



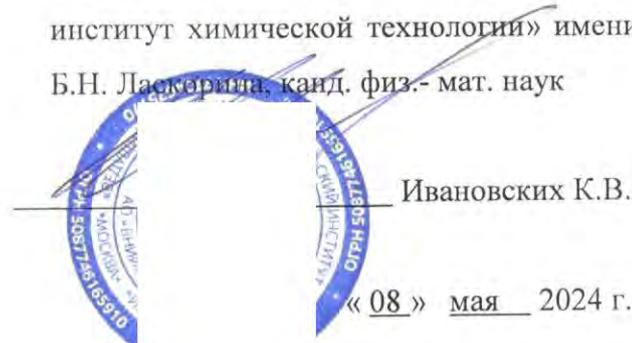
ВНИИХТ
РОСАТОМ

ОРГАНИЗАЦИЯ АО «Наука и инновации»
Акционерное общество
«Ведущий научно –исследовательский
институт химической технологии»
имени Б.Н. Ласкорина
(АО «ВНИИХТ» им. Б.Н.Ласкорина)

Электродная ул., д.2, стр.1,
вн.тер.г. Муниципальный округ Перово
Москва, 111524
Телефон: (495)278-04-00
e-mail: info_vniiht@rosatom.ru
ОКПО 07625358 ОГРН 5087746165910
ИНН 7724675770 КПП 772001001

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
АО «Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии» имени
Б.Н. Ласкорина, канд. физ.- мат. наук



Ивановских К.В.

« 08 » мая 2024 г.

08.05.2024 № 074

На № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Тарганова Игоря Евгеньевича «Сорбция рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

Основными сырьевыми источниками рения и его соединений являются молибденовые и медно-молибденовые руды; вторичный рений извлекают из суперсплавов на основе никеля (до 80 % вторичного рения), отработанных катализаторов нефтепереработки (около 15 %), литейного возврата и использованной техники (электромагниты, термонары, нагревательные элементы, и др.). Количество вторичного рения в мире, по оценкам специалистов, в 2023 г. достигло 25 т, что составляет около 45 % от объема его основного производства. В России в настоящее время рений не производится. Это позволяет считать тему диссертационной работы И.Е. Тарганова, посвященную извлечению рения и кобальта из отходов никелевых суперсплавов, актуальной.

Научная повизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Определены сорбционно-десорбционные характеристики комплексообразующего ТВЭКСа-ДИДА, содержащего диизододециламин, и макропористого анионита марки Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов при извлечении рения(VII) и кобальта(II), соответственно, из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов никелевых суперсплавов.

2. Определены кинетические характеристики сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА из

солянокислого раствора выщелачивания шлифотходов никелевых суперсплавов: время полусорбции – $9,90 \cdot 10^2$ с, константа скорости – $6,70 \cdot 10^{-3}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹, эффективный коэффициент диффузии – $7,57 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

3. Определены кинетические характеристики сорбции кобальта при температуре 70 °С из модельного раствора выщелачивания цветных металлов из шлифотходов никелевых суперсплавов с помощью макропористого анионита марки Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов: время полусорбции – $2,64 \cdot 10^3$ с, константа скорости – $6,97 \cdot 10^{-5}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹, эффективный коэффициент диффузии – $2,56 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

Практическая значимость работы:

1. Определены оптимальные условия выщелачивания цветных металлов и рения растворами соляной кислоты из шлифотходов никелевого суперсплава.

2. Показана возможность количественного извлечения рения комплексобразующим сорбентом ТВЭКС-ДИДА и кобальта на макропористом анионите промышленной марки Indion 850 из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов никелевого суперсплава.

3. Предложена блок-схема сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

4. Результаты укрупненных лабораторных испытаний извлечения рения и кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов никелевого суперсплава ЖС 32 с получением перрената аммония и оксида кобальта Co_3O_4 подтвердили эффективность разработанной технологии.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, изложена на 160 страницах, содержит 62 рисунка и 32 таблицы. Список литературы включает 141 источник.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В Литературном обзоре (Глава 1) обобщены литературные данные по теме исследования, включающие характеристику ренийсодержащих никелевых суперсплавов и известные методы их переработки, экстракционные и сорбционные способы извлечения рения и кобальта. В результате анализа имеющейся информации сделан вывод о целесообразности разработки гидрOMETаллургической схемы комплексной переработки шлифотходов никелевых суперсплавов с использованием сорбционных методов извлечения рения и кобальта из растворов выщелачивания шлифотходов. По результатам литературного обзора сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе (Методическая часть) приведены характеристики использованных реагентов, характеристики пробы шлифотхода никелевого сплава, применяемых сорбентов, импрегнатов, ТВЭКСов, методик анализов и методик проведения экспериментов, а также способов обработки экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты исследований, включающие выбор выщелачивающего раствора с целью количественного извлечения никеля, кобальта и рения из шлифотходов. Установлено, что степень выщелачивания никеля 3М раствором серной кислоты при 55 - 85 °С, соотношении т:ж = 1:10 г/мл за 3 часа контакта составляет 99%; при использовании 6М раствора соляной кислоты при т:ж = 1:50 г/мл и 70 °С за 10 часов равна 82%. Рений количественно извлекается при обработке кека первого выщелачивания 2М раствором соляной кислоты с добавлением пероксида водорода за 1 час. при температуре 70 °С.

Изучена кинетика процессов выщелачивания никеля и рения, в результате обработки полученных данных установлены лимитирующие стадии процессов.

В главе 4 приведены данные по извлечению рения из раствора выщелачивания шлифотходов с использованием твердого экстрагента ТВЭКС – ДИДА (изотерма сорбции, кинетические характеристики, выходные кривые сорбции и десорбции рения 8%-ным раствором аммиака, характеристики процесса в динамических условиях). Установлено, что лимитирующей стадией извлечения рения из солянокислого раствора выщелачивания является внутренняя диффузия перренат-иона в порах выщелачиваемого материала.

Важным результатом исследования является определение снижения уровня экстрагента в ТВЭКСе в процессе циклической работы. Показано, что потеря экстрагента для ТВЭКС – ДИДА за 9 циклов составила 11,2%. Если эта величина сохранится при дальнейшей эксплуатации ТВЭКСа, то это позволит использовать предлагаемый процесс извлечения рения в промышленности.

С учетом данных, полученных при ИК-спектроскопическом исследовании насыщенного в растворе выщелачивания ТВЭКС – ДИДА, сделано предположение об ионообменном характере взаимодействия перренат-иона с вторичным амином в составе ТВЭКСа.

В главе 5 представлены данные по сорбции кобальта из солянокислого раствора выщелачивания шлифотходов с использованием ряда сорбентов промышленных марок; установлено, что максимальная емкость по кобальту достигается в 4М растворе соляной кислоты при температуре 70°С анионитами Lewatit MonoPlus MP 800, Indion 850, Axionit VPA G.2.4. Приведены изотермы сорбции кобальта(II) на выбранных ионитах из модельных растворов выщелачивания шлифотходов, изучены характеристики сорбции в

динамических условиях. Показано, что лучшими сорбционными характеристиками при извлечении кобальта(II) обладает анионит Indion 850. Предложен механизм извлечения кобальта(II) анионитом Indion 850 с участием трихлорокобальтата(II) – и тетрахлорокобальтата(II)-иона.

Следует отметить большой объем выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне работы. Автор показал, что владеет информацией по теме диссертации, умеет рационально использовать современные методы исследования, корректно обсуждает полученные результаты и делает обоснованные выводы.

В 6 главе приведены данные по укрупненным лабораторным испытаниям извлечения рения и кобальта с использованием солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов суперсплава марки Ж 32. Раствор выщелачивания содержал, г/л: Ni – 60,1, Co – 5,89, Cr – 4,12; степень извлечения Ni и Co составила более 99%, после корректировки кислотности до 4 моль/л по соляной кислоте концентрация Co составила 6,83 г/л. Извлечение кобальта проводили в динамических условиях пропусканием раствора выщелачивания через колонку с анионитом Indion 850 в Cl-форме при 70 °С при отношении высоты слоя сорбента к диаметру колонки 29:1. Десорбцию Co проводили раствором HCl при pH = 2. Из кобальтового элюата раствором щавелевой кислоты был осажден оксалат кобальта(II), прокаливанием которого был получен оксид кобальта(II, III) состава, %: Ca – $4,59 \cdot 10^{-2}$, Cu – $1,28 \cdot 10^{-2}$, Fe – $4,26 \cdot 10^{-2}$, Ni – $4,37 \cdot 10^{-1}$, Co – 63,97.

В результате выщелачивания рения из кека первого выщелачивания шлифотходов по разработанной технологии получено 157 мл раствора состава, г/л: Re – 4,87, Co – 0,09, Mo – 0,14, Ni – 0,54. Степень извлечения рения составила 95,7%.

После разбавления полученного раствора в 5 раз извлечение рения проводили в динамических условиях на ТВЭКС-ДИДА в Cl⁻ - форме при отношении высоты слоя сорбента к диаметру колонки 13:1; элюирование рения проводили 8%-ным раствором NH₄OH, элюат упарили в 3 раза. Полученный осадок перрената аммония имел состав, %: Re – 65,24; Al – 0,004; Ca – 0,056; K – 0,025, Na – 0,014; Ni – 0,001; Fe – 0,007; Mg – 0,003; Si – 0,136.

Предложена принципиальная технологическая схема извлечения кобальта и рения из шлифотходов никелевых суперсплавов с получением перрената аммония, оксида кобальта(II, III), оксида никеля(II) и концентрата вольфрама и тантала.

В качестве замечаний по диссертации можно отметить следующее:

1. Степень выщелачивания цветных металлов 3М раствором серной кислоты при 85 °С, Т:Ж =1:10 г/мл за 3 часа 99%, 6М раствором соляной кислоты при 70 °С, Т:Ж =1:50 г/мл за 10 часов 82%. Почему выбрали вариант 2?

2. Полная динамическая емкость ТВЭКС-ДИДА по рению 0, 57 мг-экв/г. Каково значение ПОЕ ТВЭКС-ДИДА по хлорид-иону? Какие элементы также находятся в фазе насыщенного из раствора выщелачивания шлифотходов ТВЭКСа?

Полная динамическая емкость анионита Indion 850 по кобальту 3 мг-экв/г (по хлорид-иону 0,8 мг-экв/г, стр. 51 диссертации). С чем это связано? Какова емкость ионита по никелю при этом?

3. Качество полученных в работе перрената аммония и смешанного оксида кобальта не отвечает требованиям стандартов на данную продукцию по ряду показателей, что необходимо учесть в дальнейшей работе.

4. Не даны характеристики и количественные показатели выхода сбросных растворов, твердых отходов и газовых выбросов по разработанной схеме.

5. Приведенные результаты технико-экономической оценки получены по данным укрупненных лабораторных испытаний без учета затрат на утилизацию/захоронение отходов схемы, а также стоимости дополнительной продукции (соединений никеля, вольфрамово-танталового кека).

Сделанные замечания не носят принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследований (фотометрии, масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектрометрии и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют сделанные выводы, а также согласованностью результатов с результатами других авторов. Результаты работы прошли апробацию на международных и отечественных конференциях, а также при рецензировании статей, опубликованных в научных журналах.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургский государственный технологический институт), а также на гидрометаллургических предприятиях, в частности, в ПАО «ГМК «Норильский никель».

Автореферат отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 13 научных конференций и опубликованы в 4 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, в том числе 2 в журналах, входящих в международные базы данных научного цитирования.

По своему содержанию диссертационная работа Тарганова Игоря Евгеньевича соответствует паспорту научной специальности 2.6.8. «Технология редких, рассеянных и

радиоактивных элементов» в части направления исследований «Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Диссертация Тарганова Игоря Евгеньевича представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи извлечения рения из вторичного сырья, имеющей существенное значение для авиационной промышленности страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения 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, Тарганов Игорь Евгеньевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Отзыв на кандидатскую диссертацию Тарганова Игоря Евгеньевича был рассмотрен и одобрен на заседании НТС АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» имени Б.Н. Ласкорина 06.05.2024г. (протокол № 02-24-Пр от 06.05.2024).

Доктор технических наук,
Научный руководитель Лаборатории
переработки техногенного сырья
АО «Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии»
имени Б.Н. Ласкорина

 Соколова Юлия Васильевна

Электродная ул., д.2, стр.1,
Москва, 111524
Телефон: (495)278-04-00, доб. 234
E-mail: YuVaSokolova@rosatom.ru