

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Акименко Алексея Андреевича «Автоклавное растворение металлов платиновой группы в солянокислых средах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 – технология неорганических веществ

Актуальность работы. Благородные металлы являются незаменимыми компонентами в различных областях производства, электроники и техники. Нельзя представить современное общество без изделий и материалов, производство которых основано на применении этих металлов в том или ином виде. Не удивительно, что спрос на металлы платиновой группы постоянно растёт. Но в последнее время в аффинажной отрасли наблюдается тенденция к обеднению исходного сырья и усложнению методов его переработки. Важно подчеркнуть, что существующие технологии получения аффинированных металлов платиновой группы многостадийны, длительны по времени и энергозатратны. Серьезной проблемой является кинетическая заторможенность процессов с участием благородных металлов. Одним из способов преодоления кинетических ограничений является повышение температуры, которое можно эффективно реализовать в автоклавных системах.

В настоящее время наиболее распространёнными конструкционными материалами в аффинажной промышленности России являются титан и его сплавы. Однако в литературных источниках не было найдено достаточно сведений о коррозионной устойчивости титана и его сплавов в солянокислых растворах, в том числе в присутствии пассивирующих добавок и окислительной среды, при повышенных давлениях кислорода и температурах более 100°C, поэтому не вызывает сомнений актуальность работы Акименко Алексея Андреевича.

Научная новизна настоящего исследования обусловлена, прежде всего, получением комплексных данных по условиям растворения благородных металлов платины, родия, иридия, а также упорных промпродуктов аффинажного производства в автоклавных окислительных условиях. Впервые показана возможность растворения упорных промпродуктов аффинажного производства в титановом автоклавном оборудовании.

Получено ИХХТ СО РАН
02 апреля 2024 г.
Вход № 2878-23-08/10

Результаты работы могут быть использованы для автоклавного растворения материалов аффинажных предприятий страны в производственных масштабах, что свидетельствует о серьезной **практической значимости** работы.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием диссертантом комплекса современных физико-химических методов, а именно элементного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа; элементный состав растворов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии АAnalyst-400, атомной эмиссионной спектрометрии iCAP 7400 Radial и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500a. При этом результаты, полученные независимыми методами, взаимно дополняют друг друга и хорошо согласуются с известными данными других исследователей. Все вышесказанное свидетельствует о правильной организации и планировании экспериментов.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа Акименко А. А. оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация изложена на 114 стр., состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, заключения, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы (166 наименований), включает 45 рисунков и 20 таблиц.

В первой главе настоящей работы проведен структурированный литературный обзор по проблематике диссертации, описана сырьевая база и классификация сырья для аффинажных заводов, представлены основные методы перевода благородных металлов в раствор. Большое внимание уделено конструкционным материалам, используемым для аппаратов. В заключении главы сделан вывод, что изучение закономерностей растворения благородных металлов в солянокислых окислительных средах, в титановом автоклавном оборудовании представляет интерес для разработки универсального, безопасного, одностадийного метода перевода в раствор благородных металлов и вскрытия упорных промежуточных продуктов аффинажного производства.

Во второй главе автором указаны используемые в работе реагенты и оборудование, детально изложены методики выполнения экспериментов, описаны методы синтеза представленных в диссертации соединений.

Третья глава содержит основные полученные результаты и детальное обсуждение экспериментального материала. Она состоит из двух разделов, в которых логично подается информация о условиях растворения благородных

металлов (платины, родия, иридия) и промежуточных продуктов аффинажного производства при повышенных температурах и давлении в окислительных солянокислых средах, показана возможность растворения промпродуктов аффинажного производства в титановом автоклавном оборудовании.

По представляемой к защите диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Пункты 1 и 3 научной новизной не являются. Это технические решения.

Пункт 2 можно было бы расширить: привести константы скорости растворения для всех металлов и лимитирующие стадии процессов, указать энергии активации всех исследованных реакций, определить состав координационных соединений, образующихся в хлоридных средах.

В диссертационной работе имеются также и другие впервые полученные данные о скорости и механизме изучаемых реакций и о составе продуктов взаимодействий.

2. С. 24. Реакции 1.2. .1.4. промежуточные, не отражают процесс получения царской водки, смесь эта весьма устойчива, газообразного хлора не выделяется.

3. В разделе 1.3.3.5. рассматриваются автоклавные методы переработки разных видов сырья.

В этом же разделе, одной фразой упоминаются электрохимические методы рафинирования: «Для получения особо чистых растворов родия и иридия применяют электрохимические методы растворения этих металлов [62–64, 113–115], однако в большинстве случаев такой метод подходит только для растворения практически чистых металлов на конечных стадиях их рафинирования.» Судя по ссылкам, источников информации достаточно. Может быть, следовало вынести в отдельный пункт в тексте?

4. В Таблице 5 – Применимость различных материалов для изготовления автоклавов, где: 0 - не подходит, 6 - наилучший результат.

Титан во влажных галоидных кислотах достоин 1 балла, цирконий 6. Далее следует вывод: В первом приближении можно выделить два наиболее подходящих для автоклавного оборудования материала: титан и цирконий.

5. с. 43 «В соответствии с термодинамическими расчетами оксидная пленка на титане должна состоять из слоев оксидов в последовательности: $Ti_6O \rightarrow Ti_3O \rightarrow Ti_2O \rightarrow Ti_3O_2 \rightarrow TiO \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow TiO_2$.

Расчеты не приведены. Если это литературные данные, следует указать источник.

6. С. 49 рис.10 (ΔG , кДж, реакции?) и далее, с. 62, табл. 9. Термодинамические функции ΔH и ΔG измеряют в кДж/моль

7. С. 51 «Значение окислительно-восстановительного потенциала раствора составило 0.90 В, в отличие от других случаев, где оно находилось в диапазоне 0.40–0.50 В.» Методика измерения потенциалов не приведена.

8. «Электронные спектры поглощения растворов, полученных после растворения соответствующих металлов, отвечают комплексным формам: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ». Электронные спектры в работе отсутствуют.

9. С. 68-69 «В уравнениях: (3.5)–(3.9) k_c , k_m , k_d , k_{fs} , k_{fl} – соответствующие константы скоростей, x – степень превращения (растворения) металла».

Расчет констант не приведен, величины их в работе отсутствуют.

10. «Из представленных данных видно, что при увеличении температуры на 20°C скорость растворения материала возрастает примерно в 2.53 раза. Учитывая полученную величину, удалось оценить энергию активации растворения материала «Rh чернь»: $E_a = 79$ кДж/моль.»

И далее: «По увеличению скорости протекания реакции при повышении температуры проведения процесса с 170°C до 190°C оценили энергию активации металлических родия и иридия, содержащихся в данном материале: $E_a \approx 80$ и ≈ 87 кДж/моль».

Это какой-то новый метод определения энергии активации? Или, все-таки расчет проведен по уравнению Аррениуса?

11. Таблица 16. Отношение Т:Ж=1:100. Это не опечатка?

12. Рис. 32. Кривые названы кинетическими, однако обработки нет, константы скорости не определены, режим не установлен.

14. Во всех разделах гл. 3 автора интересует только состояние титановой поверхности, состояние поверхности исходных порошков и твердых остатков. Состав растворов и получаемых координационных соединений упоминается однажды (с. 62) и бездоказательно. Соединения БМ в хлоридных средах в литературе описаны [96]. Может быть, ссылаясь на публикации, нужно было указать состав своих растворов?

15. В приведенном списке литературы наблюдаются повторы: № 5 = 124, № 61 = 160, № 130 = 134. Это при беглом просмотре.

Приведенные замечания являются несущественными, носят частный характер и несколько не снижают общей положительной оценки рассматриваемой диссертационной работы.

Полученные автором результаты являются достоверными и не вызывают сомнений, а заключения и выводы обоснованы. Защищаемые положения не противоречат известным достижениям фундаментальных и прикладных научных дисциплин.

Диссертационная работа написана хорошим, лаконичным языком и оформлена в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Основные материалы диссертации освещены в 3 журналах, рекомендованных ВАК и отвечающих профилю искомой специальности – технология неорганических веществ. Работа достаточно полно апробирована на российских и международных конференциях, опубликованы тезисы 8 докладов.

Диссертация отвечает всем критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автор, Акименко Алексей Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 – технология неорганических веществ.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных, необходимых для диссертационного совета.

Официальный оппонент – Мамяченков С. В. Андреевич
доктор технических наук, с.н.с., профессор
ФГАОУ ВО «УрФУ имени академика М.И. Мухоморова», Екатеринбург
Российской Федерации, 620002, г. Екатеринбург, ул. С. Мамяченкова, д. 10
Россия Б.Н. Ельцина», тел. (343) 3759571, e-mail: s.v.mam.

620002, г. Екатеринбург
Р.т. (343)3759571
e-mail: s.v.mam.

.. 03 .2024

Подпись Мамяченкова С. В. за

ДОКУМЕНТОВЕД **УДИОВ**
ГАФУРОВА А.А.

