

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны по теме: «Кинетические и технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (технические науки)

Актуальность избранной темы диссертации

Энергетика и связанные с ней отрасли в значительной степени определяют уровень развития экономики. Повышение эффективности и энергосбережения требует постоянного расширения базы новых электротехнических материалов.

Представленная работа посвящена одной из актуальных проблем, связанных с научными исследованиями по разработке эффективных технологий переработки конкретного местного минерального сырья, внедрение которых позволило бы освоить местное сырьё, и способствовало получению конкурентоспособных материалов. Производство материалов с использованием научно обоснованных технологий переработки минерального сырья развивает также экономики регионов местонахождения минерального сырья и обеспечивает выполнение принципиальной цепочки «сырьё – полезный продукт – рынок», указанной в Послании Президента Республики Таджикистан Маджлиси Оли от 26 декабря 2019 года.

Поиск решения связанных с этими проблемами ведется в основном, в направлении переработки свинцово-цинковых полиметаллических концентратов месторождения Кони Мансур и угля Фан-Ягнобского месторождения (Таджикистан) для получения соединений электротехнических металлов, что является своевременным и востребованным производством.

Решение этой задачи позволит повысить эффективность технологического процесса производства получения соединений металлов электротехнического назначения и сделать его экологически чистым.

Общие принципы построения и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, списка использованной литературы, приложения и изложена на 309 страницах компьютерного набора, включает 83 рисунка, 49 таблиц, 360 библиографических наименований.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, приведены задачи исследования, научная новизна и практическая ценность работы, а также выделены основные положения, выносимые на защиту и в целом раскрыта структура диссертации.

В первой главе приводится краткий литературный обзор по свинцово-цинковым минералам и рудам, способам их переработки, восстановительным газам в металлургии и их получении из органического сырья, характеристикам состава угля с определением, что использование угля в промышленности должно рассматриваться согласно концепции, что уголь первоначально является многокомпонентным природным сырьём для получения химических веществ, а затем энергоносителем для производства тепла. Рассмотрен процесс газификации угля, его виды и механизмы протекания. Анализирован плазмохимический метод осуществления реакций с участием водорода, рассмотрено получение гидрида алюминия и определён вклад атомарного водорода в образовании гидридных соединений металлов.

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.

В третьей главе обсуждены вопросы безотходного использования угля в рамках представленной технологии совмещённого производства тепла и химических веществ. Осуществляется газификация чистого углерода, полученного от угля предварительным выделением всех сопутствующих углероду компонентов, то есть летучих и смолистых веществ, которые после охлаждения используются по своим назначениям, в технологическом цикле процесса газификации твердого топлива.

Основной принцип предложенных диссертантом технологий получения тепла и химических веществ заключается в том, чтобы до газификации углерода очистить его от всех сопутствующих компонентов, то есть провести так называемое “облегчение угля”, выделенные компоненты использовать по их прямому назначению с предварительным снятием их тепла, и провести газификацию чистого углеродного материала окислителями.

Диссертантом также предложена технология пирометаллургической переработки свинцово-цинковых концентратов месторождения Кони Мансур восстановительным водяным газом, полученным газификацией угля из Фан-Ягнобского месторождения.

В четвертой главе рассмотрены результаты кинетических исследований свинцово-цинковых концентратов месторождений Кони Мансур и Бале. Процесс выщелачивания свинцово-цинкового концентрата раствором азотной кислоты можно рассматривать, как гетерогенный процесс взаимодействия между твёрдым веществом и жидким реагентом. На скорость гетерогенного процесса влияют кинетические и диффузионные факторы.

В пятой главе предложены технологии азотнокислотного выщелачивания концентрата и утилизации образующихся попутных продуктов в процессах выщелачивания концентрата и электроосаждения металлов. Осуществление указанных основных стадий переработки свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур обеспечивает безотходное производство получения металлов состава концентрата и всех сопутствующих компонентов.

В шестой главе показано, что удешевление способа получения H_2 способствует уменьшению энергозатрат плазмохимических реакций. В связи с этим, предложена безотходная технология газификации угля для получения H_2 для плазмохимических реакций. Показано, что атомы водорода благодаря своей лёгкости, мобильности, простоте электронной структуры и высокой реакционной способности по сравнению с атомами других газов, находят более широкое применение в осуществлении различных гетерогенных химических реакций, в том числе и в плазмохимических реакциях получения гидридов металлов при низких давлениях.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

Степень обоснованности и достоверности основных результатов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

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 теоретическая интерпретация.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования (ИК-спектроскопия, термогравиметрия, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, электронно-микроскопический анализ, потенциостатический анализ).

Выводы и положения, сформулированные соискателем, обоснованы теоретическими выкладками и полученными практическими результатами проведенного комплекса систематических экспериментальных исследований.

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.

Научная новизна выполненных исследований состоит в следующем:

Автором предложены безотходные технологии газификации угля из 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.

Предложена безотходная технология пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур восстановительным газом от газификации угля из 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.

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 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 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.

Изучением 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 .

Рекомендации по практическому использованию результатов.

Исследования, выполненные Гайбуллаевой З.Х., 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 в сырье, химических веществах и энергии 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.

Результаты работы приняты для внедрения в промышленное производство на ОАО «ГОК Адрасман» (Акт об использовании результатов исследования от 07.12.2016 г.), ОАО «Тамохуш» (Протокол заседания Научно-технического совета от 12.05.2020 г.), ГНУ «Научно-исследовательский институт промышленности» Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан (Экспертное заключение № 26 от 23.06.2020 г.).

Полнота изложения материалов. По результатам исследований опубликовано 65 научных работ, из них 16 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации и 35 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получены 2 авторских свидетельства СССР и 2 положительных решения на изобретения (СССР), 7 патентов Республики Таджикистан и 3 Евразийских патента.

Рецензируемая диссертационная работа соответствует ***паспорту специальности*** 02.00.04 – физическая химия (технические науки) по следующим пунктам:

n.1 – Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ (*Проведены исследования плазмохимических реакций*

получения соединений электротехнических металлов Zn, Cd, Sn, Al, Ca в потоке атомарного водорода с использованием водорода, полученного газификацией угля из 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 провести 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 играют существенную роль в прохождении химической реакции между $CaCl_2$ и кристаллической серой с образованием сульфида кальция CaS);

п.3 – Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях (Установлено, что 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.5 – Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений (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 1,5-3,0М и время 70-90 мин; б) для концентрата Бале – температура реакционной зоны 65°C, концентрация кислоты в пределах 1,5-3,0М 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 – 39,4, 27,9 и 25,7%, соответственно, их взаимное влияние незначительное и составляет в пределах 9,3 и 6,7%, соответственно);

п.7 – Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация (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).

п.10 – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции (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%. Суммарное влияние параметров на степень извлечения свинца составляет 90,6 и 93,0%, их взаимное влияние является несущественным в пределах 9,3 и 6,7%, соответственно).

п.11 – Физико-химические основы процессов химической технологии (Разработана комплексная технология переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур (Таджикистан) и Бале (Турция), включающая азотнокислотное выщелачивание свинца из концентрата при оптимальных кинетических параметрах процесса, определение механизмов процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов, моделирование и оптимизация параметров технологического процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов, переработку всех попутно выделяющихся компонентов состава концентрата в химические продукты и электроосаждение металлов на металлических катодах).

Замечания по диссертационной работе

1.Целью работы является разработка кинетических и технологических основ переработки свинцово-цинковых полиметаллических концентратов Кони Мансур и угля Фан-Ягнобского месторождения (Таджикистан) для получения соединений электротехнических металлов. Однако в работе также используется плазмохимическая технология получения соединений электротехнических металлов (Zn, Cd, Sn, Al, Ca). Считаю его тоже необходимо органически связать с целью данной работы диссертанта.

2.Диссертант часто использует термин «безотходные технологии». Предлагается использовать термин «малоотходная технологии», потому что при переработка свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур восстановительными газами газификации угля из Фан-Ягнобского месторождения, образуется зола которая отправляется для утилизации, жидкая смесь летучих веществ выбрасывается в воздух и т.д.?

3.На ИК-спектры поглощения гидрида алюминия (рис.6.6) допущено техническая ошибка, вместо значения 1775 см^{-1} указано 1375 см^{-1} . Также в тексте данной работы не указаны к чему относятся полосы поглощения $160, 148, 145\text{ см}^{-1}$?

4.В диссертации не указаны марки или чистота получаемого соединения металлов электротехнического назначения?

5.Автором утверждается что получаемые соединения металлов (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn) имеют электротехническое назначение. Однако этот тезис не подтвержден данными об практическом использования получаемых соединений металлов в области электротехники?

6.Во выводах диссертанту необходимо было бы сделать акцент к кинетических процессов реакции, так как диссертации посвящено к кинетические и технологические основы получения соединений металлов.

7.В работе не указана экономическая эффективность от реализации выводов диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны на тему: «Кинетические и технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)», является законченной научно-исследовательской работой.

Публикации автора вполне отражают содержание диссертационной работы, которые опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Текст автореферата согласуется с диссертацией.

Диссертация по объему и качеству представленного материала, научной новизне и практической ценности соответствует требованиям, указанным в «Положении о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями, внесёнными постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Гайбуллаева Зумрат Хабибовна – заслуживает присуждения искомой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (технические науки).

Официальный оппонент,

доктор технических наук, профессор,
директор Филиала Агентства по ядерной и
радиационной безопасности НАН Таджикистана  Назаров Холмурод Марипович



Адрес: 735730, Таджикистан, Согдийская область, г.Бустон, ул.Опланчука 1а

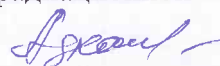
Телефон: (+992) 918-67-64-44 (моб.)

E-mail: holmurod18@mail.ru

Подпись д.т.н., профессора Назарова Х.М. заверяю:

Начальник отдела кадров Филиала Агентства по ядерной и радиационной
безопасности НАН Таджикистана



 А. Адхамов