

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Старовойтова Анатолия Владимировича «Кинетика гетерофазного окисления золота в тиокарбамидно-тиоцианатных, тиокарбамидно-тиосульфатных и тиоцианатно-тиосульфатных растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Значительную часть добываемого во всем мире золота получают с использованием методов гидрометаллургии. Главное место среди этих методов, вследствие дешевизны, относительно простой технологии и достаточно высокой эффективности процесса, занимает цианирование. Однако, кроме несомненных плюсов, применение цианидов обладает и существенными недостатками, главным из которых является то обстоятельство, что цианистые препараты относятся к категории сильнодействующих ядовитых веществ, что влечет за собой повышенную потенциальную экологическую опасность. В тоже время, применение реагентов альтернативных цианидам при их совместном парном использовании характеризуется синергетическим эффектом процесса растворения золота. Разработка экологически менее опасных, чем цианирование, гидрохимических технологий возможна после получения фундаментальных сведений по кинетике процессов растворения золота при одновременном присутствии пары разнородных лигандообразующих реагентов. Этим обстоятельством обусловлена **актуальность** диссертационной работы А.В. Старовойтова, посвященной исследованию кинетики растворения золота в присутствии тиокарбамидно-тиоцианатных, тиокарбамидно-тиосульфатных и тиоцианатно-тиосульфатных составов.

Следует отметить, что диссертант при исследовании кинетики использовал метод вращающегося диска (дисковый электрод). В этом случае

согласно решению полной системы уравнений гидродинамики (В.Г. Левич), сохраняется постоянная толщина диффузионного слоя по всей поверхности образца, обеспечивается равнодоступность поверхности растворяемого металла и устраняется возможность внешнедиффузионного торможения процесса растворения.

Научная новизна диссертационной работы А.В. Старовойтова заключается в том, что в ней впервые в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов растворения золота в смешанных составах (тиомочевины и тиосульфат-ионов, тиомочевины и тицианат-ионов, тиосульфат- и тиоцианат-ионов) от концентраций реагентов, температуры и интенсивности перемешивания в широких диапазонах величин влияющих параметров. Установлены режимы протекания и определены детали механизма изученных процессов. Полученные по итогам диссертационной работы, фундаментальные и прикладные сведения по кинетике растворения позволяют разрабатывать технологические рекомендации по извлечению золота из минерального сырья. Этим определяется **практическая значимость** работы.

Достоверность и надежность полученных результатов и выводов обеспечивается грамотным профессиональным выбором современных методов исследования, корректной постановкой экспериментов и обработкой экспериментальных данных. Согласованность в результатах, полученных различными методами исследований, и корреляция с данными, представленными в научно-технической литературе, также свидетельствует о высокой степени достоверности и надежности.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка использованных источников и приложений. Общий объем работы – 134 страницы. В диссертации 26 таблиц, 41 рисунок. Список использованных источников включает 130 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность исследуемой темы, научную новизну и практическую значимость работы. Здесь же указывается личный вклад автора, из которого можно заключить, что автор принимал непосредственное участие во всех проведенных экспериментальных исследованиях, в анализе и интерпретации результатов.

В **первой главе** «Литературный обзор» рассмотрены общие представления о процессах растворения и показаны преимущества метода вращающегося диска, позволяющего получать достоверные данные при изучении кинетики процессов растворения. Приведен обзор существующих процессов растворения золота в присутствии наиболее перспективных нецианистых лигандообразующих соединений.

Во **второй главе** диссертационной работы изложены методика изучения кинетики растворения с использованием вращающегося диска, описаны применяемые методы анализа растворов и природы поверхностных соединений золота: фотометрический и атомно-абсорбционный анализ, рентгенофотоэлектронная и инфракрасная спектроскопия. Этот раздел дает полное представление об экспериментальной стороне диссертационной работы.

В **третьей главе** работы представлены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение. Изучены зависимости удельной скорости растворения золота в присутствии следующих пар лигандов и окислителей: тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА^- ; тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} ; тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ от концентрации реагентов, температуры и интенсивности перемешивания. Отмечено существование синергетического эффекта при растворении золота в присутствии разнородных лигандообразующих соединений, установлены режимы взаимодействия, выявлены лимитирующие стадии. Проведено обобщение полученных результатов с целью выявления общих кинетических закономерностей.

Диссертационная работа заканчивается формулировкой основных результатов и выводов: результаты являются новыми, а выводы – обоснованными.

Работа А.В. Старовойтова прошла апробацию на 7 научных конференциях с международным участием. Автором опубликованы 12 печатных работ: 5 статей рекомендованных ВАК, из них 2 статьи индексированы в системе научного цитирования Web of Science. Опубликованные материалы и автореферат в полной мере отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа Старовойтова А.В., несомненно, представляет собой законченную квалификационную работу, актуальность, научная новизна и практическая значимость которой не вызывают сомнений.

Наряду с отмеченными достоинствами в работе имеется и ряд не совсем понятных результатов:

1. В работе, сопоставляя вычисленные значения плотности диффузионных потоков реагентов к поверхности металла и наблюдаемые скорости растворения золота, пришли к выводу, что «единственным диффузионным процессом, который способен тормозить массообмен, является диффузия продуктов реакции от поверхности вращающегося диска». В тоже время из рис. 3.2 видно, что наблюдаемый порядок реакции по реагенту 0,63, переходящий в 0,3 при дальнейшем повышении концентрации. Найдены и другие (меньшие 1), да еще и изменяющиеся как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения, порядки реакции по реагентам (например, из рис. 3.7 и 3.8). Как это соотносится с тем фактом, что при диффузионном лимитировании кажущийся порядок должен быть равен 1?

2. Для подтверждения ключевого заключения работы о лимитировании процесса диффузией продуктов реакции следовало вычислить их плотности диффузионных потоков и сравнить с наблюдаемыми скоростями процесса. Но в работе заявляется: «Расчет диффузионного потока от поверхности диска в

объем раствора не проводили ввиду отсутствия значений коэффициентов диффузии продуктов взаимодействия».

Коэффициенты диффузии продуктов D реакции можно было оценить по эмпирическим уравнениям и соответствующие вычисления произвести. Вероятнее всего эти D не намного ниже, чем у реагентов, и плотности диффузионных потоков различаются не столь уж существенно, чтобы обеспечить указанное лимитирующую стадию процесса.

3. В работе утверждается, что растворение золота при совместном присутствии тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в качестве окислителя происходит не в диффузионной (как в других прежних случаях), а в кинетической области (достаточно высокая кажущаяся энергия активации). При этом наблюдаемые скорости процесса близки к найденным в диффузионных условиях ($\sim 10^{-7}$ моль/дм²·с). Казалось, что они должны быть по крайней мере на порядок ниже.

4. Имеются в работе неудачные выражения и фразы. Например, «к синергетическому ускорению процессов», «синергетическое увеличение скорости». Термин «синергетический» уже предполагает увеличение чего-то при совместном действии. При указанном построении фразы можно подумать, что имеется и «синергетический эффект замедления...».

Приведенные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации. В целом диссертационная работа А.В. Старовойтова является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научно-практическая задача влияния на кинетику растворения золота совместного присутствия разнородных лигандообразующих соединений и окислителя.

Результаты диссертационной работы Старовойтова А.В. могут быть использованы в научно-исследовательских центрах по развитию гидрометаллургии и производственных компаниях для оптимизации существующих и разработки перспективных технологий гидрохимического извлечения золота из золотосодержащего сырья.

Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в области исследований п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация». А также п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции», п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссертационная работа «Кинетика гетерофазного окисления золота в тиокарбамидно-тиоцианатных, тиокарбамидно-тиосульфатных и тиоцианатно-тиосульфатных растворах» по поставленным задачам, актуальности и новизне **удовлетворяет** требованиям ВАК Минобрнауки России, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Старовойтов Анатолий Владимирович **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук** по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»



В.Ю. Конюхов

Почтовый адрес: 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9.
Тел. +7(499) 978-39-37
E-mail: volkon_1@mail.ru

Ученый секретарь



Н.К. Калинина

02.06.2020