



УТВЕРЖДАЮ

Директор Департамента по
исследованиям и разработкам, д.т.н., проф.

Л.Б. Цымбулов

« 31 » мая 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ ООО «ИНСТИТУТ ГИПРОНИКЕЛЬ»

на диссертационную работу Егорова Сергея Александровича на тему:
«Сорбционное извлечение родия (III) из хлоридных растворов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по научной специальности 2.6.8.

Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность темы диссертационной работы

При аффинаже благородных металлов или переработке отработанных автомобильных катализаторов образуются большие количества сбросных растворов, содержащих платиновые металлы в концентрациях до нескольких десятков и даже сотен мг/л. Проблема доизвлечения платиновых металлов из таких растворов до сих пор полностью не решена. На многих заводах сбросные растворы аффинажного производства после выделения из них основного количества платиновых металлов с помощью методов цементации или электролиза упаривают с выделением солей и оставляют на хранение до появления эффективных технологий их переработки.

Как правило, из всех платиновых металлов наименее полно извлекается родий. Его остаточная концентрация в сбросных растворах обычно превосходит концентрацию платины и палладия. Родий относится к группе редких платиновых металлов, и его содержание в перерабатываемом сырье обычно на один-два порядка ниже, чем содержание палладия и платины. Поэтому извлечение родия оказывается существенно меньше, чем платины и палладия. При этом родий наряду с иридием относится к числу самых ценных платиновых металлов.

Большинство исследователей считает, что низкое извлечение родия стандартными технологическими методами обусловлено его присутствием в производственных растворах в форме инертных смешанных аквахлоридных комплексов. Известно, что получить пригодные для глубокого извлечения, более активные формы родия можно при помощи хлорида олова (II), либо повышения температуры раствора. Можно согласиться с автором диссертации, что более технологичным является метод повышения температуры.

Учитывая недостаточную изученность механизма связи температуры и состояния родия в растворах, актуальность темы диссертационной работы С.А. Егорова,

посвященной исследованию влияния температуры и продолжительности выдерживания хлоридных растворов на состояние содержащегося в них родия(III) и в дальнейшем на его сорбцию ионообменными смолами с различной функциональностью, нахождению оптимальных условий подготовки растворов, выявлению селективных к родию(III) типов промышленно выпускаемых ионитов, изучению десорбции родия(III) и оценке результатов, достигаемых при сорбционном извлечении родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов в динамических условиях, сомнений не вызывает

Общая характеристика диссертационной работы

Представленная диссертация состоит из введения, трех глав текста, заключения и списка литературы. Основной текст содержит 175 страниц, 62 рисунка и 17 таблиц, список литературы, включающий 161 наименование. Во введении отражены все обязательные пункты: актуальность темы диссертационной работы, сведения о степени разработанности темы исследования, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, приведена информация о структуре работы.

В литературном обзоре (глава 1), приведены сведения о формах нахождения родия в хлоридных растворах, его аффинаже и извлечении из отработанных автомобильных катализаторов, способах извлечения из хлоридных растворов различного состава. Во второй главе даны характеристики использованных в работе ионообменных смол, описаны методики проведения экспериментов и инструментальных исследований, рассмотрены способы обработки экспериментальных данных, а также применяемые методы анализа.

Основные результаты работы изложены в главе 3. Вначале приведены результаты исследования изменений состояния родия(III) в хлоридных растворах, происходящих в результате выдерживания растворов при комнатной и повышенных температурах в течении различных промежутков времени. Далее представлены результаты сравнительного изучения сорбции родия(III) на некоторых ионитах из хлоридных растворов различного состава, в том числе в присутствии посторонних металлов и хлорида аммония, предварительно выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80°C, кинетики и динамики сорбции родия на выявленных наиболее селективных к нему ионитах и последующей десорбции, которые доказали возможность осуществления глубокого сорбционного извлечения родия из многокомпонентных хлоридных растворов. Получены данные о механизме сорбции родия на представителях полиаминных и тиомочевинных ионитов. В заключении сформулированы общие выводы по работе.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы состоит в детальном объяснении механизма влияния температуры на состояние родия(III) в хлоридных растворах различного состава, а также механизма взаимодействия активных форм родия(III) с сорбентами различной функциональности. Убедительно показано существенное

ускорение при повышении температуры лигандного обмена во внутренней координационной сфере родия(III) воды на хлорид ионы с образованием хлорокомплексов, способных активно участвовать в ионообменных процессах.

Установлено, что активные хлорокомплексы родия(III) могут глубоко извлекаться из водных растворов ионитами с существенно различным типом функциональных групп: полиаминными (аниониты) и тиомочевинными (комплексобразующие сорбенты).

Показана возможность использования этих явлений для повышения полноты извлечения родия из хлоридных растворов сорбцией на ряде ионообменных смол. Новизна предложенных технических решений подтверждена патентом на изобретение.

Теоретическая и практическая значимость

Основным итогом работы является развитие, совершенствование и физико-химическое обоснование способа повышения полноты извлечения родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов, путем их термической активации и последующем выделении родия в сорбционном цикле при помощи селективных ионов.

Для активации родия(III) оказывается достаточной выдержка растворов при температуре 80 °С в течение 7 ч. На основе сравнительных исследований статистики, кинетики и динамики сорбции/десорбции активных комплексов родия автором диссертационной работы подобраны промышленно выпускаемые товарные ионообменные смолы и технологические режимы для выделения родия(III) из сбросных производственных растворов. Эффективность рекомендуемого способа успешно подтверждена испытаниями на реальных технологических средах.

Достоверность результатов, полученных при выполнении диссертационной работы, обоснована теоретически и подтверждена большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием как классических аналитических (колориметрия, гравиметрия), так и современных физико-химических методов исследований: регистрация электронных спектров поглощения, спектроскопия диффузного отражения, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Диссертация аккуратно оформлена, написана грамотным и ясным языком, хотя в ряде случаев тексте встречаются опечатки. Автореферат диссертации и опубликованные работы: статьи, тексты и тезисы докладов на международных конференциях, а также патент на изобретение, с достаточной полнотой отражают содержание рецензируемой работы.

Содержание диссертационной работы С.А. Егорова соответствует паспорту научной специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Рекомендации по использованию результатов

Результаты рассмотренной диссертационной работы могут представить 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».

При рассмотрении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. Исследуя влияние температуры на лигандный обмен во внутренней координационной сфере родия(III) автор ограничивается диапазоном температур 20–80°C, отмечая существенное ускорение этого процесса при повышении температуры. Было бы целесообразно экспериментально оценить эффективность активации растворов при более высоких температурах, в том числе в автоклавных условиях, учитывая возможность достаточно просто реализовывать такие условия в современной промышленной химической аппаратуре.

2. При изучении того же процесса лигандного обмена его кинетические характеристики (в отличие от сорбционных систем) оценены только описательно, без использования математических моделей. Было бы полезно использовать математическое описание кинетики и в этом случае.

3. Для более убедительного объяснения причины отрицательного влияния хлорида аммония на коэффициенты распределения родия(III) при сорбции на исследуемых ионообменных смолах следовало бы провести дополнительные эксперименты с использованием в качестве фоновых электролитов других хлоридов, например, щелочных металлов, кальция, магния.

4. Автором не вполне обоснован выбор гидродинамических условий для обширных кинетических экспериментов – перемешивающее устройство обеспечивало достаточно интенсивное обтекание сорбента раствором (2,5–5,0 оборотов за секунду). В типовых сорбционных установках с неподвижным слоем сорбента линейная скорость потока обычно находится в диапазоне 1–100 м/ч (истинная скорость в порах 0,5–50 мм/с). Режимы с низкой скоростью подачи раствора могут не обеспечивать достаточный массоперенос родия для лимитирования скорости его сорбции внутренней диффузией, особенно при низких концентрациях родия в питании.

5. При исследовании сорбции родия из многокомпонентных растворов не обсуждается поведение других металлов платиновой группы, которые всегда будут

присутствовать в реальных технологических растворах в концентрациях сопоставимых или превосходящих концентрации родия.

6. Для некоторых операций сорбционного цикла выделения родия рекомендованы достаточно высокие температуры (выше 50°C), которые могут приводить к ускоренной деградации сорбентов, особенно рекомендованного полиаминного типа. При развитии практических аспектов применения разработанного способа целесообразно оценить цикловую устойчивость и срок службы рекомендованных ионитов.

Высказанные замечания не снижают общее благоприятное впечатление о работе и не ставят под сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений, защищаемых в диссертации.

Диссертационная работа С.А. Егорова 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, Сергей Александрович Егоров, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Материалы диссертации были обсуждены и утвержден отзыв на диссертацию на расширенном заседании Лаборатории гидрометаллургии Департамента по исследованиям и разработкам ООО «Институт Гипроникель», протокол № ГН-01-04-02/1-пр от 28.05.2024 г.

Отзыв составил

Д-р. техн. наук, заведующий Лабораторией гидрометаллургии
Департамента по исследованиям и разработкам
ООО «Институт Гипроникель»



М.И. Калашникова

Сведения о составителе:

Мария Игоревна Калашникова

Д-р техн. наук, специальность 05.16.02 Metallургия черных, цветных и редких металлов,

Заведующий лабораторией гидрометаллургии Департамента по исследованиям и разработкам ООО «Институт Гипроникель»

E-mail: KalashnikovaMI@nornik.ru

ООО «Институт Гипроникель»

Почтовый адрес: 195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский просп., 11