

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского

национального университета

д.э.н., профессор

Хушвактзода К.Х.

» ноября 2022 г.



## О Ф И Ц И А Л Ъ Н Ы Й О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу

**Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны**

на тему: «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)

Диссертационная работа Гайбуллаевой З.Х. посвящена разработке технологических основ способов переработки полиметаллических концентратов месторождения Кони Мансур (Таджикистан), которое имеет многомиллионные тонны запасов минерального сырья с содержанием свинца, цинка, железа, меди, алюминия и других электротехнических металлов. Для энергообеспечения технологических процессов переработки данного концентрата также разработаны технологии эффективного использования угля Фон-Ягнобского месторождения, в настоящее время обеспечивающее возрастающую потребность энергетических и промышленных предприятий республики в твердом ископаемом топливе. Работа завершается разработками способов и методов получения соединений электротехнических металлов с использованием основных компонентов состава концентрата Кони Мансур и угля Фон-Ягноб. Тематика диссертации и ее задачи являются актуальными предметами научных исследований для разработки эффективных и малоэнергоёмких, экологически чистых технологий переработки вышеуказанных видов минерального сырья республики с целью их внедрения в промышленности для получения электротехнических металлов и их соединений, а также других химических материалов на основе попутных компонентов составов указанных видов минерального сырья. Комплексная безотходная переработка концентрата

Кони Мансур и угля Фон-Ягноб в промышленном масштабе способствует существенному развитию индустриализации экономики страны.

Основами любой технологии переработки минерального сырья в готовые для применения материалы являются кинетические параметры химических процессов, способствующих превращению сырья в материалы. Исходя из данного положения, в диссертации Гайбуллаевой З.Х. основное место занимают кинетические исследования как по переработке концентрата Кони Мансур, так и по углю Фон-Ягноб. Логическим продолжением работы является плазмохимическое исследование по получению соединений металлов из состава данного концентрата и водорода, полученного газификацией угля.

Следует отметить, что разработка технологических основ для получения металлов Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn и их соединений при переработке галенитсодержащего концентрата Кони Мансур с использованием углей месторождения Фон Ягноб являются важными и приоритетными направлениями современного развития технического прогресса связи науки с производством. В связи с этим, без сомнения, диссертационная работа Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны посвящена как теоретически, так и практически значимой теме, и является на сегодняшний день актуальной.

**Объем и структура исследования.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Она изложена на 318 страницах компьютерного набора, включает 49 таблиц, 83 рисунков и 361 библиографических названий.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и изложены задачи и основные положения, выносимые на защиту.

**Цель исследования** заключается в разработке технологических основ переработки свинцово-цинковых полиметаллических концентратов Кони Мансур и угля Фон-Ягнобского месторождения (Таджикистан) для получения соединений электротехнических металлов.

**Задачами исследования являются:**

-проведении кинетических исследований процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов, определения кинетических параметров и установления вида уравнения кинетики и механизма протекания реакции азотнокислотного выщелачивания концентрата;

- осуществлении моделирования и оптимизации процессов гидрометаллургического способа переработки полиметаллических свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале (Турция);
- определении оптимальных значений технологических параметров: температуры, концентрации кислоты, времени выщелачивания, размеры зерен реакционных частиц, влияние исследуемых параметров на режимы процесса выщелачивания концентрата и разработка эффективной технологии его гидрометаллургической переработки;
- разработка безотходных технологий газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для комплексного производства тепла и химических веществ, получения восстановительных газов (CO и H<sub>2</sub>) для металлургии, их использование в пирометаллургическом способе переработки полиметаллического концентрата Кони Мансур и для получения водорода для осуществления плазмохимических способов получения гидридов металлов;
- исследовании кинетики плазмохимических гетерогенных реакций образования гидридов электротехнических металлов с участием водорода и выявления механизма влияния атомарного водорода на кинетику этих реакций.

**В первой главе** приведены литературные сведения по минералам и рудам, способам их переработки, применению восстановительных газов в металлургии и их получении из органического сырья, характеристикам состава угля. Рассмотрен процесс газификации угля, его виды и механизмы протекания. Анализирован плазмохимический метод осуществления реакций с участием водорода, рассмотрено получение гидрида алюминия.

В связи с отсутствием в литературе сведений об оптимальных параметрах переработке полиметаллических свинцово-цинковых концентратов и отсутствии природных дешёвых энергоносителей в виде природного газа для разработки технологии получения металлов состава концентратов сделан вывод о необходимости выполнения исследований по данной теме.

**Во второй главе** приведены характеристики применяемых материалов, указаны объекты, предметы и методы исследования. Даны составы свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур (Таджикистан) и Бале (Турция). Описаны установки для кинетических исследований свинцово-цинковых концентратов и плазмохимического получения соединений металлов с участием водорода.

**Третья глава** посвящена безотходным технологиям газификации угля, переработке свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур восстановительными газами от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения.

Представленные технологии совмещённого производства химических веществ и тепла позволяют получить восстановительные газы для металлургических процессов, газы для энергетических установок и синтез-газ для производства химических веществ. В данных технологиях рассматриваются химические газовые вещества - носители определённого количества энергии, способные после отдачи этого количества энергии превратиться в обычный химический продукт или сырьё для производства других веществ.

**В четвертой главе** приведены результаты гидрометаллургического азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале. Представлены результаты кинетических исследований свинцово-цинковых концентратов, моделирование и оптимизация технологических процессов.

Приведены кинетические зависимости степени извлечения свинца из концентрата от времени перемешивания при разных концентрациях кислоты и разных температурах. Из них следует, что повышение температуры и концентрации кислоты увеличивают степень извлечения свинца, чем больше значения этих параметров, тем меньше времени переработки концентрата потребуется для достижения определённого значения степени извлечения свинца. Наблюдается общая закономерность для всех вариантов исследования: при всех концентрациях кислоты во все времена перемешивания смеси концентрата с раствором кислоты повышение температуры увеличивает степень извлечения свинца из концентрата.

**В пятой главе** приведены результаты исследований по гидрометаллургической технологии переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур. Предложена технология азотнокислотного выщелачивания концентрата и утилизации образующихся попутных продуктов в процессах выщелачивания концентрата и электроосаждения металлов. Указаны основные стадии принципиальной технологии переработки концентрата Кони Мансур с учётом химизма протекающих реакций и их взаимосвязь. Осуществление всех стадий предложенной технологии исключает образование выбросов газов и отходов, они экологически чистые и не загрязняют природную среду, выполняются в закрытом циклическом режиме с многократным использованием азотной кислоты, что значительно снижает себестоимость процесса выщелачивания концентрата.

В главе шесть приведены результаты исследований получения соединений электротехнических металлов Zn, Cd, Sn, Al, Ca плазмохимической технологией. На основе исследований разработана безотходная технология газификации угля для получения водорода для плазмохимических реакций. Изучен механизм диссоциации водорода в процессе получения соединений металлов. Определена роль платинового катализатора в процессе получения  $AlH_3$ .

Необходимо отметить, что соискателем выполнен большой объем экспериментальных и расчетных работ, что позволило ей с учетом полученных данных удачно решить поставленные задачи исследования.

Новые и не менее важные данные получены по кинетическому исследованию технологических процессов переработки свинцово-цинковых концентратов, которые позволили определить оптимальные параметры и предложить основные технологические стадии их переработки. Математическим моделированием процесса азотнокислотного выщелачивания концентратов определены влияния всех технологических параметров, как в отдельности, так и в совокупности, на степень извлечения свинца из концентрата. Определено, что частное влияние параметров реакции на степень извлечения свинца из концентрата Кони Мансур составляют для:

- температуры 42,8%, концентрации кислоты 31,9% и времени выщелачивания 15,5%;
- для концентрата Бале – 39,4, 27,9 и 25,7%, соответственно;
- взаимное влияние параметров реакции незначительное и составляет в пределах 9,3 и 6,7%, соответственно для обоих концентратов.

Установлено, что на зёрнах со средним размером 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 обоих концентратов лимитируется диффузионным переносом веществ с энергиями активации 12,4 и 12,7 кДж/моль, соответственно.

Диссертантом предложены безотходные технологии газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для комплексного использования его компонентного состава и продуктов газификации и их теплотворной способности. Установлено, что эффективнее провести газификацию углеродистого материала, очищенного от всех сопутствующих компонентов, с утилизацией последних. Технологический цикл газификации угля включает в себя стадии нагрева и охлаждения, теплообмена между потоками,

выделения диоксида углерода растворами щелочей и мембранное разделение газовых смесей на отдельные чистые газы. Показано, что предложенный способ газификации угля позволяет получить генераторный газ с теплотворностью до 66,5% больше, чем при прямом сжигании угля, и восстановительный газ состава  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$  для металлургии, дымовые газы от сжигания генераторного газа после снятия их тепла разделяются на чистые газы и используются по прямым назначениям.

Детально исследованы выщелачивание концентрата в двухступенчатом реакторе, разделённом мембранным фильтром для выделения продуктов выщелачивания от не растворившихся частиц концентрата. Газообразные вещества, состоящие из смеси  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ , подвергаются мембранному разделению,  $\text{H}_2\text{S}$  используется в производствах серосодержащих веществ, а  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  нейтрализуются перекисью водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием  $\text{HNO}_3$ , сульфатсодержащие вещества продуктов выщелачивания концентрата осаждаются  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с образованием  $\text{BaSO}_4$ , выделяемого в твёрдом осадке, раствор нитратных солей подвергается электроосаждению металлов на одноимённых металлических катодах электролизёров согласно принципу уменьшения величины их электродного потенциала в следующей последовательности:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ . Образующаяся при переработке нитрозных газов и электроосаждение металлов  $\text{HNO}_3$  возвращается в реактор выщелачивания концентрата, а выделившийся на анодах кислород  $\text{O}_2$  используется по его назначению.

Диссертантом также исследованы плазмохимические реакции получения соединений электротехнических металлов  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  в потоке атомарного водорода с использованием водорода, полученного газификацией угля Фан-Ягнобского месторождения. Установлено, что формирование тонких плёнок  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn}$  осуществляется гетерогенной химической реакцией атомов  $\text{H}_2$  с хлоридами металлов путём улетучивания и осаждения их моногидридов. Образование  $\text{AlH}_3$  эффективнее провести при оптимальных количествах палладиевого катализатора до 2% в смеси с  $\text{AlCl}_3$ , гидрид алюминия является источником активного водорода для получения магнитных порошков кобальта, при непрерывной плазмохимической обработке атомами  $\text{H}_2$  смеси гидрида кальция и глинозёма  $\text{CaH}_2$  оказывает каталитическое действие в восстановлении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и получении высокодисперсных порошков алюминия, атомы  $\text{H}_2$  играют существенную роль в прохождении химической реакции между  $\text{CaCl}_2$  и кристаллической серой с образованием сульфида кальция  $\text{CaS}$ .

Все составные части работы взаимосвязаны между собой и в целом выполненные исследования являются комплексными, как по переработке минерального сырья для получения материалов, так и по производству тепла из угля и его использованию для энергообеспечения технологических

процессов образования материалов. Работа на равне с научной ценностью, имеет большое **практическое значение**, которое исходить их следующих положений:

-внедрении предложенных технологий в горнорудной и топливно-энергетической отраслях промышленности отчасти способствует удовлетворению всевозрастающих потребностей экономики Таджикистана сырьём, химическими веществами и энергией с малыми затратами и без загрязнения окружающей природы выбросами и отходами;

- результаты работы позволяют организовать новые производства по переработке свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур и угля Фон-Ягноб для получения металлов, газов, азотной и серной кислот, сульфата бария, карбонатных соединений, гидриды металлов и других химических материалов, необходимых для различных назначений экономики страны;

-предложенные способы газификации угля позволяют одновременно получить химические вещества (газы и другие) и тепла без загрязнения природной среды;

-предложенные способы получения тонких плёнок металлов, гидридов металлов и других веществ плазмохимическими реакциями позволяют производить новые материалы, которые будут использованы для обеспечения потребностей промышленности страны, а также могут быть экспортным продуктом на внешнем рынке.

- полученные соискателем данные научных исследований восполняют недостающие в литературе научно-техническую информацию по процессам переработки свинцовых концентратов, углепользования и получения соединений электротехнических металлов различными методами, в том числе и плазмохимическими реакциями, они будут доступны для использования специалистам по химической и металлургической технологии.

**Результаты работы** отражены в 93 научных публикациях, в том числе в 26 статьях в рецензируемых 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. Представленные в диссертации результаты исследования прошли большую апробацию, они обсуждались, как на международных, так и республиканских конференциях, и семинарах.

Все результаты, полученные диссертантом, являются новыми, выводы сформулированы аргументировано. Основные положения диссертационной работы отражены в автореферате, а публикации отражают основное их содержание. Рецензируемая диссертационная работа соответствует специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

Тем не менее, при чтении автореферата и диссертационной работы Гайбуллаевой З.Х. возникли нижеследующие замечания:

1. Данные всех таблиц обсуждены, но не объяснены установленные экспериментальные закономерности.
2. В главе 3 диссертационной работы нет объяснений причин выбора среднего размера концентратов 0.53 мкм при их выщелачивании в азотной кислоте.
3. В главе 3 диссертационной работы рассмотрен механизм восстановления оксидных свинцовых веществ водородом и оксидом углерода. Диссертантом принята теория радикально-цепного механизма восстановления оксидов свинца, цинка, и сложных оксидных систем силикатов и ферритов этих металлов восстановительными газами. Однако, для полноты проведенного анализа необходимо было привести обоснование выбора данной теории.
4. В главе 4 диссертационной работы моделирование и оптимизация процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинкового концентрата проведено методом планирования эксперимента и установления уравнения регрессии. Считаю, что для оценки протекания промышленного процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата следовало бы построить детерминированную математическую модель на основе уравнения кинетики реакции и гидродинамических закономерностей гетерогенного взаимодействия раствора кислоты с твердыми частицами концентрата.

Однако, указанные замечания не снижают достоинства выполненной работы. 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 (*Исследуемая проба галенитсодержащего концентрата руды месторождения Большой Кони Мансур состоит из минералов галенита  $PbS$ , сфалерита  $ZnS$ , пирита  $FeS_2$ , халькопирита  $CuFeS_2$ , англезита  $PbSO_4$ , глинозёма  $Al_2O_3$  и кварца  $SiO_2$ . ...Образуется сложная по составу твёрдо-жидко-газовая смесь продуктов: нитратные соли металлов,  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  переходят в раствор,  $H_2S$ ,  $NO$  и  $NO_2$  выделяются, как газовая смесь,  $SiO_2$  остаётся нерастворимым в кислоте в виде твёрдого остатка).*



п.2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений (По результатам исследования кинетики азотнокислотного выщелачивания концентратов Кони Мансур и Бале в одинаковых условиях можно заключить, что для обоих концентратов кинетика процесса выщелачивания описывается одним и тем же уравнением, процесс выщелачивания протекает по одинаковому механизму сокращающегося ядра частиц с поверхностным растворением минералов в кислоте, на ускорение скорости выщелачивания свинцово-цинкового концентрата положительную роль оказывают повышение температуры выше  $45^{\circ}\text{C}$  и концентрации кислоты в пределах 1,5-3,0М).

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  $45-65^{\circ}\text{C}$  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  $25-45^{\circ}\text{C}$  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 (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).

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 (Разработана совмещённая безотходная технологическая схема получения восстановительных газов  $\text{CO} + \text{H}_2$  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.7. Моделирование и оптимизация технологических процессов первичной обработки сырья; п.8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов (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  $5^2 8^1$  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 (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).*


Это дает основание считать, что соискатель Гайбуллаева З.Х. достойна присуждению ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7-Технология неорганических веществ (технические науки).


Диссертационная работа Гайбуллаевой З.Х. представляет собой завершённое научное исследование, выполненное автором самостоятельно на высоком уровне, в котором изложены новые научно-обоснованные решения в области технологии получения соединений металлов электротехнического назначения Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn, внедрение которых внесет значительный экономический вклад. Полученные автором результаты, несомненно, достоверны и имеют большое практическое, а также теоретическое значение. По своему содержанию и объёму работа отвечает критериям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. От 28.08.2017 г.), предъявляемым к докторским диссертациям. Автор работы Гайбуллаева Зумрат Хабибовна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ.


Отзыв обсужден на расширенном заседании Ученого совета химического факультета Таджикского национального университета (протокол № 3 от 26 октября 2022 г.).

**Отзыв составили:**

Председатель Ученого совета, декан  
химического факультета ТНУ, к.х.н., доцент  Файзуллозода Э.Ф.

Д.х.н., профессор кафедры неорганической  
химии химического факультета ТНУ  Азизкулова О.А.

Д.х.н., профессор кафедры технология химических  
производств химического факультета ТНУ  Каримов М.Б.

Д.х.н., профессор кафедры неорганической  
химии химического факультета ТНУ  Сафармамадзода С.М.

Адрес: 734025, пр. Рудаки 17,  
г. Душанбе, Таджикистан,  
Тел.: (+992 37)2217711, 2214796  
E-Mail: [tnyu.int.re@gmail.com](mailto:tnyu.int.re@gmail.com)

Подписи декана химического факультета ТНУ, к.х.н., доцент Файзуллозода Э.Ф., д.х.н., профессор кафедры неорганической химии химического факультета ТНУ Азизкуловой О.А., д.х.н., профессор кафедры технология химических производств химического факультета ТНУ Каримова М.Б., д.х.н., профессор кафедры неорганической химии химического факультета ТНУ Сафармамадзода С.М. **заверяю:**

Начальник УК и СЧ Таджикского  
национального университета



 Тавкиев Э.Ш.

Дата 1 ноября 2022 г.