продукты кислотного, хлорного и щелочного разложения рентгенофазовым, дифференциально-термическим и силикатным методами анализа;
- на основе установленной кинетики последовательных реакций под воздействием температуры и продолжительности процесса, рассчитаны соответствующие значения кажущихся констант связей, образованных при кислотном разложении (K_1), хлорировании (K_2) и выщелачивании (K_3). Корректность данного подхода подтверждается достаточно высоким совпадением экспериментальных данных с результатами расчёта теоритическим и графическим методом кинетических параметров последовательных реакций;

- установлена корреляция логарифма констант скоростей разложения боро- и алюмосиликатного сырья ($\lg k$) и последовательных реакций оксидов алюминия ($\lg k_1$) и бора ($\lg k_2$) от обратного значения обсолютной температуры, что позволило оценить кажущуюся энергию активации ($E(k_1)$, $E(k_2)$ и $E(k_3)$) соответствующих реакций выше указанных процессов;
- найдены оптимальные условия взаимодействия исходных, предварительно обожжённых боро- и алюминийсодержащих руд серной, соляной и азотной кислотами, газообразным хлором, едким натром и разработаны соответствующие принципиальные технологические схемы комплексной их переработки кислотным, хлорным и щелочными способами.

Теоретические и практические значение работы.

Создана научно-обоснованная новая энерго – и ресурсосберегающая технология переработки боро- и алюминийсодержащего сырья, приводящая 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 сиаллитов 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 обезжелезнённая 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 ТJ 996);
- новый способ получения борной кислоты, включающий сульфатизацию боросиликатной руды месторождения Ак-Архар, измельчение спёка, с последующим выщелачиванием спёка сульфатированной боросиликатной руды, исключающий процесс обжига при высоких температурах, длительную обработку и увеличивающий выход и улучшающий качество борной кислоты (Малый патент Республики Таджикистан ТJ 1031);
- способ получения декагидрата карбоната натрия из жидких отходов алюминиевого производства (Малый патент Республики Таджикистан ТJ 1341).

2. Установлены закономерности разложения основных рудообразующих минералов содержащих (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 ее составляющих и конечных

продуктов кислотной, хлорной и щелочной обработки на основании рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа.

4.Разработанные технологии по получению кварца и обезжелезнённого 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 концентратса.

Полученные результаты представляют практический интерес для теоретической физической и неорганической химии и химической технологии, так как расширяют наши представления о характере взаимодействия оксидов бора, алюминия и др. с кислотами, щелочью и газообразным хлором.

Материалы исследований могут быть использованы специалистами в области химии синтеза неорганических веществ, неорганической химии, учебных курсах технологии неорганических веществ, а также в Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ и для научных исследований в лабораториях ВУЗов и других институтах Республики Таджикистан и за рубежом. Полученные данные по физико-химическим основам переработки боро – алюмосиликатного сырья являются ценными для создания банка данных по переработке низкокачественного боро- и алюмосиликатного минерального сырья (имеется акт внедрения).

Степень обоснованности научных положений, выводов оформленных в диссертации. Диссертационная работа Маматова Эргаша Джумаевича выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Основные выводы и положения диссертации достаточно обоснованы обширным экспериментальным материалом. Интерпретация полученных результатов проведена в соответствии с современными представлениями неорганической, физической химии и химической технологии.

Предложенные Маматовым Э.Д. новые научные результаты открывают широкие возможности для получения разнообразных продуктов из низкокачественных боро- и алюмосиликатных руд.

На основании выполненных исследований решены важные в научном и практическом плане вопросы по физико-химическим и технологическим основам комплексной переработки боро– алюмосиликатного минерального сырья Таджикистана. На основе достоверных экспериментальных результатов предложен ряд методических решений и определены оптимальные условия разложения оксидов бора и алюминия и получена борная кислота, бура, сульфаты и хлориды алюминия, что определяет научную ценность, представленной диссертационной работы.

Личное участие автора в получении научных результатов, изложенных в диссертации. Личное участие Маматова Эргаша Джумаевича состоит в постановке темы исследования; формулировке целей и задач исследований, также ему принадлежит определяющая роль в выборе

направления и методологии исследований, решении поставленных задач путём проведения экспериментальных исследований, обработки, анализе и обобщении полученных результатов и их публикации.

Основные результаты диссертационной работы получены лично автором под его руководством или при его непосредственном участии в планировании и проведении экспериментов, интерпретации результатов и формулировке основных научных положений и выводов работы.

В результате проведенных исследований Маматовым Э.Д. представлены оптимальные условия получения борной кислоты, бората натрия, глинозема, сульфата алюминия и коагулянтов из боро-алюмосиликатного минерального сырья Таджикистана.

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), комплексонометрического 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, аргиллиты и сиаллиты Зидды и Чашма-Санг.

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

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 внедрения диссертационной работы в производстве и в учебном процессе 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.

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

В первой главе (литературном обзоре) 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 содержание 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 3, 4 и 5 главах приводятся результаты экспериментальных исследований в соответствии выше представленными задачами.

Наиболее важные научные результаты работы. 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.

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 pH кислот, щёлочи и газообразного

хлора. Выявлены оптимальные условия процессов переработки исходного и предварительно термообработанного боро- и алюмосиликатного сырья кислотными, хлорными и щелочными способами.

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.

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.

Определены термодинамические функции величин реакций разложения основных минералообразующих элементов и микрокомпонентов, боро- и алюмосиликатного сырья растворами серной, соляной, азотной кислот, газообразным хлором и едким натрием. Исследована кинетика, расчитаны 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.

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.

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.

Публикации и апробации работы. Основное содержание диссертационного исследования опубликовано в 3 монографиях, 40 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и получено 3 малых патента Республики Таджикистан.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись в 120 тезисах в качестве приглашенных докладов на местных, российских и международных научных конференциях и семинарах.

Результаты, полученные диссидентом путём успешного решения поставленных задач, являются новыми. Выводы сформулированы аргументировано. Основные положения диссертационной работы отражены в автореферате диссертации, а опубликованные работы действительно отражают основное содержание диссертации. Тема, содержание диссертации и полученные результаты соответствуют специальности 1.4.4- физической химии.

Неоспоримы достижения Маматова Э.Д. в развитии новой методологии по физико-химическим основам комплексной переработки борно-алюмосиликатного минерального сырья Таджикистана. При чтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания:

1. Результаты хлорирования боросиликатных руд без восстановителя в интервале температур 200-800°с и продолжительности 120 мин. Показывает на незначительное увеличение степени извлечения оксидов Fe, Ca и В (стр. 230, рис.4.2 а,б). С чем это связано?
2. В тексте не отражается, всегда ли эксперимент заканчивается образованием борной кислоты? При каких условиях можно увеличить процесс кристаллизации борной кислоты?
3. В разделе хлорирования боросиликатной руды и ее концентрата не учитывается возможное образование хлоридов других металлов (суммарное содержание их оксидов около 1,5%). С другой стороны, в принципиальной технологической схеме рис.4.13 говорится не о хлориде бора, а о борной кислоте.
4. Хлорирование аллюмосиликатной руды после обжига позволили достичь максимального выхода Al_2O_3 более 80%. Однако в некоторых опытах и рисунках (стр. 260, рис.4.16; стр. 263, рис.4.18, а,б,в,г; стр. 297, рис. 4.36, а,б,в,г) сведения об оксидах калия, натрия, кальция и магния отсутствуют.
5. В работе не приведён технико-экономический показатель предлагаемых методов переработки.

6. Для выявления механизмов разложения боро- и алюмосиликатной руды желательно надо было исследовать процессы при более длительном времени.
7. В автореферате и диссертации встречаются технически неточности и грамматические ошибки.

Однако возникшие замечания не умаляют достоинства и научный уровень выполненной работы. Замечания носят дискуссионный характер, не носят принципиальный характера и не влияют на заключении по диссертации в целом.

Заключение. Диссертационная работа Маматова Э.Д. представляет собой завершенное научное исследование, а полученные результаты, несомненно, достоверны, имеют теоретическое и практическое значение.

В диссертации решена ключевая научная проблема по созданию научных основ нового метода получения неорганических материалов из боро- и алюмосиликатного сырья Таджикистана, основанного на сочетании кислотного, хлорного и щелочного разложения в условиях разных pH, для разработке 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. Также в диссертации решена важная задача:

- исследованы химический, минералогический и элементный составы боро- и алюминийсодержащих руд –, каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов Зидды и Чашма-Санг и боросиликатной руды Ак-Архара и её концентратов;
- исследованы основные закономерности процессов кислотного разложения, хлорирования и щелочной обработки боро- и алюмосиликатного сырья;
- изучены реакционные способности макро- и микрокомпонентов боро- и алюмосиликатного сырья и полученных продуктов при обработке растворами с разными pH и поведения боро- и алюмосиликатного сырья при предварительном обжиге температурах 500 - 950°C;
- исследованы физико-химические свойства сырья, продуктов кислотного и щелочного разложения, хлорирования рентгенофазовым, дифференциальнопрограммным, ИК-спектроскопическим и другими методами анализов;
- изучены термодинамика и кинетика выщелачивания, основных породообразующих элементов боро- и алюмосиликатного сырья растворами серной, соляной кислотами, газообразным хлором и едким натром;
- проведена математическое моделирование процесса извлечение оксида бора из боросиликатного минерального сырья;
- найдены оптимальные условия технологических приемов, направленных на обработку боро- и алюмосиликатного сырья и составлены

соответствующие комплексные технологические схемы кислотного, хлорного и щелочного разложения.

По актуальности, научной новизне, по своему содержанию и объёму диссертация Маматова Эргаша Джумаевича на тему: «Физико-химические основы комплексной переработки боро- и алюмосиликатного минерального сырья Таджикистана», отвечает критериям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а автор Маматов Эргаш Джумаевич заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки).

Отзыв обсужден на расширенном заседании кафедры Общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими. Протокол № 12 от «15» июня 2024 г.

Отзыв составили:

Кандидат химических наук (специальность 1.4.4 (02.00.04) - физическая химия), доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии ТТУ им. акад. М.С. Осими; 734042. Таджикистан, г. Душанбе, пр. академиков Раджабовых 10, Тел. (+992) 901-01-09-09,
E-mail: islomovamuqaddam71@gmail.com

 М.С. Исломова

Член. корр. НАНТ, д.х.н. (специальность 1.4.1 (02.00.01) - неорганическая химия), профессор (специальность 1.4.1 (02.00.01) - неорганическая химия) кафедры общей и неорганической химии ТТУ им. акад. М.С. Осими; 734042. Таджикистан, г. Душанбе, пр. академиков Раджабовых 10, Тел. (+992) 935-71-21-25, Email:badalovab@mail.ru

 А. Бадалов

Подпись к.х.н., доцента М.С. Исломовой и д.х.н., профессора, чл.- корр. НАНТ А. Бадалова

Заверяю:

Начальник отдела кадров и СР
Таджикского Технического
университета им. акад. М.С.Осими



Кодирзода Н.Х.

«01» августа 2024 г.