# ОТЗЫВ

официального оппонента 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)

Разработка эффективных технологий переработки конкретного минерального сырья является актуальной задачей научных исследований с тем, чтобы внедрение данных технологий в промышленности позволило не только освоить местное сырье, но и способствовало получению конкурентоспособных на мировом рынке материалов, становящихся экспортной продукцией экономики страны. Производство материалов с использованием научно обоснованных технологий переработки минерального сырья развивает также экономики регионов местонахождения минерального сырья развивает также экономики регионов местонахождения минерального сырья и обеспечивает выполнение принципиальной цепочки «сырье- полезный продукт- рынок».

Диссертация Гайбуллаевой З.Х. отвечает формуле специальности 2.6.7. – технологии неорганических веществ, как раздела химической технологии о технологических процессах получения неорганических веществ, явлений переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах, способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов в неорганические продукты. Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ. 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.

Диссертация Гайбуллаевой З.Х. представлена в виде специально подготовленной рукописи на 318 стр., содержит 49 таблиц, 83 рисунков. Она

состоит из введения, шести глав, заключения, общих выводов, списка использованной литературы из 361 наименований и 10 приложений. Основные научные результаты диссертации опубликованы в научных изданиях. Автореферат раскрывает основное содержание диссертации.

Работа отличается глубиной проработки вопросов, широким диапазоном исследований, тщательностью и достоверностью эксперимента, обоснованностью научных положений, выводов и заключения. Обзор выполненных диссертантом исследований показывает, что она проделала большую теоретическую и экспериментальную работу, изучила значительное число вопросов, касающихся эффективного получения соединений металлов электротехнического назначения.

Автором в процессе работы над диссертацией получены следующие основные результаты:

1. 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 генераторный газ с теплотворностью до 66,5% больше, чем при прямом сжигании угля, и восстановительный газ состава $CO:H_2$ = 1:1 для металлургии, дымовые газы от сжигания генераторного газа после снятия их тепла разделяются на чистые газы и используется по прямым назначениям.

2. 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, причем 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.

3. 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$^0$С, концентрация кислоты 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 – 39.4, 27.9 и 25.7%, соответственно, их взаимное влияние несущественное и составляет в пределах 9.3 и 6.7%, соответственно.

4. 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, разделенном 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 образование $HNO_3$, сульфатсодержащие вещества продуктов выщелачивания концентрата осаждаются $Ba(NO_3)_2$ с образованием $BaSO_4$, выделяемого в твердом осадке, раствор нитратных солей подвергается электроосаждению металлов на одноименных металлических катодах электролизёров согласно принципу уменьшения величины катодах электролизёров согласно принципу уменьшения величины их электродного потенциала в следующей последовательности: Cu, Pb, Fe, Zn, Al. Образующаяся при переработке нитрозных газов и электроосаждение металлов $HNO_3$ возвращается в реактор выщелачивания концентрата, а выделившийся на анодах кислород $O_2$ используется по его назначению.

5. 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 пленок Zn, Cd, Sn осуществляется гетерогенной химической реакцией атомов $H_2$ с хлоридами металлов путем 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 гидрид кальция и глинозема $CaH_2$ 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.

Диссертация Гайбуллаевой З.Х. соответствует **паспорту специальности** 2.6.7 – Технология неорганических веществ (технические науки) по пунктам: п.1; п.2; п.3; п.4; п.5; п.6; п.7; п.8:

п.1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты

В работе предложена принципиальная технологическая схема безотходного использования угля для производства тепла и химических веществ. Первоначально до сжигания или газификации уголь в обогреваемом через стенку нагреваемом реакторе освобождается от всех попутных углероду элементов, которые после выделения охлаждаются и утилизируются. После сжигания очищенного углерода тепло образующегося газа используется для нагрева угля, далее газ охлаждается до нормальных температур и разделяется на отдельные компоненты путём абсорбции отдельных компонентов растворами щелочей и разделением на мембранах.

п.2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений.

При температуре 45°С (318 К) происходит резкое возрастание наклона линии lnk=f(1/T), что означает изменение области протекания реакции. из наклонов линии lnk=f(1/T) значение энергии активации реакции при температурах 45- 65°С равняется 46,8 кДж/моль, а при температурах 25-45°С – всего 12,4 кДж/моль. Обычно диффузионные процессы имеют меньшую энергию активации, чем кинетические. Следовательно, с учётом вышеизложенных результатов экспериментальных исследований, показывающих высокую эффективность температуры процесса выщелачивания концентрата 45-65°С на степень извлечения свинца и полученной величины энергии активации реакции в 46,8 кдж/моль можно

заключить, что в температурном интервале от 45 до 65°С реакция выщелачивания концентрата Кони Мансур азотной кислотой протекает в кинетической области, а при температурах меньше 45°С эта реакция тормозиться диффузионным переносом кислоты к поверхности и вглубь частиц концентрата.

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°С 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°С 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 технология получения восстановительных газов из угля Фан-Ягнобского месторождения и использования этих газов для пирометаллургической переработки галенитсодержащих концентратов Кони Мансур.

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.

Проведение химического процесса на чистых веществах, чем на многокомпонентных, всегда обеспечено более достоверными и точными параметрами, процесс становится легко управляемым и экологически чистым, экономически малозатратным из-за уменьшения объёмов оборудования и реакционных потоков и других факторов, связанных с масштабом химико-технологического производства и его управлением.

п.6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

Технология переработка свинцово-цинковых концентратов газами является сложным гетерогенным процессом, зависящим от многих параметров, таких, как размеры частиц, способы перемешивания частиц с газами (неподвижный слой частиц и движение газа по межзерновым пустотам, турбулентное перемешивание частиц с газом, кипящий слой твёрдых частиц в потоке газа и т.п.), поэтому для такого процесса определение коэффициента массопередачи в уравнении обычно осуществляется опытным путём, создавая при этом условия, при которых реакции взаимодействия газов с минералами твёрдых частиц протекают очень быстро, что лимитирующей стадии процесса будет диффузионный перенос вещества в зону реакции.

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 осуществляется с целью оптимизации его параметров. Порядок составления математической модели технологических процессов на основе полуфакториального проектирования исследуется во многих экспериментах, как воздействие двух и более факторов на протекание технологических процессов. Для таких экспериментов использование факториального проектирования является наиболее подходящим способом для оценки полученных результатов.

п.8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов.

В реальных условиях турбулентного перемешивания твёрдых зернистых частиц с потоком газа перенос реагентов осуществляется конвективной или турбулентной диффузией и зависит от гидродинамических условий течения потока газа по поверхностям твёрдых частиц, при этом значение коэффициента конвективной диффузии обычно определяется опытным путём для конкретных условий.

В качестве замечаний следует отметить следующее:

1. Химический анализ состава концентрата Кони Мансур показывает большое содержание железа и малое содержание цинка, т.е. соответственно

20.55% и 4.01%. Соискатель правильно отмечает, что по содержанию данных металлов правильнее было бы назвать данный концентрат «свинцово-железный концентрат Кони Мансур». Однако, в тексте диссертации применительно к концентрату Кони Мансур применяется название «свинцово-цинковый концентрат».

2. В работе широко исследована кинетика гидрометаллургического процесса переработки свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале, однако при разработке пирометаллургического способа переработки концентрата Кони Мансур газами CO и $H_2$ кинетика процесса не исследована, однако в разделе «Закономерности протекания окислительных и восстановительных процессов пирометаллургической переработки галенитсодержащих концентратов газами» рассматривается общие положения механизма протекания гетерогенного процесса переработки твердых частиц концентрата в потоке газов. Почему кинетика процесса пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур не исследована?

3. В части «Гидрометаллургическое азотнокислотное выщелачивание свинцово-цинковых концентратов, кинетика, моделирование и оптимизация технологических процессов» возникли некоторые вопросы:

а). Состав твердых остатков свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур и Бале после азотнокислотного выщелачивания анализировались энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Было бы убедительно, если это подтвердили еще и химическими анализом твердого остатка концентратов.

б). Механизм реакции азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинкового концентрата раствором азотной кислоты рассматривается как гетерогенный процесс. Было бы понятнее, если бы соискатель раскрыл сущность использования термина «гетерогенный процесс» и как он протекает при выщелачивании концентрата.

в). При полнофакториальном проектировании процесса азотнокислотного выщелачивания полиметаллического свинцово-цинкового концентрата определены эффективные факторы в пределах 95% интервала уверенности. Каким способом рассчитан этот предел?

4. В предложенной технологии утилизации газов выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур использована перекись водорода. В чем причина выбора перекиси водорода, когда существует другие, более эффективные способы утилизации газов?

5. При получении гидридов металлов водородом, полученного газификацией угля месторождения Фан Ягноб, не указана степень чистоты водорода. Какова система очистки водорода при плазмохимической реакции получения соединений металлов?

6. Технический Совет ОАО «Тамохуш» принял решение о детальном ознакомлении со способом извлечения свинца из полиметаллических сульфидных концентратов месторождения Кони Мансур. В связи с этим, необходимо провести сравнительные анализы об эффективности предложенного способа и с учетом его эффективности производственного применения рассмотреть вопрос внедрения получения свинца в цехе №4 предприятия.

Однако, приведенные замечания не влияют на ценность полученных научно-технических результатов диссертационной работы.

Это большой и серьёзный труд, уже внесший много нужного и ценного в технологию получения металлов, сделаны теоретические обобщения и найдено новое решение научно-технической проблемы, имеющей важное промышленное и экологическое значение.

По теме диссертации опубликовано 93 научных работ, в том числе 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.

Материал диссертации логично и последовательно изложен, хорошо иллюстрирован, выводы достаточно обоснованы.

Подводя итоги следует отметить, что диссертационная работа Гайбуллаевой Зумрат Хабибовны на тему: «Технологические основы получения соединений металлов электротехнического назначения (Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)», является законченной научно-исследовательской работой.

Диссертация по объему и качеству представленного материала, научной новизне и практической значимости 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 2.6.7 – Технология неорганических веществ (технические науки).

**Князев А.В.**
доктор химических наук, профессор, проректор по учебной работе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского Российской Федерации

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23,
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

02.11.2022 г.

Подпись Князева А.В.
Ученый секретарь ННГУ
Л.Ю. Черноморская
Тел. 462-30-21