

Отзыв официального оппонента

к.х.н. Задесенца Андрея Владимировича

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.

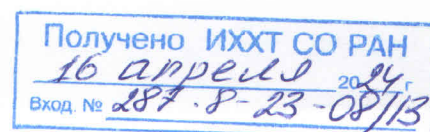
Актуальность работы. Проблема повышения эффективности извлечения благородных металлов существует с начала их использования человеком и теряет своей актуальности в настоящее время из-за непрерывно повышающегося на них спроса. Это связано как с быстро расширяющимся спектром их применения в различных областях, где они часто оказываются незаменимыми элементами технологии, так и с исключительно малым содержанием в земной коре и заметным истощением природных источников этих металлов. Попытки извлечь их из более сложного в переработке сырья неизбежно требуют больших затрат времени, энергии и числа операций, что естественным образом порождает проблему сокращения этих издержек путем разработки новых, более эффективных методов и подходов.

Благородные металлы по способности окисляться весьма неоднородны, и их устойчивость к окислению намного выше для элементов более ранних групп периодической системы. В частности, родий и иридий, в силу своей чрезвычайной инертности неспособны заметно окисляться в открытых системах при относительно невысоких температурах, что вызывает необходимость создания более жестких условий. Одним из таких решений является применение автоклавных методов окисления в солянокислой среде. Последние, в свою очередь, возможны лишь при использовании материалов с соответствующей коррозионной устойчивостью. Титан в этом качестве является весьма привлекательным материалом, однако степень и границы его применимости в исследуемых процессах слабо изучены. В силу всего вышесказанного, **актуальность** как всей тематики, так и работы Акименко А.А. совершенно ясна и не вызывает сомнений.

Научная новизна. Главным элементом научной новизны обсуждаемой работы является установление не только условий растворения в титановом автоклавном оборудовании чистых родия и иридия при температурах 100–200 °С, но и принципиальной возможности вскрытия упорного промпродукта аффинажного производства в тех же условиях. Кроме того, изучены границы устойчивости титана в солянокислых средах в присутствии окислителя в зависимости от температуры, давления кислорода и наличия пассивирующих добавок.

Как вышеупомянутая возможность одновременного вскрытия металлов платиновой группы, так и результаты исследования коррозионной устойчивости титана имеют **практическую ценность**, а само использование автоклавного оборудования представляет интерес для современного аффинажного производства и в вопросах экологической безопасности.

Достоверность результатов работы основывается на совокупности используемых экспериментальных подходов, разнообразных современных физико-химических методов (атомной



спектроскопии ААС, АЭС, МС-ИСП, сканирующей электронной микроскопии, измерения удельной поверхности, рентгенофазового анализа), публикаций в индексируемых научных журналах и апробации работы на различных конференциях. Весь порядок экспериментов логически последователен, заключения и выводы обоснованы и доказательны.

Содержание и структура работы. Диссертационная работа Акименко А.А. изложена на 114 страницах текста, содержит 45 рисунков и 20 таблиц, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, который включает 166 наименований.

Во **введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, а также выносимые на защиту положения, отражены научная новизна и практическая значимость, перечислены методы исследования.

Первая глава представляет собой системный анализ имеющихся на текущий момент литературных данных по тематике работы и состоит из 5 разделов. В первом обсуждается сырьевая база и основные области применения для каждого из платиновых металлов. Во втором разделе в общих чертах описывается технология производства благородных металлов. Там же указывается, что кроме концентратов платины и палладия как основных источников сырья для аффинажа, для этой цели активно используются шлиховая платина и вторичное сырье. Третий раздел является центральной частью литературного обзора, и в нем подробно перечисляются методы переработки сырья платиновых металлов, в основном гидрометаллургические. Материалы для оборудования вскрытия обсуждаются в следующем разделе, обосновывается выбор титана как наиболее подходящего материала. В пятом, заключительном разделе представлены выводы и формулируется цель работы.

Во **второй главе** перечислены используемые реактивы, детально описаны эксперименты, аппараты для автоклавного вскрытия, методология обработки результатов. Там же описаны приборы для анализа жидко- (атомная спектроскопия) и твердофазных образцов (СЭМ, РФА, БЭТ).

В **третьей главе** приведены результаты и их обсуждение; она состоит из 8 подразделов. Сначала автор обсуждает факторы, влияющие на коррозионную устойчивость титана, и экспериментально обосновывает оптимальные условия, при которых скорость коррозии не превышает 0,1 мм/год, например, для 110°C давление кислорода 10 бар, концентрация соляной кислоты 3М. Для повышения допустимой температуры необходимо либо понижать кислотность среды, либо вводить небольшое количество азотной кислоты. Там же отмечается, что в отсутствие кислорода наличие в системе палладия заметно снижает скорость коррозии. Далее приводятся результаты исследования процессов растворения благородных металлов в автоклавных условиях, как в виде порошков, так и в компактном состоянии. Установлено, что платина растворяется количественно при 130 °С из любого состояния. Для иридия этот результат может быть достигнут лишь при 210 °С и при большой продолжительности эксперимента, для родия эти параметры сопоставимы с иридиевыми, но требуют значительно меньших временных затрат. Следующим

этапом стало изучение процессов растворения на титановом автоклавном оборудовании продуктов аффинажного производства – родиевой черни и сплава Rh-Ir. Эксперименты с первой показали, что при 190 °С полное растворение проходит количественно и быстро, но требует обязательного присутствия азотной кислоты, препятствующей коррозии титанового оборудования. Для смешаннометаллического образца полного растворения при 170 °С добиться не удалось, хотя доля извлечения составила десятки процентов.

Вопросы и замечания по диссертации.

1. Чем автор может объяснить «случайный образ» изменения скорости коррозии титана при концентрации соляной кислоты 6М (стр. 44 и 48)?
2. Предпринимались ли попытки подтвердить наличие ионов $[PdCl_6]^{2-}$, по предположению автора обуславливающие ускорение коррозии титана при повышенной температуре (стр. 51)?
3. Чем можно объяснить тот результат, что при растворении образца «Rh-Ir сплав» иридия в раствор переходит на 7% больше, чем родия, хотя его содержание гораздо меньше в исходном образце, а сам иридий, как следует из экспериментов с индивидуальными металлами, должен растворяться хуже (стр. 83)?
4. Замечания по расчетам, измерениям т.п.:
 - а. На стр. 39 процесс взаимодействия пероксида водорода и соляной кислоты с образованием молекулярного хлора по уравнению (2.2) называется обратимым. Обратимость именно этого процесса маловероятна, особенно с учетом того, что обратимым является как раз процесс с участием кислорода вместо перекиси, который там же указан в следующем уравнении (2.3). Упомянутые следом термодинамические расчеты следовало бы привести.
 - б. На стр. 43 для схемы взаимопревращений оксидов титана следует привести ссылку как минимум на фазовую диаграмму Ti-O.
 - в. На стр. 44 «Значения окислительно-восстановительного потенциала при давлении кислорода более 10 бар варьируются +0.98–1.01 В относительно хлорид серебряного электрода сравнения». Стандартный потенциал для пары $O_2, H^+ / H_2O$ составляет 1,229 В, что при отнесении на хлорсеребряный электрод дает 1,007 В. Как при более высоком давлении кислорода окислительный потенциал может стать ниже стандартного?
 - г. На стр. 48, 49 обсуждается сравнение возможности образования ClO_2 с возможностью образования Cl_2 . Во-первых, уравнение (3.3) полностью дублирует уравнение (3.2), приведенное на предыдущей странице. Во-вторых, никак не поясняется, как проводились термодинамические расчеты для этих процессов и в каком фазовом состоянии рассматривались компоненты, почему энергия Гиббса не нормирована и почему не рассматривалось равновесие « $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$ ». Наконец, почему для термодинамических расчетов в автоклавных системах с постоянным объемом рассматривалась свободная энергия Гиббса, а не Гельмгольца?

5. Замечания по уравнениям реакций:

- а. На стр. 23 реакция окисления золота кислородом в растворе цианида (1.1) подтверждается ссылкой на справочник по химическим реакциям. Этот процесс давно и широко известен, вообще говоря, и не требует ссылки, и уж точно не ссылки на сборник уравнений реакций.
- б. На стр. 24 обсуждается растворение золота в царской водке, иллюстрируемое уравнениями (1.2)–(1.4). «...Способность царской водки растворять благородные металлы обусловлена образованием нитрозил-хлорида и хлора, являющимися сильными окислителями». При этом в уравнениях золото окисляется не ими, а все еще царской водкой, более того, нитрозилхлорид только образуется в момент окисления золота (1.3).
- в. В автореферате через уравнения 1–4 описывается механизм *разложения* азотной кислоты, но ни в одном из приведенных уравнений она не фигурирует в качестве реагента.

6. Замечания по ссылкам:

- а. в самом тексте диссертации тексте отсутствуют ссылки на работы [22] и [121], приведенные в списке литературы
- б. ссылка [156] указывает на советский ГОСТ 9.908-85, который в списке литературы приведен на английском языке, что само по себе выглядит неестественно

7. Замечания по терминологии:

- а. «...растрово-электронной микроскопии...» (стр. 90) – только отдельно, «растровая электронная микроскопия»
- б. «...методом рентгенофазовой спектроскопии...» (стр. 83) – метод рентгенофазового анализа не является спектроскопией.
- в. «...рентгенограмма...» (стр. 71, 77 и др.) – «дифрактограмма»

8. Замечания к рисункам:

- а. На рис. 4 (стр. 38) схема реактора никак не расшифрована
- б. На рис. 14 (стр. 56) не поясняется, что представляет собой оранжевая линия на графике, причем в автореферате она отсутствует.

Изложенные выше замечания второстепенны, не касаются выносимых на защиту положений и не снижают общей положительной оценки работы.

Диссертация написана доступным ясным языком и соответствует предъявляемым к оформлению требованиям. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, материалы представлены в 3 публикациях в рекомендованных ВАК изданиях и 8 тезисах докладов на различных конференциях. Достоверность результатов не вызывает сомнений.

В ходе работы была решена важная научная задача по определению параметров вскрытия металлов платиновой группы в автоклавных условиях, что имеет существенное значение для технологии переработки драгметаллов и укрепления экологической безопасности. Личный вклад автора и уровень апробации работы являются достаточными; по актуальности, новизне, уровню решения поставленной научной задачи диссертационная работа «Автоклавное растворение

металлов платиновой группы в солянокислых средах» **полностью соответствует** критериям ВАК РФ п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и соответствует паспорту специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ» по п. 4 «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты». На основании вышесказанного можно считать, соискатель **Акименко Алексей Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 - технология неорганических веществ.**

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность 02.00 01 – неорганическая химия), старший научный сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

15 апреля 2024

Задесенец Андрей Владимирович,

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Телефон: +795

Адрес элект

niic.nsc.ru

Подпись Задесенца

Ученый секретарь ИНХ СО

Герасько О.А.

