

ОТЗЫВ

официального оппонента Мальцева Геннадия Ивановича о диссертационной работе Бакирова Альфита Рафитовича “Переработка сернокислых никельсодержащих растворов с использованием аммиака”, представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

Рецензируемая работа А.Р. БАКИРОВА, посвященная теоретическому обоснованию и практическому использованию в качестве сырьевой базы для рецикла никеля некоторых видов изделий и материалов, имеющих короткий срок службы, в том числе, кислые сульфатные никелевые электролиты с примесными компонентами, является безусловно **актуальной**.

Целью работы является научное обоснование и поиск технических решений проблемы рецикла никеля в сфере его производства и потребления.

В порядке достижения цели работы диссертант поставил и решил ряд **новых научно–практических задач**:

- выполнен анализ системы «NiSO₄ – H₂SO₄» в присутствии примесных компонентов;
- осуществлен синтез аммонийного сульфата никеля и его фракционирование в восходящем потоке с переменным гидродинамическим режимом;
- исследован и реализован процесс изогидрической кристаллизации двойной аммонийной соли никеля;
- проведена твердофазная конверсия никель–аммоний сернокислого в гидроксид никеля (II).

Наиболее существенные результаты, определяющие **научную новизну** диссертации А.Р. Бакирова, состоят в следующем:

- установлены особенности захвата примесных компонентов двойной аммонийной солью никеля в процессе ее синтеза и последующей кристаллизации;
- гидратные формы железа и мышьяк представляют механическую смесь с кристаллами двойной соли; цинк, медь, кобальт склонны к образованию

собственных двойных солей, изоморфных с никелевым макрокомпонентом;

– использован восходящий поток с переменным гидродинамическим режимом для разделения неизоморфных примесных компонентов и кристаллической фазы двойной аммонийной соли никеля;

– предложен непрерывный способ получения гидроксида никеля (II) кристаллической структуры прямой конверсией двойной никелевой соли в щелочном растворе с возможностью изменения полной удельной поверхности в широких пределах.

Практическая значимость данной работы состоит в том, что:

– обоснованы принципы рецикла никеля в сфере производства и потребления, обеспечивающие решение сырьевых и экологических проблем;

– предложен способ переработки никельсодержащих техногенных растворов с извлечением никеля в продукт более 95 %;

– выполнен синтез гидроксида никеля методом твердофазной конверсии, сокращающий общий цикл производства более чем в два раза;

– использован восходящий поток с переменным гидродинамическим режимом для эффективного разделения аморфной и кристаллической фаз в одну стадию процесса.

Достоверность результатов выполненных исследований и расчетов обеспечена комплексом химических, физико-химических методов исследования (термогравиметрия, атомная эмиссионная спектрометрия с индукционно связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, титриметрия, фотометрия, полярография, УФ– и ИК–спектроскопия) и базируется на использовании нормативно–методической, метрологической и сертифицированной документации.

Результаты диссертации прошли надежную **апробацию** на всероссийских и международных научно–практических конференциях, а также при рецензировании статей, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора обеспечен непосредственным участием на всех

этапах выполненной работы, в обобщении и анализе полученных результатов, в подготовке научных публикаций.

Диссертационная работа изложена на 114 страницах машинописного текста, включая 31 рисунок и 22 таблицы, состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Список использованной литературы содержит 133 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель исследований по теме диссертации и основные положения, характеризующие научную новизну и практическую значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертационной работы представлены сведения об источниках и объемах образования серноокислых никельсодержащих растворов; проведена сравнительная характеристика известных способов утилизации и переработки серноокислых никельсодержащих растворов; определены основные трудности, возникающие при переработке подобных растворов.

Выполнен аналитический обзор методов очистки веществ и показаны основные области их применения. Указаны основные достоинства и недостатки методов очистки. Наиболее полно рассмотренные кристаллизационные методы очистки веществ, которые выбраны в качестве основополагающего метода в диссертационной работе.

Проведен анализ методов получения гидроксида никеля (II). Показано, что традиционные методы получения гидроксида никеля (II), сливанием растворов, имеют ряд существенных недостатков, в частности, образование аморфного гидроксида никеля, что существенно усложняет последующие технологические операции. Получение кристаллического гидроксида никеля связано с использованием промежуточной сушки. Еще одним существенным недостатком является образование большого количества промывных вод.

На основе проведенного анализа обоснован выбор приоритетных объектов и направление исследования, заключающееся в разработке физико-химических основ процесса рециклинга никеля из электролитов с избыточным

содержанием серной кислоты и сокращения объема промывных вод на стадии получения гидроксида никеля.

Во второй главе диссертационной работы представлены результаты экспериментальных исследований синтеза двойной аммонийной соли никеля из сернокислых никельсодержащих растворов и хвостовых маточных растворов медеэлектролитных комбинатов. Синтез осуществляли обработкой исходного раствора аммиачной водой, скоростью подачи которой регулировали температурный режим ($\sim 80^\circ\text{C}$) экзотермического процесса. Выявлены процессы кристаллизации двойной соли и образования бело-серого аморфного осадка арсената железа при pH 1–2,5. Результаты экспериментов обобщены в форме математических зависимостей в виде полных полином, что позволяет оценить вклад каждого фактора на равновесный коэффициент сокристаллизации цинка с двойной аммонийной солью никеля: наибольшее влияние на величину коэффициента сокристаллизации оказывают факторы увеличивающие скорость диффузии через приграничный слой возле поверхности кристаллов, а именно, скорость перемешивания реакционного объема и изменение температуры.

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты очистки двойной аммонийной соли никеля от примесных компонентов двумя методами: гидролитическая очистка и фракционная кристаллизации.

Гидролитическую очистку проводили обработкой горячего насыщенного раствора двойной соли никеля аммиачной водой. Оптимальным значением pH среды можно считать 7,0. При большем значении pH происходит обратное растворение примесей цинка и меди с образованием аммиачных комплексов, что ведет к загрязнению двойной соли никеля при кристаллизации. Содержание металлов-примесей в кристаллах двойной соли никеля составило 0,6–1,1 масс.%

Для реализации процесса фракционной кристаллизации использовали противоточную перекристаллизацию с вводом воды на последние три стадии. Процесс реализован в трех реакторах. Степень кристаллизации составила 0,8 на каждой стадии. После 9 стадий перекристаллизации получен продукт реактивной чистоты.

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты получения гидроксида никеля (II) из двойной аммонийной соли никеля путем твердофазной конверсии.

Для реализации конверсии использованы два типа реакторов, идеального смешения, представляющий собой аппарат с механическим перемешивающим устройством, и идеального вытеснения, аппарат колонного типа, оснащенный завихряющими тарелками и принудительной пульсацией восходящего потока.

В первом случае, осаждение гидроксида никеля вели в периодическом режиме с постепенной загрузкой кристаллов двойной соли в щелочной раствор. После загрузки расчетного количества двойной соли перемешивание пульпы продолжали в течение 15 мин, затем пульпу направляли на выделение и промывку гидроксида никеля. Во втором случае, процесс конверсии вели в непрерывном режиме в пульсационной колонне. Двойную соль никеля подавали непрерывно в верхнюю часть колонны, а разгрузку полученного гидроксида никеля по мере его накопления проводили из нижней части колонны. В качестве восходящего потока использовали щелочной раствор, который подавали в нижнюю часть колонны, а сливали через верхний перелив.

Отмывку гидроксида никеля от примесных компонентов проводили, используя в качестве восходящего потока дистиллированную воду со скоростью 5-10 м/час из условия фракционирования твердой фазы. При этом «аморфная» фаза гидроксида никеля удалялась вместе с верхним сливом колонны и собиралась в отстойнике. Отмытую кристаллическую фазу по мере накопления выводили с нижней разгрузкой колонны.

Установлено, что гидроксид никеля (II) при твердофазной конверсии никель аммоний сернокислого может быть получен в трех различных модификациях: «аморфная» с минимальным размером агрегатов, «кристаллическая» по своим размерам и форме близкая к исходной соли и «сферическая», имеющая округлые формы.

Установлено, что форма получаемой твердой фазы «кристаллического» или «сферического» типа определяется исходной концентрацией осадителя.

Положительно оценивая диссертационную работу Бакирова А.Р., можно отметить, что исследования выполнены на современном научном, методическом и экспериментальном уровнях, содержат новые научные результаты и положения, выносимые на защиту; логически связаны и отражают личный вклад диссертанта, заключающийся в теоретическом обосновании основных положений, выносимых на защиту, подготовке и непосредственном участии в получении экспериментальных результатов, в подготовке научных публикаций и непосредственном участии в промышленных испытаниях.

Основные научные результаты опубликованы в ведущих рецензируемых периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Работа автора вносит существенный вклад в научное обоснование, разработку и совершенствование практических мер, направленных на комплексную переработку полиметаллического техногенного сырья и рекуперацию цветных металлов в составе товарных продуктов, а также сокращение площадей, занимаемых шламохранилищами, рудо- и золоотвалами.

Предложенные диссертантом новые научные подходы и технологические решения строго аргументированы и критически оценены по сравнению с известными положениями и разработками.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к работам, направляемым для опубликования в открытой печати.

Несмотря на общую высокую оценку рассматриваемого исследования, по работе необходимо сделать несколько замечаний:

1. Какие физико-химические методы были дополнительно использованы для идентификации состава соединений, образующихся при синтезе двойной аммонийной соли никеля?

2. Не объяснено отсутствие третьего графика и соответствующей полиномиальной зависимости коэффициента сокристаллизации цинка с двойной аммонийной солью никеля от степени пересыщения и скорости вращения мешалки. Критерием адекватности результирующего уравнения (2.15) служит соизмеримость величин коэффициента сокристаллизации, полученных расчет-

ным путем и в ходе дополнительных экспериментов при ранее не использованных значениях степени пересыщения, скорости вращения мешалки и температуры.

3. В табл.2.7, наряду с практическими показателями, не приведены рассчитанные значения степени извлечения никеля из технологических растворов.

4. Какова востребованность у потенциальных потребителей, так называемой, технической двойной аммонийной соли никеля, содержащей примеси выше уровня реактивной чистоты?

5. Согласно данным, представленным на рис.3.4 и 3.5, при уменьшении степени кристаллизации от 1,0 до 0,1 коэффициент очистки кристаллов двойной соли увеличивается. Чем объяснить, что, противоточную перекристаллизацию (рис.3.6) проводили при степени кристаллизации $\alpha = 0,8$?

6. Какова экономическая целесообразность получения двойной аммонийной соли никеля реактивной чистоты методом многостадийной перекристаллизации?

7. Чем объяснить более высокую плотность гидроксида никеля, полученного традиционным способом в сравнении с твердофазной конверсией: 1,42 и 1,33 г/см³, соответственно?

8. Рукопись диссертации недостаточно внимательно отредактирована – в тексте содержатся опечатки и описки на страницах 13, 14, 17, 19, 23, 29, 67; ссылки 1, 19, 21, 27, 107 и 119 в библиографическом списке оформлены с ошибками.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Бакирова А.Р.

По новизне и актуальности полученных результатов, научно-методическому уровню и практической значимости диссертация “Переработка сернокислых никельсодержащих растворов с использованием аммиака” представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от

30 января 2002 г. № 74 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 г. № 475).

Ее автор **Бакиров Альфит Рафитович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – “Металлургия черных, цветных и редких металлов” за разработку технических и технологических решений в области комплексной переработки техногенного сырья с извлечением попутных элементов, разработки новых и усовершенствовании существующих ресурсо- и энергосберегающих технологий, для металлургической и смежных отраслей промышленности для минимизации приоритетных техногенных факторов воздействия на окружающую среду.

Автореферат соответствует содержанию диссертации, а публикации автора с достаточной полнотой передают ее содержание.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник,
доктор технических наук

Мальцев Геннадий Иванович

Адрес организации: 624091, Свердловская область, г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, д. 1, ОАО «Уралэлектромедь», mgi@elem.ru

03 сентября 2014 года

Подпись Г.И. Мальцева заверяю:

