

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.04, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 20.06.2024 г. № 52

О присуждении Егорову Сергею Александровичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Сорбционное извлечение родия(III) из хлоридных растворов» по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (химические науки) принята к защите 18 апреля 2024 г. (протокол заседания № 51) диссертационным советом 24.2.383.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации №: 368/нк от 20.12.2018 г.

Соискатель Егоров Сергей Александрович, 1992 года рождения.

В 2015 году соискатель окончил специалитет в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». В 2019 году окончил очную аспирантуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», в настоящее время работает ассистентом кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Блохин Александр Андреевич, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», г. Москва, лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, заведующий лабораторией;

Касиков Александр Георгиевич, кандидат химических наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, лаборатория разработки и внедрения процессов химической технологии, заведующий лабораторией.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Общество с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Калашниковой Марией Игоревной, доктором технических наук, заведующей Лабораторией гидрометаллургии, утвержденном Цымбуловым Леонидом Борисовичем, доктором технических наук, директором Департамента по исследованиям и разработкам ООО «Институт Гипроникель» указала, что рассматриваемая диссертация оценивается только положительно. По мнению ведущей организации диссертационная работа Егорова С.А. по актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов удовлетворяет критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), является законченной научно-квалификационной

работой, в которой изложено новое научно обоснованное технологическое решение, имеющие существенное значение для гидрометаллургии металлов группы платины, в частности родия, а ее автор, Егоров С.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (химические науки). Результаты диссертационной работы Егорова С.А. могут представлять большой интерес для ряда вузов, научно-исследовательских и производственных организаций. С ними следует ознакомить Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (Горный институт), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (в составе Российского технологического университета МИРЭА), Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии (АО «ВНИИХТ»), Институт металлургии УрО РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, АО «ГК «Русредмет», Уфимский институт химии РАН, ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», НИЦ «Гидрометаллургия», ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова», АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», АО «Уральские Инновационные Технологии», АО «Приокский завод цветных металлов».

Соискатель имеет 11 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах по списку ВАК РФ, 3 из которых включены в международные реферативные базы (*Web of Science*, *Scopus*), получен 1 патент на изобретение, тексты 3 докладов и тезисы 3 докладов на международных конференциях. Авторский вклад соискателя заключается в его непосредственном участии на всех этапах работы, таких как: сбор и анализ имеющихся литературных данных, проведение экспериментальных исследований, обработка и анализ полученных экспериментальных данных, подготовка публикаций по выполненной работе.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Егоров, С.А. Ионообменное извлечение родия из растворов с высокой концентрацией хлорида аммония / С.А. Егоров, И.А. Турцева, А.А. Блохин, М.А. Михайленко // Цветные металлы. – 2022. – № 8. – С. 27-33.

2. Егоров, С.А. Особенности сорбции родия(III) из хлоридных растворов на ионите с тиомочевинными функциональными группами / С.А. Егоров, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 9. – С. 1311-1316.

3. Егоров, С.А. Сорбционное извлечение родия из многокомпонентных хлоридных растворов / С.А. Егоров, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, А.В. Татарников // Цветные металлы. – 2020. – № 3. – С. 74-78.

4. Егоров, С.А. Кинетика сорбции родия(III) из хлоридных растворов на ионите с тиомочевинными функциональными группами / С.А. Егоров, В.А. Куразова, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2019. – № 49 (75). – С. 3-8.

5. Пат. 2682907 Российская Федерация, МПК С22В 11/00, С22В 3/24. Способ извлечения родия из многокомпонентных хлоридных растворов / Егоров С.А., Татарников А.В., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». – № 2018116270; заявл. 28.04.2018; опубл. 22.03.2019, Бюл. № 9. – 7 с.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

1 – Рычков Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры редких металлов и наноматериалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург;

2 – Батуева Татьяна Дмитриевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь;

3 – Красилов Сергей Анатольевич, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург;

4 – Мельников Алексей Михайлович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник НТЦ ОАО «Красцветмет», г. Красноярск;

5 – Шагало Владимир Владимирович, кандидат химических наук, доцент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий

Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

6 – Лихникевич Елена Германовна, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник технологического отдела Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского», г. Москва;

7 – Карелин Владимир Александрович, доктор технических наук, профессор отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

8 – Буслаева Татьяна Максимовна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких элементов имени Большакова К.А., Волчкова Елена Владимировна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии редких элементов имени Большакова К.А., Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва.

9 – Трошкина Ирина Дмитриевна, доктор технических наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва;

10 – Литвинова Татьяна Евгеньевна, доктор технических наук, профессор кафедры общей и физической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», г. Санкт-Петербург;

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, проведен глубокий анализ полученных результатов, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

Рычков В.Н.

1) Все лабораторные опыты проведены с использованием концентрированных растворов родия. Реальные растворы, на извлечение родия из которых нацелена работа Егорова С.А., содержат незначительные количества его. Будут ли выводы,

полученные при исследовании сорбции родия из богатых растворов, справедливыми для бедных?

2) К сожалению, в автореферате не содержатся данные о разработанной и предложенной к испытанию технологической схеме. Нет данных об испытании схемы в опытном или укрупненном вариантах. Нет сведений о результатах таких испытаний и актах, подтверждающих положительный эффект.

Батуева Т.Д.

3) На сколько обосновано применение изученного сорбционного процесса с точки зрения экономики?

4) Не проверена возможность повторного использования сорбента после десорбции.

Красиков С.А.

5) На стр. 9, предпоследний абзац, обсуждаются спектры родийсодержащих растворов с различным соотношением соляной кислоты и хлорида аммония, но не указано, о каком соотношении идет речь, массовом соотношении или, может быть, мольном соотношении.

6) Судя по рис. 10, стр. 17, анионит S9841 имеет более высокую избирательность к родию, чем анионит S984, но основное внимание в работе почему-то уделено S984.

7) В работе (стр. 15, 16) показано, что повышение температуры приводит к существенному увеличению скорости и полноты десорбции родия раствором тиомочевина. Возникает вопрос, почему тогда авторы ограничились температурой 56 °С?

Мельников А.М.

8) В качестве замечаний можно отметить то, что из графиков на рисунке 2 не видно, что коэффициенты распределения для различных сорбентов увеличиваются до 8–10 раз после предварительного выдерживания растворов при температуре 80 °С, как это указано в тексте, поскольку на них представлены зависимости логарифмов коэффициентов распределения от кислотности растворов. Вероятно, значения самих коэффициентов распределения, а не их логарифмов приведены в тексте самой диссертационной работы.

9) Проводились ли исследования изменения полноты десорбции родия после нескольких циклов сорбции-десорбции для того, чтобы иметь представление о сроке службы сорбентов. Если не проводились, то планируются ли такие исследования?

Шагалов В.В.

10) С чем связано ограничение температуры предварительного нагрева хлоридного раствора родия до 80 °С, а не выше?

11) Из текста автореферата непонятно, учитывалась ли разная сорбционная емкость исследованных ионообменных смол при сопоставлении их коэффициентов распределения (рис.2)?

12) Во втором пункте заключения не указан диапазон концентраций, в котором происходит увеличение коэффициентов распределения родия в 3-10 раз. Рис.3 плохо читаем. Для лучшего восприятия рис.3 кривые лучше было бы изобразить в цвете.

13) Кинетика сорбции родия изучалась на ионообменных смолах Puromet MTS9840 и Puromet MTS9140 в диапазоне температур от 20 до 60 °С. В паспортных характеристиках ионообменной смолы Puromet MTS9840 (<https://www.purolite.com/product/ru/mts9840>) указано ограничение максимальной рабочей температуры – 35 °С. Чем объясняется выбор температурного интервала исследований для ионообменной смолы Puromet MTS9840?

Лихникевич Е.Г.

14) Из текста автореферата непонятно, чем обусловлен выбор раствора тиомочевины для десорбции Rh(III) из исследуемых ионитов.

15) В работе приведены результаты исследований по сорбции МПГ из поликомпонентной системы. При этом, автором не приведены данные о поведении рутения и иридия на стадии десорбции и качественных характеристиках получаемых элюатов.

16) Несомненно, результаты рассматриваемой диссертационной работы характеризуются научной новизной. При этом, размытость формулировок научной новизны несколько снижает ее значимость и общее впечатление. Хотелось бы видеть более лаконичное изложение.

Карелин В.А.

17) Отсутствует объяснение, почему коэффициенты распределения родия при сорбции на большинстве ионитов возрастают при повышении концентрации HCl от 0,5 до 6 моль/л.

18) Изучалась ли пористая структура протестированных ионообменных смол?

19) На стр. 18, первый абзац сверху, сказано, что глубокого извлечения родия на тиомочевинном ионите S914 можно добиться только при проведении сорбции при повышенной температуре (56 °С). Возникает вопрос, в чем причина столь сильного влияния температуры сорбции на извлечение родия на тиомочевинном ионите.

Буслаева Т.М., Волчкова Е.В.

20) Из текста автореферата не совсем понятно, устойчив ли образующийся при нагревании ион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в растворах после их охлаждения. И связанный с этим вопрос: сорбцию проводили с растворами, полученными сразу после изотермической выдержки (горячими) или эти растворы гарантированно содержат форму $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и после охлаждения и выдерживания в течение какого-то времени?

21) При описании состояния комплексов родия(III) в растворах автор ссылается на литературные данные, но сами литературные источники при этом не указываются.

22) Не обоснован выбор сопутствующих ионов Ce(III) , Sn(IV) , причем снижение емкости по родию в присутствии сопутствующих элементов в автореферате констатируется без обсуждения, что, несомненно, было бы интересно. Возможно, в ходе защиты ответ на это замечание будет получен.

23) Поскольку результаты работы апробированы на реальных системах, целесообразно было бы их защитить их патентом на изобретение.

Трошкина И.Д.

24) Из текста автореферата не совсем понятно, почему наличие NH_4Cl в растворе снижает коэффициенты распределения родия при сорбции, ведь доминирующим фактором, определяющим состав комплексов Rh(III) является концентрация Cl^- -иона?

25) Не ясно, с чем связана практически горизонтальная зависимость коэффициентов распределения родия от концентрации соляной кислоты в диапазоне 2-6 М (рис. 2) для материала S984, при том что повышение концентрации Cl^- -иона в растворе должно оказывать влияние на состав сорбируемых комплексов Rh(III) .

26) С чем могут быть связаны перегибы на выходных кривых сорбции родия (рис. 9а)?

27) В автореферате недостаточно полно описана методика проведения экспериментов по изучению динамики сорбции: не указан размер колонок и соотношение диаметра колонок к высоте слоя ионитов, отсутствуют сведения о зернении ионитов, скорости пропускания растворов через колонки.

28) Обычно для изучения изменений, происходящих в фазе ионообменных материалов в результате сорбции тех или иных ионов используется метод инфракрасной спектроскопии. Следует пояснить, почему в работе был использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния.

29) В автореферате отсутствуют сведения о выделении родия из тиомочевинных десорбатов.

Литвинова Т.Е.

30) В автореферате отсутствует объяснение, почему замена HCl на NH_4Cl приводит к существенному уменьшению коэффициентов распределения родия при сорбции на исследуемых ионообменных смолах.

31) Следовало пояснить, почему слабоосновные аниониты типа S984, S9841, S985 проявляют существенно более высокую избирательность к родию, чем слабоосновный анионит A111 и сильноосновный анионит A500.

32) Вызывает вопрос, чем обусловлен выбор состава модельных растворов при изучении сорбции родия, а именно, введение в них железа(III), алюминия(III), цинка(II), олова(IV) и церия(III).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлен характер влияния температуры и времени выдерживания хлоридных растворов с различной концентрацией хлороводородной кислоты в отсутствии и присутствии хлорида аммония на скорость и полноту реакций замещения молекул воды во внутренней координационной сфере родия(III) на хлорид-ионы;

предложен метод перевода инертных аквахлоридных комплексов родия(III) в наиболее активную форму – лабильные хлоридные или в аквахлоридные комплексы, но с большей степенью замещения молекул воды на хлорид-ионы, заключающийся в выдерживании родийсодержащего хлоридного раствора при повышенной температуре в течение заданного промежутка времени;

доказано, что перевод родия(III) в наиболее насыщенные по хлорид-иону комплексы приводит к значительному повышению полноты извлечения родия(III) при сорбции на полиэтиленполиаминных и тиомочевинных ионитах;

выявлено, что при сорбции родия(III) из хлоридных растворов в широком диапазоне концентраций хлороводородной кислоты в отсутствии и присутствии хлорида аммония и ионов цинка(II), алюминия(III), железа(III), олова(IV), церия(III), выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °C, наиболее

высокой способностью к сорбции родия(III) обладают иониты с полиэтиленполиаминными и тиомочевинными функциональными группами;

подобран наиболее эффективный элюент для десорбции родия(III) с полиэтиленполиаминного и тиомочевинного ионитов;

установлено, что анионит с полиэтиленполиаминными функциональными группами сорбирует родий(III) по механизму анионного обмена, а ионит с тиомочевинными функциональными группами – преимущественно за счет комплексообразования с его функциональными группами;

определены стадии, лимитирующие скорость сорбции родия(III) анионитом с полиэтиленполиаминными и ионитом с тиомочевинными функциональными группами и десорбции родия(III) с полиэтиленполиаминного анионита раствором тиомочевины;

показана возможность глубокого извлечения родия(III) при сорбции из многокомпонентных хлоридных растворов, предварительно выдержанных при температуре 80 °С, на анионитах с полиэтиленполиаминными функциональными группами в динамических условиях с последующей его десорбцией раствором тиомочевины.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

применительно к проблематике диссертации результативно, с получением обладающих новизной данных использован комплекс классических и современных физико-химических методов исследований: фотоколориметрия, гравиметрия, электронная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения и спектроскопия комбинационного рассеяния;

изложен новый материал о формах нахождения родия(III) в хлоридных растворах в зависимости от температуры и продолжительности выдерживания растворов, концентрации хлороводородной кислоты и хлорида аммония;

представлены теоретические и экспериментальные результаты исследований по равновесию, кинетике и динамике сорбции родия(III) из хлоридных растворов различного состава ионитами различной функциональности и десорбции родия(III) из них;

рассмотрена природа сорбции родия(III) на полиэтиленполиаминных и тиомочевинных ионитах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

предложен способ глубокого извлечения родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов, включающий операции перевода родия(III) в сорбционно активную форму путем предварительного выдерживания растворов при температуре не менее 80 °С в течение заданного времени, сорбции его на анионите с полиэтиленполиаминными функциональными группами и десорбции родия(III) из анионита подкисленным раствором тиомочевины при температуре не менее 56 °С;

представлены результаты проверки разработанного способа на модельных растворах и на реальном производственном растворе аффинажного завода АО «УРАЛИНТЕХ».

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением надежных физико-химических методов, стандартной измерительной аппаратуры, воспроизводимостью данных, полученных при многократном повторении экспериментов, и согласованием полученных автором данных с результатами подобных исследований, описанных в литературе;

теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным научным представлениям, отраженным в литературе по теме диссертации;

идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования;

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов;

установлено качественное совпадение авторских экспериментальных данных с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике;

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в проведении поиска и анализе научно-технической литературы по тематике работы, непосредственном участии в постановке задач и в разработке плана работы, проведении экспериментов по исследованию состояния родия(III) в хлоридных растворах, равновесия, кинетики и динамики сорбции родия(III) ионитами различной функциональности и десорбции родия(III) из них, анализе и обобщении экспериментальных данных, подготовке

публикаций. Основная часть изложенных в диссертации исследований выполнена автором лично либо при его непосредственном участии.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

Чежина Н.В.

1. Какое соединение родия Вы использовали в своих экспериментах?
2. А есть такой сертифицированный реактив?

Потехин В.В.

3. Диакватетрахлоридный комплекс родия(III), представленный на слайдах 7 и 8, едва ли имеет заряд -2. Видимо, это опечатка?

4. Реакции лигандного замещения – это равновесные реакции. Вы смотрели константы нестойкости комплексных соединений родия(III) в зависимости от лигандного окружения? Как это согласуется с результатами, которые Вы получили, изучая составы методом электронной спектроскопии? Может быть, у Вас в тексте диссертации приводятся литературные данные по термодинамическим параметрам данных комплексных соединений? В принципе, это все рассчитывается, зная общую константу равновесия и парциальные константы нестойкости $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$. Было бы интересно сравнить расчетные данные и фактические.

5. Вы уверены, что у Вас чисто аквакомплекс родия(III), а не гидроксокомплекс? Родий(III) - это сильная кислота Бренстеда.

6. Какое понятие Вы вкладываете в термин «лабильный комплекс»?

7. На слайде 12 Вы описываете характеристики анионитов и приводите структуру функциональных групп, закрепленных на полимерном носителе. Это же производные этилендиамина? Где тут анионы? Это не ионогенные группы?

8. Что Вы хотели показать на графике, представленном на слайде 25, слева? Что такое F и t ? Откуда получается $\sqrt{t}$?

9. Что такое D в таблице на 27 слайде?

10. В уравнении реакции псевдопервого порядка равновесная емкость больше или меньше емкости ионита в момент времени, и зачем в этом уравнении нужна единица внутри скобок?

Лопатин С.И.

11. Какая основная цель вашей работы: извлечение элементарного родия или родия в какой-то форме, например, в виде каких-то комплексов?

12. Можно ли родий(III) из раствора выделить в виде металла?

13. Правильно ли я понимаю, что для Вас самое главное заменить воду во внутренней координационной сфере комплексов родия(III) на хлорид-ион? И у Вас хлоридные комплексы родия(III) более лабильны, т.е. в этой форме удобнее всего извлекать родий из растворов? Как влияет время и температура выдерживания растворов на степень извлечения родия?

14. При выдерживании родийсодержащих растворов вы ограничились температурой 80 °С, а 90 °С – это хуже?

15. Правильно ли я понимаю, что на рисунках, представленных на слайде 6, вы выбираете какой-то из комплексов и смотрите зависимость концентрации этого комплекса от времени и температуры? Какой из представленных спектров отвечает присутствию в растворе родия(III) в наиболее активной форме?

Федоров Ю.С.

16. Какая новизна в вашей работе по извлечению родия(III)?

17. В своей работе Вы использовали несколько видов анионитов с полиэтиленполиаминными группами с близкими свойствами. С чем связан выбор такой группы ионитов? Почему для иллюстрации не взяли катионит или анионит с группами ЧАО, например АВ-17-8?

18. Какой вывод Вы сделали на основании данных по кинетике сорбции родия(III) на тиомочевинном ионите? Какое там у вас идет взаимодействие?

Соискатель Егоров С.А. согласился с замечаниями и ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Мы использовали хлорид родия(III).

2. Да. Хлорид родия(III) – это сертифицированный товарный реактив.

3. Согласен с замечанием, допущена опечатка, заряд у диакватетрахлоридного комплекса родия(III) должен быть равен -1.

4. Константы устойчивости в тексте диссертации не приводятся. Мы проанализировали большое число оригинальных работ и обнаружили, что константы устойчивости хлороаквакомплексов родия(III), рассчитанные разными авторами, различаются. Связано это с различием в условиях определения констант устойчивости в разных работах, в частности, с отсутствием надежных сведений о степени приближения исследуемых систем к состоянию равновесия. На это же в своих работах указывает и Т.М. Буслаева, признанный специалист в области исследования состояния платиновых металлов в хлоридных растворах.

5. В нашей работе исследовались растворы с концентрацией хлороводородной кислоты от 2 моль/л и выше. Гидроксокомплексы родия(III) образуются в

нейтральных и слабокислых растворах. Поэтому в растворах, с которыми мы имели дело, гидроксокомплексы отсутствовали.

6. Под термином «кинетическая лабильность» мы подразумеваем реакционно-способность того или иного комплекса родия(III), а именно величину скорости обмена лигандов во внутренней координационной сфере. Координационно насыщенный гексахлоридный комплекс родия(III) кинетически существенно более лабилен и, следовательно, реакционноспособен по сравнению с аквахлоридными комплексами.

7. В кислой среде атомы азота, входящие в состав полиэтиленполиаминных групп анионитов, протонируются и приобретают положительный заряд, который нейтрализуется хлорид-ионами, которые, в свою очередь, могут обмениваться на отрицательно заряженные хлоридные комплексы родия(III).

8. F – это степень достижения равновесия, а t – время контакта ионита с раствором. На слайде 25 приведены критериальные зависимости F от $\sqrt{t}$ и $-\lg(1-F)$ от t , которые используются для выявления стадии, лимитирующей скорость процесса сорбции. Известно, что, если скорость сорбции лимитируется внутренней диффузией, зависимость F от $\sqrt{t}$ должна быть прямолинейной при относительно невысоких значениях F , а зависимость $-\lg(1-F)$ от t искривляется. Для внешнедиффузионной кинетики характерно искривление зависимости F от $\sqrt{t}$ и прямой ход зависимости $-\lg(1-F)$ от t . Исходя из хода критериальных зависимостей, приведенных на слайде 25, скорость сорбции родия(III) на анионите S984 лимитируется внутренней диффузией.

9. D – это эффективный коэффициент диффузии. На основании температурной зависимости логарифмов коэффициентов диффузии была определена энергия активации процесса сорбции родия(III) на полиэтиленполиаминном анионите, значение которой характерно для внутридиффузионных процессов.

10. Равновесная емкость всегда больше емкости в момент времени. Формы записи уравнения химической реакции псевдопервого порядка бывают разные. На слайде 31 приведен один из наиболее распространенных вариантов записи.

11. Мы извлекаем родий(III) из раствора в ходе сорбции-десорбции в форме тиомочевинных комплексов.

12. Из тиомочевинных десорбатов родий(III) можно выделить в виде сульфида путем доведения рН элюатов до 11,5–12,0 и их кипячения. Сульфид родия может быть переведен в оксид путем прокаливании на воздухе, а оксид восстановлен до металлического родия.

13. Да, хлоридные комплексы родия(III) более лабильны, чем аквахлоридные, и к ним иониты проявляют более высокую избирательность. Поэтому, действительно,

для повышения полноты извлечения родия его необходимо перевести в наиболее насыщенные по хлорид-иону комплексы. Предварительное выдерживание растворов при повышенной температуре приводит к увеличению степени извлечения родия до 95–99 %.

14. Родийсодержащие растворы при повышенной температуре выдерживали на установке, снабженной обратным холодильником. При температуре нагрева выше 80 °С усиливается испарение растворов, поэтому мы ограничились этой температурой.

15. Мы исследовали влияние температуры и времени выдерживания на полноту замещения воды на хлорид-ион во внутренней координационной сфере родия(III). Наиболее активные формы родия(III) – моноаквапентахлоридный и гексахлоридный комплексы, образуются при выдерживании 4 М раствора хлороводородной кислоты при температуре 80 °С в течение 7 ч либо при комнатной температуре не менее 1 года.

16. Научная новизна работы состоит в обнаружении и изучении явления существенного ускорения реакций обмена воды, находящейся во внутренней координационной сфере родия(III), на хлорид-ионы при выдерживании растворов при повышенной температуре и обосновании возможности использования этого явления для повышения полноты извлечения родия из хлоридных растворов сорбцией на некоторых ионообменных смолах.

17. Сорбенты, используемые в работе, были отобраны нами на основании анализа литературных данных по сорбционному извлечению платиновых металлов. Используемые слабоосновные аниониты с полиэтиленполиаминными группами различаются числом атомов азота в функциональных группах либо морфологией матрицы. Родий(III) в хлоридных растворах обычно находится в виде анионных комплексов, поэтому применение для его извлечения катионитов не имеет смысла. Что касается анионитов с группами ЧАО, то в работе приведены данные по сорбции родия(III) сильноосновным анионитом А500. На сильноосновном анионите родий сорбируется существенно хуже, чем на полиэтиленполиаминных анионитах.

18. Мы сделали вывод, что скорость сорбции родия(III) на тиомочевинном ионите лимитируется одновременно скоростью химической реакции и скоростью внутренней диффузии, т.е. скорости этих двух стадий соизмеримы. Данные спектроскопии показали, что при сорбции на тиомочевинном ионите происходит замещение хлорид-ионов во внутренней координационной сфере родия(III) на тиомочевинные группы ионита.

Диссертация Егорова Сергея Александровича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 20 июня 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Егорову С.А. ученую степень кандидата химических наук за решение актуальной задачи по разработке эффективного сорбционного способа извлечения родия(III) из хлоридных растворов различного происхождения, имеющее существенное значение для технологии платиновых металлов в Российской Федерации.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (химические науки), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Чарыков Николай Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Фишер Андрей Игоревич

20 июня 2024 года