

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Московский государственный  
машиностроительный университет  
(МАМИ)», кандидат технических  
наук, доцент  
Ю.М. Боровин



2016 г.

## ОТЗЫВ

### ведущей организации

на диссертационную работу Пичугиной Анны Игоревны  
«Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфида  
никеля (II)», представленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

### *Актуальность темы диссертации*

Диссертация Пичугиной Анны Игоревны посвящена исследованию кинетики растворения сульфида никеля (II) в растворах серной кислоты, пероксида водорода и азотной кислоты.

Исследование в данной области позволит разработать технологические рекомендации для усовершенствования существующих и создания новых технологий извлечения никеля из сульфидных руд.

При получении никеля в большей мере используют пиromеталлургические технологии и менее 1% получают гидрометаллургическим методом. Переход на безобжиговые технологии позволит значительно упростить существующие методы, избежать

значительного экологического ущерба возникающего под действием газообразных продуктов ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ) и уменьшить энергозатраты.

Исследование, проведенное Пичугиной А.И., является актуальным, поскольку направлено на извлечение никеля из сульфидных руд, высокоэффективным гидрометаллургическим методом.

***Достоверность и научная новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации***

В диссертационной работе впервые получены математические модели, позволяющие рассчитать удельную скорость растворения сульфида никеля при одновременном изменении концентрации реагента, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия. Методом вращающегося диска получены значения удельных скоростей процессов растворения сульфида в растворах серной, азотной кислот и перексиде водорода. Предложены соответствующие наблюдаемым кинетическим зависимостям обоснованные схемы механизма взаимодействия.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов: рентгенофазового анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, сканирующей зондовой микроскопии.

***Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов***

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные в результате диссертационной работы фундаментальные и прикладные сведения о кинетике и механизме гидролитического и окислительного растворения сульфида никеля расширяют представления о процессах растворения сульфидов цветных металлов и позволяют разработать технологические рекомендации по извлечению никеля из сульфидного сырья.

Полученные результаты диссертационной работы Пичугиной Анны Игоревны могут быть использованы в компаниях, добывающих и перерабатывающих сульфидные медно-никелевые руды или окисленные (силикатные) никелевые руды, а также в некоторых научно-исследовательских центрах по развитию гидрометаллургии.

### ***Оценка содержания диссертации***

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, списка использованных источников и приложений. Общий объем работы – 157 страниц, содержит 62 таблицы и 72 рисунка. Список литературы состоит из 162 работ отечественных и зарубежных авторов.

Во *введении* автор обосновывает актуальность работы, научную новизну, практическую значимость работы, описывает личный вклад автора.

В *первой главе* «Обзор литературных источников и постановка задачи исследования» дан анализ имеющейся литературы по исследованию кинетики гетерогенных процессов, обоснован выбор метода вращающегося диска для изучения процесса растворения сульфида никеля (II). Определены цели и задачи исследования.

Во *второй главе* «Методы исследования процессов растворения сульфида никеля (II)» изложены методы, применяемые в диссертации. Работа выполнена с применением 6 физико-химических методов анализа (переменноточковая полярография, метод вращающегося диска, атомно-абсорбционный анализ, рентгенофазовый анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, сканирующая зондовая микроскопия). Этот раздел дает полное представление об экспериментальной стороне диссертационной работы.

В *третьей главе* «Гидролитическое и окислительное растворение сульфида никеля(II)» представлены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение. Получены удельные скорости растворения сульфида никеля (II) в растворах  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ . Получены

адекватные математические модели процессов, дана их физико-химическая интерпретация, приведены обоснованные схемы взаимодействия.

В четвертой главе «Влияние катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на скорость растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте» представлены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение. Получены математические модели процессов растворения сульфида в азотной кислоте в присутствии катионов железа (III) и меди (II), проведен их анализ.

В заключительной главе сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Анализируя представленное диссертационное исследование можно утверждать, что соискателем:

*Синтезирован* сульфид никеля (II), который по результатам рентгенофазового анализа соответствует на 86% природному минералу – миллериту.

*Исследована* кинетика гидролитического и окислительного растворения синтезированного сульфида никеля (II) в растворах серной кислоты, пероксида водорода, азотной кислоты (в том числе в присутствии катионов железа и меди) методом вращающегося диска в условиях равнодоступной поверхности.

*Изучены* зависимости удельной скорости этих процессов от концентрации реагента, pH раствора, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия.

*Получены* адекватные математические модели, позволяющие рассчитать удельную скорость растворения сульфида никеля при одновременном изменении перечисленных параметров, дана их физико-химическая интерпретация.

*Установлены* режимы взаимодействия, выявлены детали механизма изученных процессов. Предложены соответствующие наблюдаемым кинетическим зависимостям обоснованные схемы взаимодействия.

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в научных журналах, входящих в список ВАК.

По диссертационной работе Пичугиной А.И. имеются следующие замечания:

1. Автор не использует для расчета удельной скорости растворения методы кинетики гетерогенных процессов (Браун М. Реакции твердых тел. пер. с англ. – М.: Мир, 1983. 360 с.).

2. С целью построения механизма растворения необходимо разделить кинетические и диффузионные затруднения, используя закономерности, предложенные В.Г. Левичем и определить порядки скорости растворения по ионам водорода и сульфид-анионам, рассчитать энергию активации.

3. Полученные экспериментальные результаты позволили установить, что скорость растворения не зависит от концентрации кислот, хотя из данных рис. 2 автореферата следует, что в тех пределах, где идет процесс активного растворения, порядок по кислоте не равен нулю. Зависимость логарифма скорости растворения от логарифма концентрации кислот необходимо рассматривать отдельно для каждого из 3-х участков кривой (1 участок от 0 до  $10^{-2}$ ; 2 участок от  $10^{-2}$  до  $10^{0.5}$  и 3 участок от  $10^{0.5}$  до 1 и выше).

4. Из текста диссертации не до конца ясно, какова лимитирующая стадия процесса растворения сульфида никеля в серной кислоте и в присутствии различных стимуляторов. Для анализа лимитирующей стадии растворения необходимо применять методики, разработанные в РХТУ (А.А. Безденежных, В. Сапунов и Р. Шмидт), которые сводятся к ряду стадий: 1) адсорбция ионов водорода и воды; 2) образование кислотных активных центров растворения; 3) выход протонированных комплексов  $[\text{NiHS}]^+$  в раствор.

5. Из диссертации не ясно, какой состав на основе кислоты и стимуляторов оптимален для растворения сульфида никеля. Необходимо

более глубокое моделирование факторов, влияющих на механизм многостадийного процесса растворения.

Высказанные замечания по диссертационной работе не влияют на качество работы, но желательно получить на них ответ.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Содержание диссертационного исследования полностью соответствует специальности 02.00.04 – Физическая химия, а автореферат в достаточной мере отражает содержание самой диссертации.

Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в опубликованных автором материалах, работа апробирована в виде доклада на многочисленных конференциях с международным участием.

Диссертация Пичугиной Анны Игоревны является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Диссертация Пичугиной Анны Игоревны полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, а ее автор Пичугина Анна Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация заслушана и обсуждена на заседании кафедры «Химия» ФГБОУ ВО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)» при участии д.ф-м.н. А.В. Вязьмина, д.т.н. С.С. Иванова, д.х.н. А.Н. Подобаева (протокол № 8 от «18» февраля 2016 г.).

Отзыв составлен заведующим кафедрой «Химия» ФГБОУ ВО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)» к.х.н., доцентом Артамоновой Инной Викторовной.

  
(подпись)

/Артамонова Инна Викторовна/

**Ведущая организация:**

Полное название: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»

Сокращенное название: Университет машиностроения

Почтовый адрес: 107023 г. Москва, ул. Большая Семеновская, д.38

Телефон: +7(495) 223-05-23

Факс: +7(499) 785-62-24

E-mail: artamonova@mami.ru, mami@mami.ru

Официальный сайт: www.mami.ru

**Подпись И.В. Артамоновой удостоверяю.**

Главный ученый секретарь  
Университета машиностроения



/ И.И. Колтунов /

«19» марта 2016 г.

