

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 14 мая 2024 г. № 4

О присуждении **Акименко Алексею Андреевичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Автоклавное растворение металлов платиновой группы в солянокислых средах» по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ принята к защите 29 февраля 2024 года (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.1.228.04 (Д 003.075.05), созданным на базе ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50). Диссертационный совет Д 003.075.05 утвержден приказом Минобрнауки России от 30 января 2017 года № 47/нк.

Соискатель Акименко Алексей Андреевич, 8 марта 1987 года рождения, в 2010 году окончил ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» по специальности «Химия». В 2022 году окончил аспирантуру ФИЦ КНЦ СО РАН по направлению 18.06.01 Химическая технология. В настоящее время работает инженером лаборатории гидromеталлургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории гидromеталлургических процессов ИХХТ СО РАН.

Научный руководитель – Белоусов Олег Владиславович, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории гидromеталлургических процессов ИХХТ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Мамяченков Сергей Владимирович, доктор технических наук, ФГАОУ ВО «УРФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой металлургии цветных металлов;

Задесенец Андрей Владимирович, кандидат химических наук, ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов, дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» в своем **положительном** отзыве, подготовленном заведующим кафедрой химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, доктором технических наук, профессором Александром Николаевичем Дьяченко и доктором химических наук,

профессором Татьяной Максимовной Буслаевой, утверждённым первым проректором ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» доктором химических наук Николаем Ивановичем Прокоповым, указала, что результаты диссертационной работы А.А. Акименко соответствуют 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». <...> диссертация <...> представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи по разработке способа автоклавного растворения металлов платиновой группы в солянокислых растворах в титановых автоклавах и использованию его для вскрытия техногенных продуктов аффинажного производства. По актуальности поставленной задачи, новизне и достоверности полученных результатов работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции от 20.03.2021), и ее автор, Акименко Алексей Андреевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ (химические науки). Отзыв ведущей организации о диссертационной работе Акименко Алексея Андреевича «Автоклавное растворение металлов платиновой группы в солянокислых средах» рассмотрен, обсужден и утверждён на заседании кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова (протокол заседания № 11 от 13 марта 2024 года).

Соискатель имеет по теме диссертации 3 опубликованные работы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены на 8 научных конференциях. Работы посвящены определению оптимальных условий растворения металлов платиновой группы в солянокислых окислительных средах в автоклавах и изучению химической устойчивости титана.

Работы по теме диссертации:

1. Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Akimenko A.A. Autoclave dissolution of platinum metals in hydrochloric acid oxidizing media // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – №62. – pp. 668-674.

2. Akimenko A.A., Belousov O.V., Borisov R.V., Grabchak E.F. Study of chemical stability of titanium in model hydrochloric acid solutions of refining production // Tsvetnye Metally. – 2021. – №9. – pp. 46-52.

3. Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В. Сравнение химической стойкости титана, тантала и платины в солянокислых окислительных средах в автоклаве // Вестник ВГУИТ. – 2023. – № 4. – С. 201–206.

На диссертацию и автореферат поступило **десять** отзывов. Все отзывы положительные. В отзывах содержатся следующие вопросы и замечания:

Ведущая организация «МИРЭА - Российский технологический университет»:

1. Литературный обзор, хотя и изложен на 25 стр. машинописного текста, читается трудно, т.к. излишне структурирован вплоть до заголовков четвертого уровня. Приведенная конъюнктурная информация устарела, ссылки [7] и [8] и выводы по этим ссылкам выглядят неуместно. Таблица 1 [16] также устарела, а табл. 2 — 4 трудно читается. Фактически отсутствует обзор патентной литературы, а те пирометаллургические способы, которые приведены в трех патентах (раздел 1.1.1), к работе не имеют отношения. И цианидное выщелачивание как способ переработки сырья, содержащего платиновые металлы, здесь тоже ни к чему. В то же время ряд важных способов вскрытия аффинированных порошков редких платиновых металлов вообще не описаны — ни хлорирование смесей металлов с хлоридами щелочных металлов (спекание и сплавление), ни использование щелочных окислительных смесей. Рисунок 3 на стр. 33, приведенный без указания литературного источника, просто не завершен, но диссертант этого не замечает и не подвергает критике.

2. Очень напрягает терминологическая чехарда, жонглирование терминами «упорные металлы», «упорные материалы». Грань между ними не проведена, соответствующие дефиниции в тексте работы отсутствуют. Действительно, есть определение «упорные руды», т.е. трудно вскрываемые, но «упорные металлы» это, видимо, нововведение диссертанта. По тексту работы становится далее понятным, что «упорные материалы» — это некие техногенные продукты аффинажного производства. Заодно хотелось бы обратить внимание автора на термин «платиноид», который с точки зрения лингвистики означает «подобный платине», но применительно к платиновым металлам этого уж никак нельзя сказать. Что касается пероксида водорода, то все страницы, где он фигурирует как «перекись», нет возможности перечислить.

3. В методической части в качестве исходных веществ указаны аффинированные соли драгоценных металлов. Такие соли нам не известны, нет такого понятия — могут быть только аффинированные металлы. Производитель солей, чистота не указаны, дано простое перечисление. Методики термодинамических расчетов следовало бы также привести именно в главе 2.

4. В работе есть много зависимостей некоего параметра %» (не указано, что означает) от времени при разных температурах, названных кинетическими (рис. 18 — 23 и далее, например, 32), однако, строго говоря, они таковыми не являются.

5. Диссертант проводил эксперименты и в титановых, и в кварцевых автоклавах, но в выводах этот факт не нашел отражения, вероятно, именно по этой причине в выводах 1 и 3 есть некие разночтения.

6. Вызывает удивление тот факт, что разработанный автором диссертации способ количественного растворения редких платиновых металлов (родий, иридий) и техногенных продуктов аффинажного производства в автоклавных условиях, безусловно, имеющий отличия и преимущества перед существующими способами, не запатентован.

Официальный оппонент д.т.н. Мамяченков С.В.:

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 удостоен 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: $[PtCl_6]^{2-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[RhCl_6]^{3-}$ ». Электронные спектры в работе отсутствуют.

9. С. 68-69 «В уравнениях: (3.5)–(3.9) k_c , k_m , k_d , k_f , k_l – 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.

13. 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?

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

Официальный оппонент к.х.н. Задесенец А.В.:

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 и т.п.:

– 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). Упоминаемые следом термодинамические расчеты следовало бы привести. На стр. 43 для схемы взаимопревращений оксидов титана следует привести ссылку как минимум на фазовую диаграмму Ti-O. 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? 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? 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. 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 автореферате через уравнения 1–4 описывается механизм разложения азотной кислоты, но ни в одном из приведенных уравнений она не фигурирует в качестве реагента.

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

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

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

д.х.н., проф. Лосев В.Н. (ФГАОУ СФУ г. Красноярск): В автореферате не приведены сведения об использованных в работе марках титана или его сплавов. Остался без объяснения достаточно интересный факт повышения устойчивости титана в 3 М HCl с увеличением парциального давления кислорода выше 10 бар. С каким химическим процессом связано столь значительное повышение устойчивости титана? Автор приводит данные о скорости коррозии титана, например 0,08 мм/год (стр.10 автореферата). Но сам эксперимент проводился в течение всего нескольких часов. Каким образом автор измеряет скорость растворения титана в мм/год с его поверхности при столь малом экспериментальном времени контакта фаз? Растворение титана происходит равномерно с поверхности или в результате растворения поверхность титана становится рельефной?

д.х.н., проф. Школьников Е.В. (СПбГЛТУ г. Санкт-Петербург): Неясна причина резкого падения коррозионной стойкости титана в растворе 3М HCl с добавкой 1 об.% концентрированной HNO₃ при нагреве от 160 до 170°C (рис.4). Приведенные для объяснения уравнения известных реакций (1-4) не отражают механизм и кинетику термолиза азотной кислоты в этих условиях. Какие значения гидромодуля и соотношения объема соляной кислоты к площади поверхности образцов титана, родия и иридия были в опытах по кислотному растворению?

к.т.н. Ильяшевич В.Д. (НТЦ ОАО «Красцветмет» г. Красноярск): Проводились ли исследования по вскрытию в титановом оборудовании упорных промпродуктов

аффинажного производства на основе рутения или на основе родия, иридия и рутения в различных пропорциях?

Ратегов А.А. (ОАО «Красцветмет» г. Красноярск): Изучалась ли возможность применения стальных эмалированных аппаратов, для растворения промпродуктов аффинажного производства в солянокислых окислительных средах при повышенных температурах? Проводились ли исследования по растворению сплавов Pt-Pd-Rh, применяемых для изготовления стеклоплавильных агрегатов, в титановом оборудовании? Изучалась ли возможность проведения процесса растворения с использованием избыточного давления атмосферного воздуха в качестве окислителя?

к.т.н. Нафтали М.Н. (ООО «БАЗИС ПРО» г. Москва): Требуется пояснения термин «упорные металлы платиновой группы». Какие можно предложить способы расширения установленных границ устойчивости титана, для того, чтобы обеспечить возможность использования титановых автоклавов для растворения упорных материалов на основе родия и иридия? Для изготовления титанового оборудования представляется целесообразным проверить сплав Титан Grade 7 (Ti Grade 7). Насколько теоретически и практически значим результаты автоклавного растворения сплава Rh-Ir, проведённого в довольно жёстких условиях: при температуре 170°C, концентрации соляной кислоты 3М, в присутствии азотной кислоты? Удавалось ли ранее реализовать подобный одностадийный процесс растворения упорных материалов на основе родия и иридия? Какое значение скорости коррозии было зафиксировано при автоклавном растворении сплава Rh-Ir при указанных параметрах и каким способом можно добиться её снижения без значительного увеличения продолжительности процесса? Извлечение какого из 2-х металлов показано в таблице 4 и почему значения извлечения, приведённые в таблице 4 ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 240\text{ мин.}$) не стыкуются с показателями извлечения металлов, приведёнными на рисунке 18?

к.т.н. Рюмин А.И. (ИЦМ СФУ г. Красноярск): Механизм коррозии титана в отсутствие окислителя в автореферате работы не рассмотрен. В работе приводятся данные о растворении черней родия и иридия, однако в автореферате не приведены условия получения черней и их состав. Если черни получены цементацией из раствора электроотрицательными металлами, то возможно образование твёрдых растворов Rh (Ir) с этими металлами, что может существенно исказить полученные данные.

к.х.н. Куликова Т.В. (ИМЕТ УрО РАН г. Екатеринбург): Что подразумевается под фразой на стр.11 "...термодинамически разрешены"? Это никак не подтверждено в тексте. Из текста автореферата не понятно - с какой целью добавляется 1% об. HNO_3 ? Если в системе появится тетраоксид диазота, это приведет к образованию красной дымящей азотной кислоты, что ведет к стремительному развитию коррозии. При этом автор пишет на стр.19, что процесс выщелачивания благородных металлов при 190 °C.

Все присланные отзывы отмечают актуальность выполненной работы, ее научную новизну и практическую значимость. Достоверность результатов ни у кого из приславших отзывы сомнений не вызвала.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован наличием широко известных публикаций и разработок в области химической технологии неорганических материалов и металлургии благородных и цветных металлов, что позволяет наиболее полно и квалифицированно оценить научную и практическую ценность рассматриваемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработан новый метод вскрытия промпродуктов аффинажного производства на основе металлов платиновой группы (Rh, Ir) в солянокислых окислительных средах в титановом автоклавном оборудовании при температурах 170–190°C;

- определены условия растворения металлических платины, родия и иридия с различными структурными характеристиками в солянокислых средах в автоклавном оборудовании при повышенных температурах и давлении кислорода;

- установлено, что процессы автоклавного растворения порошков металлов платиновой группы (Pt, Rh, Ir) в солянокислых средах протекают в кинетическом режиме;

- доказана принципиальная возможность использования титанового автоклавного оборудования для вскрытия промпродукта аффинажного производства «Rh-Ir сплав» в окислительных солянокислых средах с концентрацией HCl до 3М при температурах до 200°C.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: установленные автором физико-химические закономерности автоклавного растворения металлов платиновой группы (Pt, Rh, Ir) в солянокислых средах при повышенных температурах и давлении кислорода имеют существенное значение для понимания процессов переработки промпродуктов аффинажного производства.

Применительно к проблематике диссертации

эффективно использован комплекс современных физико-химических методов исследования и анализа: атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- показана эффективность использования автоклавных технологий для одностадийного вскрытия материалов на основе металлов платиновой группы;

- разработан новый эффективный метод вскрытия промпродуктов аффинажного производства на основе платиновых металлов в солянокислых окислительных средах при повышенных температурах в титановом автоклавном оборудовании.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий методологический уровень проведения работы. Достоверность результатов обусловлена согласованностью экспериментальных данных, полученных с помощью различных независимых, взаимодополняющих друг друга физико-химических методов исследования (ААС, АЭС, МС-ИСП, СЭМ, РФА), а также с данными других исследователей.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач диссертационного исследования; в планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных данных и их представлении на научных конференциях, подготовке научных публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний не было.

На заседании 14 мая 2024 года диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Акименко А.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача – установлены общие закономерности процессов автоклавного растворения металлов платиновой группы (Pt, Rh, Ir) в титановом оборудовании в солянокислых средах при повышенных температурах и давлении кислорода, имеющие существенное значение для технологии получения платиновых металлов из промпродуктов аффинажного производства.

Диссертационный совет принял решение присудить Акименко Алексею Андреевичу **ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета



Ученый секретарь
диссертационного совета

Чесноков Николай Васильевич

Бурмакина Галина Вениаминовна

17 мая 2024 года