

ОТЗЫВ

Официального оппонента Касикова Александра Георгиевича на диссертационную работу Егорова Сергея Александровича на тему «Сорбционное извлечение родия(III) из хлоридных растворов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

Диссертационная работа Егорова Сергея Александровича посвящена исследованию влияния температуры и продолжительности выдерживания хлоридных растворов на состояние содержащегося в них Rh(III), а также сорбции Rh(III) ионообменными смолами различной функциональности, нахождению оптимальных условий подготовки растворов и выявлению наиболее избирательных к Rh(III) типов промышленно выпускаемых ионитов, выбору способа десорбции Rh(III) и извлечению Rh(III) из многокомпонентных хлоридных растворов.

Актуальность работы

Родий является одним из наиболее редких и дорогостоящих элементов среди всех благородных металлов, и поэтому его глубокое извлечение из различных видов сырья имеет важное значение. Необходимость проведения исследования извлечения родия связано также с тем, что при переработке сырья благородных металлов потери родия по сравнению с палладием и платиной наиболее велики. С этой проблемой сталкиваются при переработке сульфидного медно-никелевого сырья, при аффинаже концентратов и при переработке вторичного сырья. В связи с тем, что на практике чаще всего сталкиваются с микроконцентрациями родия, выбор сорбционного способа для его извлечения родия является обоснованным. Несмотря на то, что в последнее время для извлечения платиновых металлов стали использовать сорбенты, извлечение на которых основано на методе молекулярного распознавания, данный метод для родия оказался малоэффективным. Все это обуславливает очевидную актуальность выбранной диссертантом темы исследования, посвященного решению задач извлечения родия сорбционным способом из наиболее распространенных на практике хлоридных растворов с использованием доступных промышленных сорбентов.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается хорошей воспроизводимостью данных, полученных с использованием в работе надежных классических и современных методов исследований и обработки экспериментальных данных.

Материалы диссертации представлены и обсуждены на ряде профильных конференций: XXI и XXIII Международных Черняевских конференциях по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016 и Новосибирск, 2022), V Международной конференции по химии и химической

технологии (Ереван, 2017), Международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Научная новизна

1. Показано, что выдерживание родийсодержащих хлоридных растворов при повышенной температуре ускоряет и повышает полноту реакций замещения молекул воды во внутренней координационной сфере Rh(III) на Cl⁻-ионы и это приводит к заметному возрастанию коэффициентов распределения Rh(III) при его сорбции различными ионитами.

2. Установлено, что наилучшую избирательность к Rh(III) проявляют аниониты с полиаминными функциональными группами, а также иониты с тио- и изотиомочевинными функциональными группами.

3. Доказано, что скоростью лимитирующей стадией сорбции Rh(III) на анионите с полиаминными группами является внутренняя диффузия, а на ионите с тиомочевинными группами – одновременно внутренняя диффузия и химическая реакция, скорости которых близки. Дана оценка значений эффективных коэффициентов диффузии Rh(III), констант скорости химической реакции и эффективных энергий активации.

4. На основании анализа спектров диффузного отражения, комбинационного рассеяния образцов ионитов и электронных спектров пропускания растворов установлено, что анионит с полиаминными функциональными группами сорбирует Rh(III) по механизму анионного обмена, в то время как ионит с тиомочевинными функциональными группами – преимущественно за счет комплексообразования с его функциональными группами.

5. Показано, что десорбция Rh(III) из анионита с полиаминными группами раствором тиомочевины резко увеличивается при повышении температуры и лимитируется скоростью реакции комплексообразования Rh(III), сорбированного анионитом, с тиомочевинной.

Новизна работы подтверждается также получением патента на способ извлечения родия из многокомпонентных хлоридных растворов.

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе проведения экспериментов по сорбционному извлечению Rh(III) из модельных растворов различного состава в статических и динамических условиях установлено, что после выдерживания растворов при повышенной температуре степень извлечения Rh(III) достигает 95–99 %, а его остаточная концентрация в растворах снижается до 2–5 мг/л, что на 10–15 % выше и в 5–10 раз ниже по сравнению с теми же показателями, достигаемыми при сорбции из растворов, не прошедших подготовку. Лучшие результаты обеспечивает использование анионитов с полиаминными функциональными группами, что позволило использовать их для глубокого извлечения Rh(III) из

многокомпонентных хлоридных растворов при переработке раствора аффинажного завода АО «УРАЛИНТЕХ».

Данные о формах нахождения аквахлоридных комплексов Rh(III) в растворах в зависимости от температуры и продолжительности выдерживания растворов, концентрации HCl и NH₄Cl, результаты исследований по сорбции Rh(III) ионитами различной функциональности и информация о природе его сорбции на некоторых ионитах могут быть использованы как справочные данные при разработке процессов извлечения родия из растворов различного происхождения.

Оформление диссертации и автореферата

В диссертации автор достаточно полно отражает суть проблемы и вклад предыдущих исследователей по теме, представленной диссертацией, что подтверждает список литературы, включающий в себя 161 источник информации. Автореферат полностью соответствует диссертации, а текст автореферата и диссертации отражает умение соискателя оформить выводы и показать результативность проведенного исследования.

Оценка содержания диссертации

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, включенных в список рекомендованных ВАК РФ, 3 из которых включены в международные реферативные базы Scopus или Web of Science, а также опубликованы тексты 6 докладов и тезисы 3 докладов, получен патент РФ на изобретение. Публикации полностью отвечают защищаемой теме диссертации и в них отражены основные результаты решения поставленных автором работы задач.

Во введении излагаются вопросы, связанные с актуальностью темы, цель данной работы, рассматривается научная новизна работы и ее практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, который состоит из трех частей. В первой – рассмотрены формы существования Rh(III) в хлоридных растворах, во второй – поведение родия при аффинаже ПМ и при переработке автомобильных катализаторов, в третьей – описаны различные методы извлечения Rh(III) из хлоридных растворов. На основании обсуждения различных литературных источников автором предпочтение было отдано ионообменной сорбции. Сделано заключение, что известные методы, в том числе сорбционные, как правило, не обеспечивают глубокого извлечения Rh(III), что обусловлено низкой активностью и кинетической инертностью его аквахлоридных комплексов. Среди приемов, позволяющих повысить эффективность сорбционного извлечения Rh(III), наиболее перспективным является способ, основанный на предварительном выдерживании родийсодержащих хлоридных растворов при повышенной температуре.

Во второй главе приведены основные характеристики использованных в работе ионообменных смол, методики проведения экспериментов, методы анализа и обработки экспериментальных данных. Автором описаны следующие промышленно выпускаемые ионообменники: сильноосновный анионит Purolite

A500 Plus, слабоосновные аниониты Purolite A111 с третичными аминогруппами, Puromet MTS9840, Puromet MTS9841 и Puromet MTS9850 с полиаминными функциональными группами, комплексообразующие иониты Puromet MTS9140 с тиомочевинными, Puromet MTS9200 с изотиомочевинными, Purolite S924 с тиольными функциональными группами и Purolite S924/K, содержащий одновременно тиольные и карбоксильные группы. Далее иониты обозначены как A500, A111, S984, S9841, S985, S914, S920, S924 и S924/K соответственно. Все иониты, кроме S985 – макропористые, S985 – гелевый. Аниониты S984, S9841, S985 синтезированы на акрилатной, остальные ионообменники – на стирольной матрице.

В третьей главе, которая состоит из 5 подразделов, проведены следующие исследования:

1. Определено влияние температуры и времени выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов на формы нахождения в них родия(III). Установлено, что при тенденции к существенному ускорению реакции анации при повышении температуры полнота этой реакции зависит от концентрации HCl в растворе: в 2 М растворе HCl в условиях достижения равновесия Rh(III) находится в виде смеси комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, в 4 М растворе HCl – смеси комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в 6 М растворе HCl – в форме координационно насыщенного гексахлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Таким образом, выдерживание растворов при повышенной температуре позволяет существенно ускорить реакцию замещения молекул воды в аквахлоридных комплексах Rh(III).

2. При изучении равновесия при сорбции родия(III) установлено, что предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °C приводит к повышению емкости по Rh(III) ионитов S984, S985, S914 и S920 в 3–8 раз в зависимости от равновесной концентрации Rh(III). Аниониты S984, S985 с полиаминными функциональными группами имеют наиболее высокую емкость по Rh(III) во всем диапазоне равновесных концентраций последнего как в отсутствии, так и присутствии ионов неблагородных металлов.

3. Исследована кинетика сорбции Rh(III) в интервале температур 20–60 °C на ионитах S984 и S914 из 4 М растворов HCl с концентрацией Rh(III) 2 ммоль/л, в отсутствии и присутствии Sn(IV), Al(III), Fe(III) и Zn(II). Установлено, что независимо от температуры выдерживания растворов, скорость сорбции Rh(III) на анионите S984 мелкого зернения (0,2–0,4 мм) лишь немногим выше, чем на анионите более крупного зернения (0,63–1,0 мм), и вообще не зависит от интенсивности перемешивания. Кинетические кривые сорбции Rh(III) на анионите S984 из раствора, выдержанного при комнатной и повышенной температурах, в основном временном интервале близки, но по мере приближения к состоянию равновесия различия начинают проявляться: при сорбции из выдержанного при температуре 80 °C раствора системы быстрее приближаются к состоянию равновесия, чем при сорбции из растворов, выдержанных при комнатной температуре.

4. Проведены исследования по выбору оптимального раствора для десорбции Rh(III) из ионитов S984 и S914.

В подразделе 5 главы 3 приведены технологические исследования, направленные на извлечение родия из многокомпонентных растворов, содержащих различные примесные элементы.

Диссертационная работа заканчивается **заключением и списком литературы**. В заключении представлены 6 основных выводов, которые соответствуют поставленной цели и задачам работы, а также положениям, выносимым на защиту.

Результаты, изложенные в диссертации, целесообразно использовать при переработке различных родийсодержащих растворов, а также при подготовке студентов и аспирантов по специальности «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», и в учебных курсах по неорганической химии.

По результатам работы Егорова С.А. имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Цель работы изложена на 8 строчках и частично повторяет задачи. Следовало цель сформулировать более конкретно.
2. Описание методики проведения «мокрого» сжигания анионита следовало привести в экспериментальной части работы, а не в разделе «Результаты и их обсуждение» (стр. 152).
3. С чем связано, что при сорбции лимитирующей стадией является диффузия, но размер частиц практически не влияет на сорбцию родия.
4. В работе по сорбции хлорокомплексов родия показано, что в присутствии хлорида аммония сорбция металлов существенно снижается по сравнению с чистой соляной кислотой. Автор объясняет это возможным образованием внешнесферных комплексов, однако доказательств этого не приводится.
5. В диссертации показано, что эффективно десорбировать родий из фазы сорбента 984 возможно только с помощью раствора тиомочевины, однако не показано можно ли повторно использовать данный сорбент и как можно выделить чистый родий из тиомочевинных растворов.
6. В работе отсутствуют данные о кинетике десорбции родия из тиомочевинного ионита. Проводились ли такие эксперименты?
7. На Рис. 11 и 13 продублированы электронные спектры поглощения комплексов родия(III) в 4 М HCl, однако они не совпадают по интенсивности полос поглощения. С чем это связано?
8. На стр. 19 уравнение реакции 4 записано неверно, в продуктах реакции присутствует вместо воды водород.
9. На стр.133 присутствует не совсем удачное выражение-«это дает основание *заподозрить*, что, *скоростylimитирующей* стадией десорбции родия(III) может быть химическая реакция». Следовало написать **предположить**, а **скорость лимитирующей** написать отдельно.

Приведенные замечания не влияют на общее хорошее впечатление о работе, в которой представлен обширный экспериментальный материал, а

автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Егорова Сергея Александровича «Сорбционное извлечение родия(III) из хлоридных растворов», удовлетворяет требованиям п.п. 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 «Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям, и является квалификационной работой, в которой решена научная задача сорбционного извлечения родия(III) из хлоридных растворов, а ее автор, Егоров С.А., заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), кандидат химических наук (2.00.01 – Неорганическая химия), доцент, засл. химик РФ


24.05.2024 г.

Касиков Александр Георгиевич

Контактные данные:

Почтовый адрес: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты,
ул. Академгородок, д. 26 а
Телефон: +7(81555)79653
E-mail: a.kasikov@ksc.ru

Подпись Касикова Александра Георгиевича заверяю:

Ученый секретарь
ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н.


24.05.2024 г.

Васильева Т.Н.

Я, Касиков Александр Георгиевич, согласен на обработку персональных данных, приведенных в этом документе

