

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны

«Технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)», представленной на соискание **ученой степени**: доктора технических наук **по специальности**: 2.6.7 – Технология неорганических веществ (технические науки)

Горнодобывающая и перерабатывающая отрасли по получению металлов (золота, серебра, алюминия, меди, свинца, цинка) и добыча каменного угля в качестве энергоносителя развиваются в Таджикистане достаточно бурными темпами. Добыча и переработка других, более эффективных энергоносителей (природный газ, нефть) в стране находятся на очень низком уровне. Поэтому использование угля для обеспечения потребностей промышленности является основным альтернативным способом.

С другой стороны, для экономики страны необходимы современные, высокоэффективные, малоэнергоёмкие и экологически чистые технологии комплексной переработки сырья. Такие технологии позволят освоить местное сырьё и могут способствовать получению конкурентоспособных материалов для экспорта, которые в свою очередь будут способствовать созданию условия для развития экономики регионов местонахождения минерального сырья.

В Таджикистане расположено одно из крупнейших в мире месторождений серебра и свинцово-цинковой руды Большой Кони Мансур с запасом руды около одного млрд. тонн. Среднее содержание серебра в руде составляет 49 г/т, свинца 0,49% и цинка 0,38%. Вместе с основными компонентами серебра, свинца и цинка попутными являются не менее

важные элементы, такие как Cd, Bi, Fe, Cu, Al. После выделения серебра оставшийся свинцово-цинковый концентрат является перспективным производством для получения указанных выше ценных металлов. Для достижения поставленных целей необходимы разработка новых технологий, позволяющие получить тепло для энергообеспечения промышленных процессов и химические продукты различных назначений при одновременном сохранении чистоты природы от углепользования. Так, смесь водорода и окиси углерода, полученная газификацией углеродистого вещества состава угля, может быть использована в качестве теплоносителя и газов-восстановителей минералов при пирометаллургической переработке концентрата месторождения Кони Мансур, а чистый водород - для получения высококачественных гидридов металлов. Следует отметить, что при этом выяснение механизмов образования гидридов металлов в присутствии атомарного водорода и определение его кинетических характеристик остаются важными аспектами исследования и разработок безотходных производств. В связи с изложенным, диссертационная работа Гайбуллаевой З.Х. на тему «Технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)» является актуальной и имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Целью работы является разработка технологических основ переработки свинцово-цинковых полиметаллических концентратов Кони Мансур и угля Фан-Ягнобского месторождения (Таджикистан) для получения соединений электротехнических металлов.

Научная новизна работы:

- Исследованы составы и свойства полиметаллических свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале, а также угля месторождения Фан-Ягноб. Установлено, что концентраты месторождений отличаются по размерам частиц и суммарному содержанию Pb, Zn, F, S. По содержаниям

Zn и Fe концентрат Кони Мансур можно условно назвать «свинцово-железно-цинковым», а концентрат Бале – «свинцово-цинково-железным».

- Предложены безотходные технологии газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для комплексного использования его компонентного состава и продуктов газификации. Установлено, что эффективнее проводить газификацию углеродистого материала, очищенного от всех сопутствующих компонентов с утилизацией последних. Показано, что разработанная технология газификации угля позволяет получить генераторный газ с теплотворностью на 66,5 % больше, чем при прямом сжигании угля.

- Предложена безотходная технология пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур восстановительным газом от газификации угля Фан –Ягнобского месторождения. Установлено, что эффективным является первоначальное использование восстановительных газов для нагрева окислительного процесса переработки концентрата, затем для восстановления оксида свинца до металла.

- Показано, что эффективность переработки свинцово-цинкового концентрата газами зависит от таких гидродинамических параметров, как объемная скорость потока газа в межзерновом пространстве твердых частиц и размера частиц концентрата, а также кинетических параметров, температуры и концентрации активных реагентов-газов в зоне реакции.

- Проведены кинетические исследования процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале при широком варьировании значений температуры, концентрации кислоты и времени выщелачивания. Установлено, что на скорость выщелачивания свинцово-цинкового концентрата положительно влияют все указанные параметры реакции. Оптимальными значениями параметров являются: а) для концентрата Кони Мансур – температура реакционной зоны 55-65°C, концентрация кислоты 1,5-3,0 М и время 70-90 мин; б) для концентрата

Бале – температура реакционной зоны 65°C , концентрация кислоты в пределах 1,5-3,0 М и время реакции 60 мин.

- Установлено, что на зернах со средним размером 53 мкм обоих исследованных концентратов реакции азотнокислотного выщелачивания при температурах $45\text{-}65^{\circ}\text{C}$ протекают по механизму сокращающего ядра частиц во внешне кинетической области с энергией активации 46,8 кДж/моль для концентрата Кони Мансур и 36,2 кДж/моль - для концентрата Бале. Выщелачивание концентрата Бале протекает при сравнительно низком энергетическом уровне. При температурах $25\text{-}45^{\circ}\text{C}$ реакции выщелачивания концентратов лимитируется диффузионным переносом веществ с энергиями активации 12,4 и 12,7 кДж/моль, соответственно.

- Предложена комплексная безотходная гидрометаллургическая технология переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур, отличающаяся тем, что выщелачивание концентрата осуществляется при оптимальных кинетических параметрах процесса в двухступенчатом реакторе, разделенным мембранным фильтром для выделения продуктов выщелачивания от нерастворившихся частиц концентрата; газообразные вещества, состоящие из смеси H_2S , NO_2 и NO , подвергаются мембранному разделению; H_2S используют в производствах серосодержащих веществ; а NO_2 и NO нейтрализуются перекисью водорода H_2O_2 с образованием HNO_3 ; сульфат содержащие вещества продуктов выщелачивания концентрата осаждаются $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с образованием BaSO_4 , выделяемого в твердом осадке. HNO_3 возвращается в реактор выщелачивания концентрата, а выделившийся на анодах кислород O_2 используется по его назначению.

- Изучены плазмохимические реакции получения соединений электротехнических металлов Zn, Cd, Sn, Al, Ca в потоке атомарного водорода с использованием водорода, полученного газификацией угля

Фан-Ягнобского месторождения. Установлено, что формирование тонких пленок Zn, Cd, Sn осуществляется гетерогенной химической реакцией атомов H_2 с хлоридами металлов путем улетучивания и осаждения их моногидридов, образование AlH_3 эффективнее проводить при оптимальных количествах палладиевого катализатора до 2% в смеси с $AlCl_3$. Гидрид алюминия является источником активного водорода для получения магнитных порошков кобальта. При непрерывной плазмохимической обработке атомами H_2 смеси гидроксида кальция и глинозема CaH_2 оказывает каталитическое действие в восстановлении Al_2O_3 и получении высокодисперсных порошков алюминия. Атомы H_2 оказывают существенную роль в прохождении химической реакции $CaCl_2$ и кристаллической серы с образованием сульфида кальция CaS .

Практическая ценность результатов работы.

Данные настоящей диссертации могут быть внедрены в горнорудной и топливно-энергетической отраслях промышленности Таджикистана как экологически чистая и эффективная технология. При этом, обеспечивается экономия сырья, химических веществ и энергии с малыми затратами, не загрязняя окружающую природную среду выбросами и отходами.

Предложенные технологии газификации угля Фан-Ягнобского месторождения, эффективное использование тепла образующихся газов, разделение компонентов технологического газа и получение материалов из них могут стать основой организации нового комплексного производства по безотходному использованию угля в качестве энергоносителя и сырья для получения качественных материалов.

Предложенные соискателем технологии переработки свинцово-цинкового концентратов позволяют организовать на их основе современное высокоэффективное комплексное производство по получению электротехнических металлов Pb, Zn, Fe, Cu, Al, серной и азотной кислот, сульфата бария, инертных газов (N_2 и Ar).

Способы получения тонких пленок металлов, гидридов металлов плазмохимическими реакциями могут найти применение в промышленном производстве указанных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты анализа составов и исследования свойств свинцово-цинковых полиметаллических концентратов месторождений Кони Мансур и Бале, угля месторождения Фан-Ягноб;
- технологические основы и схемы безотходной газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для производства тепла и химических материалов;
- параметры пирометаллургического способа переработки свинцово-цинкового концентрата месторождения Кони Мансур с использованием восстановительного водяного газа газификации угля Фан-Ягнобского месторождения;
- результаты кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале, механизмов реакций и оптимальные условия переработки концентратов;
- технологические основы и схемы гидрометаллургической переработки концентрата месторождения Кони Мансур азотной кислотой;
- результаты плазмохимических исследований получения соединений электротехнических металлов и механизмов влияния атомарного водорода для их образования.

Личный вклад соискателя выражается в формулировании цели и задач исследования, определении методик исследования, проведении экспериментов, обработке результатов исследования и определении механизмов протекания химических процессов.

Диссертация Гайбуллаевой З.Х. соответствует **паспорту специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ (технические науки)** по следующим пунктам:

п.1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты (*Разработана совмещённая безотходная технологическая схема получения восстановительных газов $CO+H_2$ газификацией угля Фан-Ягнобского месторождения и пирометаллургической переработки свинцово-цинкового концентрата месторождения Кони Мансур, где восстановительные газы первоначально используются для нагрева окислительного процесса переработки концентрата, затем для восстановления оксида свинца до металла, тепло газовых потоков и продуктов окисления концентрата полностью используется для обеспечения потребностей внутренних стадий, выделяемые попутные вещества перерабатываются с получением диоксида углерода, серной кислоты, чистых газов азота и аргона).*

п.2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений (*Проведены кинетические исследования процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов месторождений Кони Мансур и Бале при широком варьировании значений температуры, концентрации кислоты и времени выщелачивания. Показатели кинетических параметров реакции выщелачивания концентратов зависят от их химического и минералогического составов. Уменьшение оптимальных значений температуры и времени выщелачивания концентрата Бале по сравнению с параметрами для концентрата Кони Мансур объясняется отсутствием в его составе минерала FeS и меньшим содержанием соединений основных элементов Pb , Fe , Zn , S , то есть 88,12% против 93,16%).*

п.3. Механические процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах (*На зёрнах размерами меньше 53 мкм обоих исследованных концентратов реакция азотнокислотного выщелачивания при температурах 45-65°C протекает по механизму сокращающегося ядра частиц во внешнекинетической области с энергией активации 46,8 кДж/моль для концентрата Кони Мансур и 36,2 кДж/моль для концентрата Бале, причём выщелачивание концентрата Бале протекает при сравнительно низком энергетическом уровне. При температурах 25-45°C реакция выщелачивания концентратов лимитируется диффузионным переносом веществ с энергиями активации 12,4 и 12,7 кДж/моль, соответственно).*

п.4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты (*Разработана совмещённая безотходная технологическая схема получения восстановительных газов $CO+H_2$ газификацией угля Фан-Ягнобского месторождения и пирометаллургической переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур, в которой восстановительные газы первоначально используются для нагрева окислительного процесса переработки концентрата, затем для восстановления оксида свинца до металла, тепло газовых потоков и продуктов окисления концентрата полностью используется для обеспечения потребностей внутренних стадий, выделяемые попутные вещества перерабатываются с получением диоксида углерода, серной кислоты, чистых газов азота и аргона).*

п.5. Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов

неорганических веществ (*Разработаны безотходные технологии газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для производства энергетического газа, синтез-газа и восстановительного газа для металлургии, позволяющие эффективно использовать компоненты состава угля, продукты его газификации и их теплотворную способность. Технологические схемы газификации угля включают стадии нагрева и охлаждения, теплообмена между потоками, абсорбцию диоксида углерода растворами щелочей и мембранное разделение газовых смесей на отдельные чистые газы*).

п.7. Моделирование и оптимизация технологических процессов первичной обработки сырья, организации производства и изготовления материалов и изделий на основе цифрового прогнозирования, математических методов, системного анализа и информационных технологий применительно к производственным процессам получения неорганических продуктов (*Моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата проведено путём планирования эксперимента, где два параметра процесса - температура (25, 35, 45, 55, 65 °С) и концентрация кислоты (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0М) имеют по 5 уровней измерения, а третий параметр - время - 8 уровней измерения (5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 и 90 мин). Тогда, можно провести $5^2 \cdot 8^1$ полнофакториальное проектирование с использованием соответствующих кодов и значений отклика, то есть получить процентные результаты выхода свинца*).

п.8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов (*Реальные кинетические закономерности переработки твёрдых частиц концентрата газами определяются, как истинной кинетикой реакции на поверхности твёрдых частиц, так и условиями масса- и теплопереноса в потоке газа и зернистом слое*

твёрдых частиц. Чтобы успешно осуществить процесс переработки концентрата газами важным является обеспечение оптимального переноса тепла и реагентов внутри слоя частиц концентрата и продуктов окисления его минералов).

Соискателем получено большое количество новых результатов, выводы сформулированы аргументировано.

Вместе с тем, по диссертационной работе и автореферате имеются некоторые замечания:

- в 4 главе диссертации «Гидрометаллургическое азотнокислотное выщелачивание свинцово-цинковых концентратов. Кинетика, моделирование и оптимизация технологических процессов» рассмотрены химические реакции выщелачивания минералов свинцово концентрата. Для полноты суждений необходимо было рассмотреть полный перечень свинцово-цинкового концентрата.

- в главе 4 рассматриваются вопросы исследования процесса азотнокислотного выщелачивание свинцово-цинковых концентратов месторождений Кони Мансур и Бале. Однако, полностью не раскрыта цель проведения исследования процесса выщелачивания концентрата по месторождению Бале (Турция).

- при моделировании процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов использованы два параметра процесса- температура и концентрация кислоты, которые имеют по 5 уровней измерения. Третий параметр – время, дан уже с 8 уровнями измерения. Не понятно, почему не использованы одинаковое количество уровней?

- реакции по восстановлению свинцовых концентратов газами протекает в кинетической области. В тексте нет ясности, уравнением какого порядка описывается скорость реакции?

- в диссертации нет четкого определения, в чем преимущество применения газов для восстановления свинцово-цинковых концентратов по отношению к твердым восстановителям?

- в работе уголь использован не только как энергоноситель, но и как сырье для получения химических веществ. По предложенным соискателем технологиям при газификации угля образуются много попутных веществ. Но нет данных по их утилизации.

- плазмохимические процессы отличаются высокой скоростью химических превращений. В работе осуществлены такие реакции, как получение гидридов и других соединений металлов. Не совсем понятно, почему, при этом, не установлены виды кинетических уравнений?

Возникшие замечания не снижают достоинства выполненной работы.

Автореферат и диссертация оформлены на хорошем уровне, изложенные результаты не вызывают сомнений, согласуются с публикациями, количество и качество которых свидетельствует о достаточной апробации работы. По теме диссертации опубликованы 93 научных работ, в том числе 26 в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, и 50 - в материалах научных конференций, семинаров и форумов, получены 2 авторских свидетельства СССР и 2 положительных решения на изобретения (СССР), 8 патентов Республики Таджикистан и 5 Евразийских патента.

Диссертация представлена в виде 318 страниц компьютерного набора, состоит из введения, шести глав, списка использованной литературы, который состоит из 361 библиографических названий, содержит 49 таблиц, 83 рисунка.

Исходя из материалов докторской диссертации и автореферата, считаю, что представленная диссертационная работа является завершённым научным исследованием, отвечающим критериям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней»

(Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Гайбуллаева Зумрат Хабибовна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ (технические науки).

Профессор кафедры экологии
Горно-металлургического института Таджикистан,
доктор технических наук



Разыков З.А.

Разыков Зафар Абдуллоевич
Адрес: 735730, Республика Таджикистан,
Согдийская область, г. Бустон, ул. А. Баротова, 6
Тел.: +992 92 777 44 33
E-mail: zafarrazykov@mail.ru

Подпись д.т.н., профессора Разыкова З.А. заверяю:
Начальник управления кадров и специальных работ
Горно-металлургического
института Таджикистан



Сулейманова Н.А.

Дата: 8.11. 2022 г.