

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Актуальность

Актуальность задачи разработки эффективных методов извлечения родия из растворов связана с тем, что среди платиновых металлов родий одновременно является и весьма востребованным и дорогостоящим металлом. Наиболее масштабной областью практического использования родия является производство катализаторов обезвреживания выхлопных газов автомобилей. При извлечении платиновых металлов из технологических растворов при аффинаже благородных металлов, а также из растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке отработанных автомобильных катализаторов, выделение родия вызывает особые затруднения, в связи с чем его остаточная концентрация в растворах обычно заметно превышает концентрацию других платиновых металлов. Это справедливо не только для классических методов осаждения, цементации, электроэкстракции, но и таких современных методов, как жидкостная экстракция и ионообменная сорбция. Трудности, возникающие при извлечении родия, обусловлены тем, что в хлоридных растворах он преимущественно находится в форме инертных аквахлоридных комплексов. Известные способы повышения полноты извлечения родия с помощью экстракционных или сорбционных методов, основанные на образовании более активных комплексов, не всегда эффективны для извлечения родия из растворов сложного солевого состава.

Одним из перспективных методов повышения полноты извлечения родия из солянокислых растворов ионообменным способом является предварительное выдерживание растворов при повышенной температуре. Представленная диссертация посвящена изучению состояния родия в хлоридных растворах при повышенной температуре и тому, как такая обработка влияет на эффективность процесса сорбции родия различными ионообменными смолами. Все это позволяет расценивать тему диссертационной работы Егорова С.А. как весьма важную и актуальную.

Диссертация, изложенная на 175 страницах, содержит 17 таблиц и 62 рисунка, включает введение, литературный обзор, описание методик проведения экспериментов и методов анализа, изложение полученных результатов и их обсуждение, выводы по работе и список цитируемой литературы, насчитывающий 161 наименование.

Во введении автором обоснована актуальность темы диссертации, изложены цель и задачи исследования, рассмотрена степень разработанности темы исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая

значимость полученных результатов, а также выносимые на защиту основные положения.

В литературном обзоре представлены сведения о состоянии родия в хлоридных растворах, рассмотрено поведение родия в процессе аффинажа платиновых металлов, способы переработки дезактивированных автомобильных катализаторов, методы извлечения родия из хлоридных растворов различного состава, такие как осаждение, цементация, электролиз, жидкостная экстракция и ионообменная сорбция, последнему из которых автор уделил особое внимание. Отмечено, что удовлетворительного извлечения родия с помощью большинства рассмотренных методов не достигается. Высказано мнение, что среди различных методов, предложенных для повышения эффективности сорбционного извлечения родия, самым многообещающим является метод, основанный на предварительном выдерживании растворов перед сорбцией при повышенной температуре.

В экспериментальной части приведены характеристики опробованных образцов ионитов и условия их подготовки, приготовления растворов, синтеза комплексов родия, методики проведения экспериментов по изучению влияния температуры и продолжительности выдерживания хлоридных растворов на состояние в них родия, сорбции и десорбции родия в статических и динамических условиях, методы анализа, а также способы обработки экспериментальных данных.

Далее в диссертации представлены полученные в работе экспериментальные данные, проведено их обсуждение и дана трактовка.

В разделе 3.1 приведены результаты, полученные при исследовании влияния температуры и времени выдерживания хлоридных растворов на формы нахождения в них родия (III). Показано, что замещение молекул воды во внутренней координационной сфере родия на хлорид-ионы при комнатной температуре протекает с крайне низкой скоростью, а выдерживание растворов при повышенной температуре позволяет существенно повысить скорость этих реакций.

В разделе 3.2 представлены сравнительные данные по изучению сорбции родия (III) на образцах 9 различных ионитов, различающихся составом функциональных групп и природой матрицы, из хлоридных растворов, выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °С, которые наглядно показывают, что предварительное выдерживание растворов при повышенной температуре приводит к существенному повышению коэффициентов распределения родия (III) при сорбции на ионитах с полиаминными и тиомочевинными группами. Выявлено выраженное отрицательное влияние хлорида аммония на сорбцию родия опробованными ионитами и менее выраженное отрицательное влияние Fe (III), Al (III), Zn (II) и Sn (IV). Найдено, что наиболее высокую избирательность к родию проявляют полиаминные аниониты. Вслед за ними следуют тиомочевинные и изотиомочевинные иониты. На основании данных, полученных с помощью методов спектроскопии диффузного отражения и рамановской спектроскопии, сделано заключение о природе сорбции родия на полиаминном и тиомочевинном ионитах.

В разделе 3.3 рассмотрена кинетика сорбции родия на полиаминном анионите и тиомочевинном ионите. Показано, что скорость сорбции родия (III) на тиомочевинном ионите заметно ниже, чем на полиаминном анионите, и сильно зависит от температуры, причем если при сорбции родия на анионите скоростьюлимитирующей стадией является внутренняя диффузия, то при сорбции на тиомочевинном ионите S914 скорость внутренней диффузии родия (III) и скорость химической реакции его взаимодействия с функциональными группами ионита соизмеримы.

Раздел 3.4 посвящен изучению десорбции родия из насыщенных им ионитов. Подтверждено, что наиболее полную десорбцию родия (III) обеспечивает использование подкисленного раствора тиомочевины при повышенной температуре, при использовании которого удалось извлечь до 85 % родия (III) анионита S984 и не более 60 % из ионита S914. Установлено, что скоростьюлимитирующей стадией процесса десорбции родия из полиаминного анионита является химическая реакция комплексообразования родия с тиомочевинной.

В разделе 3.5 изложены результаты, полученные в экспериментах по сорбционному извлечению родия в динамических условиях, которые подтвердили положительный эффект, достигаемый при предварительном выдерживании растворов при повышенной температуре, преимущество полиаминных анионитов над тиомочевинным и возможность достижения глубокого извлечения родия (95–97 %) не только из модельных, но и из реального производственного раствора.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- впервые изучено влияние температуры и продолжительности выдерживания родийсодержащих растворов с различной концентрацией хлороводородной кислоты в отсутствии и присутствии иона аммония на скорость и полноту замещения молекул воды во внутренней координационной сфере родия (III) на хлорид-ионы;

- получены сравнительные данные по исследованию равновесия, кинетики и динамики сорбции родия на ионообменных смолах, различающихся составом функциональных групп и природой матрицы, из растворов, выдержанных при комнатной и повышенной температурах, а также данные о десорбции родия из ионитов раствором тиомочевины, включая также сведения о природе сорбции родия из хлоридных растворов на анионите с полиаминными и ионите с тиомочевинными функциональными группами.

Техническая новизна работы подтверждена выданным патентом РФ на изобретение.

Практическая значимость работы определяется разработкой научно обоснованного процесса извлечения родия из хлоридных растворов сложного состава путем сорбции на полиаминном ионите из предварительно выдержанного при повышенной температуре раствора с последующей десорбцией раствором

тиомочевины и результатами его проверки на модельных растворах и на реальном производственном растворе завода АО «УРАЛИНТЕХ».

Достоверность результатов подтверждается большим объемом проведенных исследований, использованием надежных классических и современных методов исследования ионообменных процессов, корректной обработкой экспериментальных данных.

Сделанные по работе выводы вполне **обоснованы**.

Положения, выносимые на защиту, **соответствуют содержанию диссертации**.

Материалы диссертации **соответствуют специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов**.

Автореферат и опубликованные работы, в число которых входит 4 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, тексты и тезисы 6 докладов на международных и российской конференциях в полной мере отражают содержание диссертации.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. С. 66. «Погрешность определения родия (III) в растворах колебалась в зависимости от его концентрации: в растворах с умеренным и относительно высоким содержанием не превышала 3 %, в растворах с низкой концентрацией достигала 6 %, предел обнаружения родия (III) составил $\sim 0,02$ ммоль/л (~ 2 мг/л).» Не указаны конкретные концентрации родия, для которых приведены погрешности.
2. С. 81 и 82 (рис. 14 и 15). В чем причина, что коэффициенты распределения родия (III) на анионитах на стирольной матрице: А500 с группами четвертичного аммониевого основания, А111 с третичными аминогруппами, S924 с тиольными и S924/К, содержащем одновременно тиольные и карбоксильные группы, не зависят от концентрации HCl при сорбции из выдержанных как при комнатной, так и при температуре 80 °С растворов?
3. С. 87, 92 (рис. 17, 18, 20). Почему не были математически обработаны изотермы сорбции родия (III) по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха?
4. С. 142. Утверждение диссертанта, что поддерживать высокую температуру в колонке в течение продолжительного времени более проблематично, чем поддерживать ее в емкостях с мешалкой (статический режим), по меньшей мере, спорно.
5. С. 148. В чем причина того, что при повторной десорбции родия из анионита раствором тиомочевины того же состава при той же температуре в статических условиях степень десорбции родия (III) увеличилась с 57 до 80 %?
6. С. 153-155, раздел 3.5.3. Отсутствует технико-экономическая оценка целесообразности сорбционного способа доизвлечения родия (III), рутения (III) и иридия (III) из маточного раствора после электролиза на анионите MTS9841 в динамических условиях.

7. Отсутствуют результаты сорбции родия на втором и последующем циклах сорбции родия. Возможно ли использование смол в многоциклическом режиме?

8. Многократно встречается дублирование результатов, приведенных в таблицах и на рисунках, и в самом тексте, чего следует избегать.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений, защищаемых в диссертации.

Считаю, что по своей актуальности, содержанию, глубине проработки, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Егорова С.А. **соответствует** критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, является научно-квалификационной работой, в которой изложено новое научно обоснованное технологическое решение, имеющее существенное значение для технологии платиновых металлов, а ее автор, Егоров Сергей Александрович, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

«20» мая 2024 г.

В.В. Милютин

ФИО: Милютин Виталий Витальевич

E-mail: vmilyutin@mail.ru

Тел. +7(495)335-92-88

Почтовый адрес:

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Подпись Милютина Виталия Витальевича удостоверяю:
Зав. канцелярией ИФХЭ РАН



Емельянова Н.А.