

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Извлечение цветных металлов из сульфидных соединений с использованием пирометаллургических процессов сопряжено со значительными выбросами в атмосферу токсичных продуктов и большими энергетическими затратами. Разработка экологически менее опасных гидрохимических технологий возможна после получения фундаментальных сведений по кинетике процессов растворения важнейших минералов, прежде всего в кислых средах. Этим обстоятельством обусловлена **актуальность** диссертационной работы А.И. Пичугиной, посвященной исследованию кинетики растворения сульфида никеля (II) в кислотах и в перексиде водорода.

Следует отметить, что для обеспечения равнодоступности поверхности растворяемого минерала и устранения возможного внешнедиффузионного торможения процесса диссертант использовал в работе вращающийся диск (дисковый электрод). Только для этого случая, согласно решению полной системы уравнений гидродинамики (В.Г. Левич), сохраняется постоянная толщина диффузионного слоя по всей поверхности образца. Для оптимизации исследований применялся полный факторный эксперимент.

Научная новизна диссертационной работы А.И. Пичугиной заключается в том, что в ней впервые в условиях равнодоступности поверхности и отсутствии внешнедиффузионного торможения получены зависимости удельных скоростей процесса растворения сульфида никеля (II) от температуры и концентрации растворов азотной и серной кислот, а

также – от концентрации пероксида водорода. Установлены кинетические уравнения процессов, предложены схемы механизмов растворения сульфида никеля (II) в указанных реагентах. Полученные кинетические уравнения могут быть использованы при разработке новых и для усовершенствования существующих технологий извлечения никеля из сульфидного сырья. Этим определяется **практическая значимость** работы.

Хорошая техника анализа и воспроизводимость экспериментальных данных, применение современных физико-химических методов исследования – все это обеспечивает надежность и достоверность полученных результатов.

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

Во **введении** автор обосновывает актуальность исследуемой темы, научную новизну и практическую значимость работы. Здесь же указывается личный вклад автора, из которого можно заключить, что автор принимал непосредственное участие во всех проведенных экспериментальных исследованиях, в анализе и интерпретации результатов.

В **первой главе** «Обзор литературных источников и постановка задачи исследования» дан анализ литературы, рассмотрены теоретические положения и проанализированы основные методы исследования кинетики процессов растворения, обоснована необходимость применения метода вращающегося диска как наиболее совершенного при изучении кинетики процессов растворения. Описаны современные методы планирования эксперимента и математического моделирования кинетики процессов растворения. Показано, что сочетание метода вращающегося диска с

возможностями математического планирования является эффективным при построении кинетических моделей процессов растворения. Определены цели и задачи исследования.

Во **второй главе** диссертационной работы изложены методика изучения кинетики растворения с использованием вращающегося диска, описаны применяемые методы анализа растворов, структуры и состояния поверхности образцов: переменноточковая полярография, атомно-абсорбционный анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия и сканирующая зондовая микроскопия. Этот раздел дает полное представление об экспериментальной стороне диссертационной работы.

В **третьей главе** работы представлены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение. Изучены зависимости удельной скорости растворения сульфида никеля (II) в растворах H_2SO_4 , H_2O_2 , HNO_3 от концентрации реагентов, температуры, pH раствора, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия. Получены математические модели процессов и проведена их физико-химическая интерпретация, установлены режимы взаимодействия, выявлены лимитирующие стадии. Предложены обоснованные схемы взаимодействия.

В **четвертой главе** диссертации приведены экспериментальные данные по влиянию катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} на скорость растворения сульфида никеля(II) в азотной кислоте. Установлено, что указанные ионы являются катализатором процесса. Предложены математические модели процессов, дана их физико-химическая интерпретация.

Диссертационная работа заканчивается формулировкой основных результатов и выводов: результаты являются новыми, а выводы – обоснованными.

Работа А.И. Пичугиной прошла апробацию на 10 научных конференциях с международным участием. Автором опубликованы 16 печатных работ: 7 статей, из них 4 статьи опубликованы в изданиях,

рекомендованных ВАК. Опубликованные материалы и автореферат в полной мере отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа Пичугиной А.И., несомненно, представляет собой законченную квалификационную работу, актуальность, научная новизна и практическая значимость которой не вызывают сомнений.

Наряду с отмеченными достоинствами в работе имеется и ряд недостатков, они заключаются в следующем.

1. Вызывает вопросы обсуждение автором механизма процесса растворения NiS в растворе серной кислоты (стр. 68, уравнения 3.15 – 3.19). С одной стороны, утверждается, что лимитирующей стадией является гидролитическое разложение продуктов гидратации поверхности - стадия (3.19). А с другой стороны, сообщается, что «..наиболее медленной стадией выступает адсорбция ионов гидроксония и процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения».

2. Рисунки 3.4 и 3.6, с одной стороны, и рисунок 3.5, с другой стороны, противоречат друг другу. Из первых видно, что скорость процесса W практически **линейно** возрастает с температурой T . Но в тоже время опытные точки в аррениусовских координатах (рис. 3.5) лежат вдоль прямой, т.е. зависимость W от T экспоненциальная.

3. На рис.3.3 приведена зависимость $\lg W$ от $\lg C$. Автор выделяет три характерных участка на кривой. Для среднего участка, где наблюдается наиболее сильный рост скорости при увеличении концентрации кислоты C , данные не обработаны, кинетическое уравнение почему-то не получено (это сделано только для крайних участков зависимости).

4. При растворении NiS в азотной кислоте найдена аномально низкая энергия активации 3,6 кДж/моль. Диффузия **даже в газах** сопровождается энергией активации больше 4-5 кДж/моль, а здесь диффузия из твердой фазы в жидкость. Объяснения этому наблюдению нет.

5. В тексте диссертации множество грамматических «дефектов». Так, на стр. 13 «Кинетика гетерогенной теории.», «Произведение растворения..»

на стр. 19 и т.д. В уравнениях (1.26) и (1.32) нет равенства по Ni. Константа скорости обозначена K , а не k , как это принято.

Приведенные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации. В целом диссертационная работа А.И. Пичугиной является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научно-практическая задача интенсификации процессов гидрометаллургического извлечения никеля из руд и концентратов.

Результаты диссертационной работы Пичугиной А.И. могут быть использованы в научно-исследовательских центрах по развитию гидрометаллургии и производственных компаниях, добывающих и перерабатывающих сульфидные медно-никелевые руды или окисленные (силикатные) никелевые руды. В качестве примера можно указать: ОАО «Южуралникель», ОАО «Уфалейникель» и Режский никелевый завод и т.п.

Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 -физическая химия в области исследований п. 3: «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 7: «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика»; п. 11: «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссертационная работа «Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфида никеля (II)» по поставленным задачам, актуальности и новизне **удовлетворяет** требованиям ВАК Минобрнауки России, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Пичугина Анна Игоревна **заслуживает присуждения**

