

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета Д 047.003.03 по диссертационной работе Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны на тему: «Кинетические и технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04-физическая химия (технические науки)

Комиссия диссертационного совета Д 047.003.03 на базе Института химии им. В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана в составе: председателя- доктора химических наук, профессора, академика Национальной академии наук Таджикистана Халикова Дж.Х. и членов комиссии – доктора технических наук, профессора Сафарова М.М. и д.т.н., Эшова Б.Б., созданная решением диссертационного совета от 29 июля 2020 г., протокол № 5, в соответствии с п. 25 «Положения о составе по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» (утв. Приказом Минобрнауки России от 13 января 2014 г., №7), на основании ознакомления с докторской диссертацией Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение:

Представленная работа выполнена на кафедре «Технология химического производства» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими Министерства образования и науки Республики Таджикистан.

Диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой содержатся результаты экспериментального исследования кинетических и технологических основ получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn) с применением современных методов исследования и их теоретической интерпретации.

Проведены исследования составов и свойств полиметаллических свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале и угля месторождения Фан-Ягноб. Установлено, что концентраты Кони Мансур и Бале отличаются, как по размерам частиц, так и частному и суммарному содержанию Pb , Zn , Fe , S .

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, и оптимальными значениями данных 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 минут. Показано, что частное влияние параметров реакции на степень извлечения свинца составляет для: концентрата Кони Мансур - температуры 42,8%, концентрации кислоты 31,9% и времени выщелачивания 15,5%; концентрата Бале - соответственно, 39,4; 27,9 и 25,7%, их взаимное влияние незначительное, в пределах 9,3 и 6,7%, соответственно.

Установлено, что на зёрнах со средним размером 53 мкм обоих исследованных концентратов реакции азотнокислотного выщелачивания при температурах 45-65°C протекают 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.

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, разделённом мембранным фильтром для выделения продуктов выщелачивания от не растворившихся частиц концентрата; газообразные вещества, состоящие из смеси H_2S , NO_2 и NO , подвергаются мембранному разделению; H_2S используется в производствах серосодержащих веществ; а NO_2 и NO нейтрализуются перекисью водорода H_2O_2 с образованием HNO_3 ; сульфатсодержащие вещества продуктов выщелачивания концентрата осаждаются $Ba(NO_3)_2$ с образованием $BaSO_4$, выделяемого в твёрдом осадке; раствор нитратных солей подвергается электроосаждению металлов на одноименных металлических катодах электролизёров согласно принципу уменьшения величины их электродного потенциала в следующей последовательности: Cu , Pb , Fe , Zn , Al ; образующаяся при переработке нитрозных газов и электроосаждении металлов HNO_3 возвращается в реактор выщелачивания концентрата, а выделившийся на анодах кислород O_2 используется по его назначению.

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 стадии нагрева и охлаждения, теплообмена между потоками, выделения диоксида углерода растворами щелочей и мембранное разделение газовых смесей на отдельные чистые газы. Показано, что разработанная технология газификации угля позволяет получить генераторский 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 генераторского газа после снятия их тепла разделяются на чистые газы, и используются по прямым назначениям.

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, причём тепло газовых потоков и продуктов окисления концентрата полностью используется для обеспечения потребностей внутренних стадий технологического процесса, выделяемые попутные вещества перерабатываются с получением CO_2 , H_2SO_4 , чистых газов N_2 и Ar .

Показано, что эффективность переработки свинцово-цинкового концентрата газами, прежде всего, зависит от таких гидродинамических параметров, как объёмной скорости потока газа в межзерновом пространстве твёрдых частиц и размера частиц концентрата, и кинетических параметров - температуры и концентрации активных реагентов-газов в зоне реакции. Обеспечение оптимальных значений данных параметров, исключающих диффузионное торможение скорости реакции, способствует полной переработке концентрата с извлечением всех компонентов его состава.

Проведены исследования плазмохимических реакций 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 плёнок Zn , Cd , Sn осуществляется гетерогенной химической реакцией атомов H_2 с хлоридами металлов путём 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 гидрида кальция и глинозёма 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 .

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования (ИК спектроскопия, термогравиметрия, рентгенофазовый и дифференциально термический анализ, электронно микроскопический анализ, потенциостатический анализ), а так же публикациями в изданиях «Перечня ведущих периодических изданий ВАК» Российской Федерации (16 статей), 2 Авторскими свидетельствами СССР, 2 положительными решениями на изобретения СССР, 7-ю Патентами Республики Таджикистан и 3 Евразийскими патентами.

Диссертационная работа Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны, представленная на соискание ученой степени доктора технических наук, соответствует требованиям пп. 2-4 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утв. Постановлением Правительства России от 24.09.2013 г., №842 (обн. 28.08.2017 г.), необходимым для допуска ее диссертации к защите.

1. Диссертация на тему «Кинетические и технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu , Al , Zn , Fe , Pb , Cd , Sn)», в полной мере соответствует специальности 02.00.04-физическая химия и может быть представлена к защите.

2. Основные положения и выводы диссертации в полной мере изложены в 65 научных работах, опубликованных Гайбуллаевой З.Х., в том числе 16 публикациях в изданиях, входящих в «Перечень ведущих периодических изданиях ВАК Российской Федерации». Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах и полученных 2 Авторских свидетельствах СССР, 2 положительных решения на изобретения СССР, 7-ю патентах Республики Таджикистан и 3 Евразийских патентах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.

3. Оригинальность содержания диссертации составляет 83,16% от общего объема текста; цитирование оформлено корректно; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем степени в соавторстве, без ссылок на соавторов, не выявлено.

4. Результаты диссертационного исследования имеют научную и практическую значимость и вносят вклад в развитие науки, которые подтверждаются установлением закономерностей и механизмов изменения физико-химических свойств и их объяснением на базе законов физической химии. Результаты работы могут быть внедрены в горнорудной и топливно-энергетической отраслях промышленности с целью обеспечения всевозрастающих потребностей экономики сырьём, химическими веществами и энергией с малыми затратами и без загрязнения окружающей природы выбросами и отходами; предложенные технологии переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур пирометаллургической переработкой восстановительными газами от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения и азотнокислотным выщелачиванием позволяют организовать на их основе новое 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) и других веществ из компонентов составов угля и концентрата; предложенные в работе способы получения тонких плёнок металлов, гидридов металлов и других веществ плазмохимическими реакциями могут найти широкое применение в промышленном производстве указанных материалов;

5. Результаты кинетических исследований по переработке свинцово-цинковых концентратов были анализированы и подтверждены также характеристиками гранулометрических, химических и минералогических составов концентратов до и после выщелачивания. Гранулометрический состав концентратов определён ситовым анализом размера частиц. Минералогический состав свинцово-цинковых концентратов был анализирован с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku со значениями $CuK\alpha$ (40 кВ, 30 мА). Проводилось непрерывное сканирование в угловом диапазоне $\sin 2\theta$, от 15 до 75° с шаговым углом 0,02° и продолжительностью 2 секунды в каждом шаге. Микроструктурный анализ образцов концентратов проводился с целью оценки точечных и зональных исследований структуры с использованием растрового электронного микроскопа Supra, оснащённого энергодисперсионным спектро스코пом (EDS). Для улучшения проводимости образцов их поперечные сечения были покрыты тонким слоем золотой плёнки с помощью устройства для нанесения покрытия распылением. Проводились анализы различных зон для оценки элементарной композиции и точечные анализы для определения существующих фаз в образцах концентратов. Рентгенофазовые и электронно-микроскопические анализы концентратов, продуктов их

переработки и других исследуемых материалов проведены по принятым в исследованиях методикам (спектрометр SPECORD 75 и дифрактометр ДРОН-3);

Экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне, автор творчески относится к объяснению полученных результатов.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете Д 047.003.03 докторскую диссертацию Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны на тему: «Кинетические и технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)», по специальности 02.00.04-физическая химия (технические науки).

2. Назначить официальными оппонентами:

1. Доктора технических наук, академика НАНТ **Соложенкина Петра Михайловича**, главного научного сотрудника Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской Академии Наук.

2. Доктора химических наук, профессора **Рахимову Мубоширхон**, профессора кафедры «Физической и коллоидной химии» Таджикского национального университета.

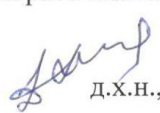
3. Доктора технических наук, профессора **Назарова Холмурода Мариповича**, директора филиала Агентства по ядерной и радиационной безопасности Национальной академии наук Таджикистана.

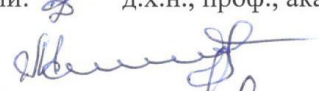
3. Назначить в качестве ведущей организации Горно-металлургического института Таджикистана Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

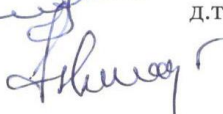
4. Назначить дату защиты диссертации Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны.

5. Разрешить печать на правах рукописи автореферат диссертации.

6. Утвердить список рассылки автореферата.

Председатель комиссии:  д.х.н., проф., академик НАНТ Холиков Дж.Х.

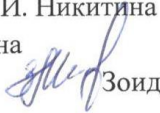
Члены комиссии:  д.т.н., проф. Сафаров М.М.

 д.т.н., Эшов Б.Б.

Подписи верны:

Ученый секретарь Института химии им. В.И. Никитина
Национальной академии наук Таджикистана

Дата «30» июля 2020 г.

 Зоидова М.Т