

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.2.6.04 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 25/22
решение диссертационного совета
от 16 февраля 2023 г. протокол № 2

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Рудских Вячеславу Васильевичу, представившему диссертационную работу на тему «Разработка технологии выделения высокочистых соединений лития из водно-хвостовых растворов установок утилизации литиевых водородсодержащих материалов» по научной специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Принята к защите 20 декабря 2022 г., протокол № 9 диссертационным советом РХТУ.2.6.04 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 14 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 17 ОД от 03 февраля 2022 г.

Соискатель Рудских Вячеслав Васильевич 16 сентября 1972 года рождения, в 1996 году окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, диплом серия ЭВ номер 740751, регистрационный номер 292, дата выдачи 24 февраля 1996 года.

С 12 марта 2022 г. по настоящее время является соискателем ученой степени кандидата наук без освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Соискатель работает начальником исследовательской лаборатории специального материаловедения Центральной заводской лаборатории в Федеральном государственном унитарном предприятии «Производственное объединение «Маяк».

Диссертация выполнена в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук и Центральной заводской лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк».

Научный руководитель – доктор химических наук, старший научный сотрудник Милютин Виталий Витальевич, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Алехина Марина Борисовна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»;

кандидат технических наук Кольцов Василий Юрьевич, начальник отдела технологий и оборудования Инжинирингового центра Акционерного общества «Эльконский горнометаллургический комбинат».

Ведущая организация - Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 23 научных работах (объем 91 с.), опубликованных соискателем, в том числе в 9 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных и в 1 публикации в рецензируемых изданиях. В публикациях по теме диссертационной работы представлены результаты исследований процессов выделения лития из водных растворов различными методами и способов очистки продукта от примесей. Личный вклад автора составляет более 80 % и заключается в анализе литературных данных, постановке цели и задач исследований, разработке теоретических положений диссертации, отработке методик проведения экспериментов, разработке принципиальной технологической схемы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Волкова Т.С., Рудских В.В., Орлова В.А., Тананаев И.Г. Выделение лития из водных растворов методами выпаривания и осаждения и стабильность полученных соединений при хранении на воздухе. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 9. С. 1240-1247 (Scopus, Web of Science).

2. Милютин В.В., Каптаков В.О., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. Глубокая очистка соединений лития от химических и радиоактивных примесей // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 3. С. 1 - 4. (Scopus, Web of Science).

3. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. Получение высокочистого карбоната лития с использованием комплексообразующих ионитов // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, Вып. 4. С. 540 – 544. (Scopus, Web of Science).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Отзыв официального оппонента**, доктора химических наук (05.17.01 Технология неорганических веществ), профессора, профессора кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» **Алехиной Марины Борисовны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. Схема на рис. 2.1 на с. 41, а также схема на рис. 4.5 (с. 124) не предполагает улавливания отходящего диоксида углерода. Весь диоксид углерода поглощается на стадии карбонизации?
2. При изучении динамики сорбции на ионитах были получены выходные кривые сорбции примесных ионов из растворов LiHCO_3 на разных типах сорбентов. В таблицах желательно было бы привести не только величины ДОЕ, но и значения кинетических коэффициентов сорбции, которые могут быть использованы для расчета оборудования при заданной скорости пропускания раствора.

3. С чем связано низкое сродство к литию у хелатных иминодиацетатных ионитов (Amberlite IRC 748, Purolite S930, AXIONIT S3)?
4. В диссертации приводятся результаты переработки модельных растворов, была ли осуществлена проверка созданной технологии на реальных растворах?
5. В диссертации не приводится технико-экономическая оценка разработанной технологии.
6. Список литературы в диссертации оформлен не по ГОСТу.

В заключении указано, что диссертация Рудских Вячеслава Васильевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой научно обоснованы основные методы переработки литийсодержащих отходов, образующихся при утилизации гидрида лития, и получения высокочистых карбоната и хлорида лития, а полученные результаты имеют важное значение для развития производства редких металлов в России. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «Способы утилизации техногенного и вторичного сырья» и «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий» и требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Рудских Вячеслав Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

2. **Отзыв официального оппонента**, кандидата технических наук (05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов), начальника отдела технологий и оборудования Инжинирингового центра Акционерного общества «Эльконский горнометаллургический комбинат» **Кольцова Василия Юрьевича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. стр. 71, п. 3.5 При выполнении экспериментов по ультрафильтрации было бы полезно определить удельную производительность фильтрации. Это пригодится на этапе выбора соответствующего фильтра для ОПУ.
2. стр. 98 не указан масштаб установки для проверки предложенной схемы в лаб. условиях.
3. стр. 103 таблица 3.23 нет данных по выходу лития в готовый карбонат (так удобнее считать), зато есть выход в оборотные растворы.
4. стр. 106 при растворении карбоната лития и получения из него хлорида путем выпарки и сушки в этом же сосуде выход последнего составил 97,6%, а где еще 2,4%?
5. Кроме этого в тексте диссертации имеются опечатки, например: стр. 53 фраза «других соединений лимита, в том числе хлорида». Скорее всего имеются в виду соединения лития, стр. 57 – «Контракция гидроксида лития в исходном растворе» – думаю это концентрация.

6. Я бы также заменил выражение «сорбционные эксперименты» на эксперименты по сорбции. Мы же не говорим «солянокислые» эксперименты.

7. Стр. 53, 57, 59 используется выражение «метод отстоя». Я бы заменил на выражение «метод отстаивания».

В заключении указано, что диссертация Рудских Вячеслава Васильевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой научно обоснованы основные методы переработки литийсодержащих отходов, образующихся при утилизации гидрида лития, и получения высокочистых карбоната и хлорида лития, а полученные результаты имеют важное значение для развития производства редких металлов в России. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «Способы утилизации техногенного и вторичного сырья» и «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий» и требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Рудских Вячеслав Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

3. Отзыв ведущей организации, Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии». Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. В представленной работе нет данных по апробации разработанной технологии получения соединений лития с использованием технологических литийсодержащих растворов, все приведенные результаты получены с применением только модельных растворов. Отсутствие результатов испытаний разработанной технологии с использованием технологических растворов, которое подтверждается соответствующим актом.
2. Оценка качества, полученного из модельных растворов продукта (хлорида лития) проведена без учета требований к качеству, позволяющему использовать его для получения металлического лития электролизом расплава хлорида лития. Согласно ТУ 2152-017-07622236-2015, в хлориде лития марок ЛХ-1 и ЛХ-2 лимитируется содержание примесей K+Na, Ca, Fe, Al, Si, а также Pb, OH⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, концентрация которых в работе не приведена. При этом содержание основного вещества должно определяться согласно методике, приведенной в указанном выше документе (а не по разности с суммой примесей, как это сделано в работе).
3. При обработке некоторых кинетических кривых (в частности, 3.2 и 3.4) автором не обоснованы полученные зависимости, характеризующие текущий процесс.
4. В работе не приведена ссылка на методику проведения коррозионных испытаний, что не позволяет однозначно трактовать полученную зависимость средней скорости коррозии конструкционных материалов от времени экспозиции.

В отзыве отмечено, что практическая значимость работы подтверждается тем, что по ее результатам составлено техническое задание на изготовление опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих водно-хвостовых растворов (ЛВХР) на ФГУП «ПО «Маяк», а результаты работы могут быть использованы на предприятиях и в научных организациях Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом». В заключении указано, что диссертация Рудских Вячеслава Васильевича представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные подходы к созданию технологии переработки сложного техногенного сырья – жидких литийсодержащих отходов установок утилизации гидрида лития с получением высокочистых соединений лития, которая имеет важное значение для редкометаллической и ядерной отраслей страны. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «Способы утилизации техногенного и вторичного сырья» и «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий» и требования, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Рудских Вячеслав Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании научно-технического совета Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (протокол № 1 от 24 января 2023 г.). Отзыв подписан ученым секретарем, кандидатом технических наук Нескоромной Еленой Анатольевной, утвержден директором организации Голинеем Андреем Ивановичем.

4. **Отзыв на автореферат** кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», **Пензина Романа Андреевича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. На рис 4, где изображена принципиальная технологическая схема процесса очистки ЛВХР, не приведены показатели материального баланса всего процесса, что затрудняет его рассмотрение.
2. Там же, на рис. 4, после обозначенной сорбционной очистки гидрокарбоната лития справа указаны азотнокислые растворы, содержащие ионы разных металлов. Однако ни из текста автореферата, ни из самого рис. 4 не ясно, откуда взялись именно азотнокислые растворы.
3. Кроме того, в выводе 8 соискателем указано, что в ходе работы им была разработана аппаратно-технологическая схема, составлен перечень и определены характеристики основного технологического оборудования установки. Однако в тексте автореферата все эти данные не отражены.

5. **Отзыв на автореферат** кандидата технических наук, советника генерального директора Федерального государственного унитарного предприятия

«Производственное объединение «Маяк», **Логунова Михаила Васильевича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. На стр. 7 автореферата автор утверждает, что в процессе карбонизации первую стадию процесса можно контролировать по электропроводности, а вторую – по изменению рН. Однако, приведенные автором на рис. 1-а экспериментальные данные свидетельствуют, что окончание первой стадии процесса можно контролировать, как по электропроводности, так и по рН. Что касается контроля по показателю рН второй стадии процесса, на рис. 1-а представлены результаты при расходе углекислого газа $6 \text{ дм}^3/\text{г}$ лития, а на рис 1-б равном – до $3,5 \text{ дм}^3/\text{г}$ лития, когда процесс растворения карбоната лития еще не завершен, что не позволяет в полной мере оценить полноту протекания процесса по величине рН.
2. Автор в автореферате просто констатирует, но никак не комментирует факт слабой сорбции кальция из раствора гидрокарбоната лития на сорбенте АКЦИОНИТ СЗ в динамике, что не коррелирует высокой статической обменной емкостью указанного сорбента по кальцию, а также с очень хорошими результатами динамической сорбции на этом сорбенте магния – ближайшего химического аналога кальция.
3. Комментируя результаты статических экспериментов для сорбции железа из растворов хлорида лития (табл. 8), автор делает вывод, что наиболее эффективными являются иминодиацетатные иониты зарубежного производства и сульфофосфоновый катионит Purolite S-957. В то же время для проверки в динамике (рис. 3) были выбраны отечественный иминодиацетатный ионит АКЦИОНИТ СЗ, сульфокатионит ТОКЕМ-308 и аминфосфоновый катионит Lewatit TP-260. Таким образом, условия проведения статических и динамических экспериментов не вполне соответствуют друг другу, что не позволяет сделать однозначный вывод о эффективности того или иного типа сорбента для очистки растворов хлорида лития от железа.
4. Утверждение автора, что иминодиацетатные и сульфофосфоновый катиониты имеют низкое сродство к литию, экспериментальными данными, представленными в автореферате, не подтверждаются.

6. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника отдела радиохимических технологий Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», **Виданова Виталия Львовича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. На рисунке 1(а), по всей видимости, допущена ошибка в размерности расхода углекислого газа ($\text{дм}^3/\text{г}$ лития);
2. Стр. 7 первый абзац, промежуточный вывод об образовании соединений в независимости от расхода CO_2 , необходимо давать с привязкой к используемому оборудованию;
3. На рис. 4 вызывает вопрос операция перевода сорбента в Li-форму раствором LiOH на операции «Сорбционная очистка гидрокарбоната лития», по всей видимости, это является следствием опечатки.

7. **Отзыв на автореферат** доктора технических наук, члена-корреспондента РАН, профессора, заместителя директора по научной работе обособленного подразделения «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», **Николаева Анатолия Ивановича** и кандидата технических наук, заведующего лабораторией синтеза и исследования минералоподобных функциональных материалов Центра наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» **Калашниковой Галины Олеговны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. Объектом работы являются ЛВХР. Каков масштаб производства по литию? Масштабы и экономика обычно связаны между собой.
2. Метод фильтрации с использованием керамических мембран для удаления мелкодисперсных осадков из растворов LiHCO_3 действительно эффективен, но необходимо отметить какова производительность метода и доступность мембран.
3. В работе отмечено, что наибольший технический риск при получении высокочистого карбоната и хлорида лития на опытно-промышленной установке обусловлен возможной коррозией технологического оборудования. Какие еще риски могут быть при масштабировании процесса?

8. **Отзыв на автореферат** кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, **Костиковой Галины Валерьевны**. Отзыв положительный. Имеется замечание:

1. В 4 главе рассматривается опытно-промышленная установка получения высокочистого карбоната и хлорида лития. Однако на представленной далее принципиальной технологической схеме процесса переработки ЛВХР (рис. 4) конечным продуктом является карбонат лития. Никаких стадий дальнейшего получения высокочистого хлорида лития не приведено, хотя в 3 главе рассмотрена и возможность сорбционной очистки раствора LiCl от продуктов коррозии, и приведен пример получения безводного хлорида лития в лабораторных условиях.

9. **Отзыв на автореферат** доктора химических наук, доцента, заведующего лабораторией химических технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», **Сачкова Виктора Ивановича**. Отзыв положительный. Имеется замечание:

1. По тексту автореферата работы возникает вопрос о защите интеллектуальной собственности, а именно: разработанной технологии выделения высокочистых соединений лития из ЛХВР, разработанных методов технологического контроля процесса карбонизации и очистки ЛВХР от примесей? В тексте автореферата и на сайте ФИПС отсутствуют какие-либо сведения о документах, защищающих данную интеллектуальную собственность.

10. **Отзыв на автореферат** доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой «Фундаментальная химия» Новомосковского института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», **Кизима Николая Федоровича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. В названии табл. 3 написано, что это требования, предъявляемые к продукту переработки ЛВХР, а в тексте – что это требования ГОСТ к металлическому литью марки ЛЭ-1. Не ясно, к чему же относятся эти требования?
2. В первом предложении после табл. 6 следовало бы добавить в конце «содержащем указанные примеси»;
3. Не приведены погрешности измерения электропроводности и определения концентрации, что придает приведенным зависимостям лишь иллюстративный характер, чему также способствует слишком мелкий шрифт пояснений.

11. **Отзыв на автореферат** кандидата технических наук, доцента, старшего научного сотрудника отдела биогеохимии моря Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт РАН», **Бежина Николая Алексеевича**. Отзыв положительный. Замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области технологии редких и рассеянных элементов и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– разработана технология получения высокочистых карбоната и хлорида лития из литиевых водно-хвостовых растворов, основанная на глубоком изучении процессов карбонизации, ультрафильтрации и сорбции микропримесей в литийсодержащих растворах сложного состава;

– предложены: метод ультрафильтрации на керамических мембранах для очистки литийсодержащих растворов от примесей в мелкодисперсном и коллоидном состоянии; способ очистки растворов лития от примесей щелочноземельных и цветных металлов с использованием иминокарбоксильных и сульфофосфоновых катионитов;

– доказана эффективность комплексного использования осадительных, мембранных и сорбционных процессов для промышленной переработки литийсодержащих растворов с получением высокочистых солей лития.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– доказано влияние химического и фазово-дисперсного состояния микропримесей на их поведение в процессах карбонизации, ультрафильтрации и сорбции в литийсодержащих растворах;

– применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных методов исследований, в том числе: масс-спектрометрический и

атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой, электронная микроскопия, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ;

– изложены идеи и доказательства предложенной комплексной технологии глубокой очистки литийсодержащих растворов от контролируемых примесей и определены оптимальные условия проведения каждой стадии технологического процесса

– выявлена взаимосвязь форм существования примесей в литийсодержащих растворах на их поведение и эффективность очистки осадительными, мембранными и сорбционными методами

– впервые изучено распределение микропримесей щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, алюминия и кремния в процессах карбонизации растворов гидроксида лития и термической декарбонизации растворов гидрокарбоната лития, а также разработаны методы контроля протекания процесса карбонизации;

– проведена модернизация существующих методов контроля протекания процесса карбонизации и расчета сорбционных характеристик ионитов в статических и динамических условиях с использованием современных вычислительных методов.

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

– по результатам проведенных исследований разработано техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки, разработан проект установки, изготовлено и опробовано промышленное оборудование;

– определены перспективы разработанной технологии для переработки литиевых водно-хвостовых растворов, образующихся на ФГУП «ПО «Маяк», а также и аналогичных растворов из других отраслей промышленности;

– создана принципиальная технологическая схема процесса очистки литиевых водно-хвостовых растворов с указанием оптимальных условий проведения каждой стадии технологического процесса, типом и параметрами использованного оборудования и возможностью масштабирования;

– представлены основные рекомендации по практическому осуществлению предложенной технологической схемы в промышленности, включая способы и критерии контроля процессов на каждой стадии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– для экспериментальных работ были использованы современные методы исследований, сертифицированные средства измерений и методики, аттестованные в установленном порядке;

– теория построена на известных, достоверных фактах и хорошо согласуется с опубликованными литературными данными;

– идея базируется на основе анализа практики работы предприятий по получению солей лития из различного вида сырья;

– использованы результаты, полученные ранее при переработке различных типов литийсодержащего сырья;

– установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, постановке цели и задач исследований, разработке теоретических положений диссертации, отработке методик проведения экспериментов, получении и анализе полученных результатов, разработке принципиальной технологической схемы, выборе основного технологического оборудования, составлении технического задания на проектировании опытно-промышленной установки.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.04 РХТУ им. Д.И. Менделеева 16 февраля 2023 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата технических наук Рудских Вячеславу Васильевичу.

Присутствовало на заседании 12 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – 5, в том числе в режиме видеоконференции – 0.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» – 12 (двенадцать),

«против» – нет,

недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



д.т.н., доцент Растунова И.Л.

к.х.н. Боева О.А.

Дата «16» февраля 2023 г.