

№ \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НРИИ ТПУ,  
д-р техн. наук, профессор



\_\_\_\_\_ А.Н. Дьяченко

« 01 » \_\_\_\_\_ 09 \_\_\_\_\_ 2015 г.

### ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертацию и автореферат Наинг Мин Тун «Сорбция циркония и железа оксидами графена и получение графеновых оболочек для электросорбции», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов**

Определение условий выделения и отделения элементов (например таких, как цирконий), находящихся в многокомпонентных системах в микроколичествах, является одной из основных в процессах вскрытия полиметаллического сырья и его последующей переработки. Для решения этой задачи в промышленных масштабах применяют методы кислотного или щелочного вскрытия, а также высокотемпературное сплавление с разнообразными химическими реагентами. Дальнейшая переработка вскрытого материала основана на использовании трех основных способов – осадительного, ионообменного или экстракционного. В условиях быстрого роста стоимости переработки возникает необходимость использования современных материалов для выделения ценных компонентов из



полиметаллического сырья. Изучение возможности и нахождение оптимальных условий использования новых систем для решения проблемы выделения и разделения веществ является ключевым вопросом при создании конкурентоспособных технологий переработки материалов сложного состава. По этим причинам диссертационная работа Наинг Мин Тун, обосновывающая необходимость применения для разделения веществ принципиально нового материала – графена и его соединений, является **актуальной** для обеспечения возможности создания современной технологии переработки цирконий-содержащего сырья.

**Цель работы** – исследование возможности использования оксида графена в процессах ионообменной сорбции и изучение электросорбционных свойств графена.

**Научная новизна диссертационной работы** состоит в том, что Наинг Мин Тун нашел оптимальные условия «растворимости» оксида графена при изменении величины рН («растворимость» 11-15 г/л в диапазоне рН, равном 6-8). В процессе исследования сорбционной способности гексахлорида циркония (ГХЦ) на оксидах графена (ОГ) установлено, что величина рН падает с 3,85 до 2,7 в диапазоне концентраций 1-15 г/л ГХЦ и времени взаимодействия от 2 до 224 ч. При изучении взаимодействия ГХЦ с оксидами графена найдено значение его сорбционной емкости в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , составляющее 2,5 г/г сорбента, и определены условия осаждения для обеспечения полноты сорбции, равной 10-16 г  $\text{ZrO}_2$ /г ОГ. Показано, что при соотношении масса ОГ:объем раствора Zr менее 0,2 соотношение массы  $\text{ZrO}_2$ /к массе ОГ резко возрастает (с 11-15 до 25-42). Это связано с образованием внутрикомплексных соединений, увеличивающих растворимость за счет образования кратных связей. Исследована зависимость состава продукта взаимодействия ОГ от концентрации Zr при соотношении ОГ:объем раствора Zr = 1:10 и времени контакта 120 мин. Показано, что с ростом концентрации Zr в диапазоне 2-15 мг/мл соотношение массы  $\text{ZrO}_2$ /к массе ОГ растет 2000 до 16000. Изучен процесс ионообменной сорбции  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  оксидами графена. Показано, что при увеличении длительности контактирования с 5 до 60 мин емкость сорбента возрастает примерно в 2 раза. Установлено влияние кислотности на емкость ОГ: при увеличении значения рН от 0,3 до 2,5 емкость ОГ возрастает от 1 до



270 мг Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/г ОГ. На основе выполненных исследований в работе впервые получен магнитный сорбент из оксидов графена и изучены его свойства. Для проведения процесса электросорбции получены композитные электроды методом покрытия магнитных графеновых сорбентов пиролитическим углеродом. Установлены оптимальные условия их применения.

**Практическая значимость диссертации** состоит в разработке способа получения магнитного графенового сорбента, позволяющего разделять твердую и газовую фазы без использования классического процесса фильтрации. Синтезированы полые графеновые наносферы и разработан метод их преобразования в дисперсные материалы с помощью ПАВ. Определены наиболее приемлемые условия проведения сорбции ГХЦ на электропроводных графеновых сорбентах.

Ведущая организация **рекомендует** использование полученных в диссертации Наинг Мин Тун результатов в дальнейших научных и опытно-конструкторских работах, связанных с созданием способа и технологии извлечения микроколичеств циркония из многокомпонентных трудно вскрываемых сред. Результаты работы следует рекомендовать организациям, занимающимся созданием технологий вскрытия полиметаллического сырья (ГИРЕДМЕТ, ВНИИХТ, ВНИИНМ и др.).

**Защищаемые Наинг Мин Тун положения** полностью отражают научную новизну и практическую значимость и подтверждаются представленными результатами исследований.

**Достоверность результатов исследований, положений и выводов** очевидна. При выполнении исследования Наинг Мин Тун использовал современные приборы для проведения экспериментальных исследований, подготовки полученных проб и выполнения измерений на аналитическом оборудовании. Необходимые исследования полученных образцов проведены в аккредитованных лабораториях с применением современной техники. Статистическая обработка значительного объема корректно полученных экспериментальных данных несомненна. Выявленные в работе данные о сорбционной способности синтезированных электропроводных сорбентах, условиях их получения и проведения процесса электросорбционного выделения циркония явно показывают преимущества этих процессов перед хорошо известными и применяемыми в промышленности способами.



Экспериментальные значения сорбционной емкости циркония для сорбентов на основе оксида графена выше, чем у традиционно используемых органических высокомолекулярных сорбентов. Результаты исследований, основные положения и выводы диссертации не противоречат существующим научным положениям.

**Основное содержание диссертации полностью освещено** в 5-ти публикациях, в т.ч. 2 статьи в рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, и 1 статья в международном журнале с высоким импакт-фактором. Это подтверждает серьезный объем и значимость проделанной работы.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, обсуждения результатов, выводов, списка условных обозначений, списка литературы, включающего 199 источников. Материал изложен на 120 страницах, содержит 72 рисунка и 15 таблиц. В конце первой главы сформулированы выводы. В конце диссертации проведено обсуждение полученных результатов. Диссертационная работа изложена логично и последовательно, выводы доказательны.

**Во введении** обоснован выбор темы исследования, показана актуальность, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** описаны строение, свойства и способы получения оксидов графена. Дана классификация графитовых-графеновых частиц, приведены данные о различных марках ОГ и о влиянии нагревания на их состав. Представлены сведения об устойчивости ОГ. На основе рентгенограмм графита и ОГ показано различие их свойств. Детально исследовано изменение свойств оксида графена и графита после проведения процесса окисления. Выполнен обзор «растворимости» оксидов графена и ее зависимости от различных факторов. Рассмотрены методы получения оксидов графена, проведено их сравнение, дан обзор достоинств и недостатков каждого метода. Описан процесс ионообменной сорбции оксидом графена и приведен обзор влияющих на этот процесс факторов. Рассмотрены особенности поведения гидроксихлорида циркония в водных



растворах. Проведен обзор особенностей электросорбции и возможности применения для нее электродов из графена.

**Во второй главе** описана методика проведения экспериментов. Представлены методики получения ОГ, микроволнового окисления, определения диспергируемости ОГ. Рассмотрена методика процесса ионообменной сорбции. Детально изучен процесс получения оксидов металлов методом «мокрого» сжигания. Представлена методика покрытия оксидов металлов углеродом. Приведен перечень используемых в работе реагентов. Дано описание применяемых методов измерений и анализов. Выполнено краткое описание способов измерения удельной поверхности, удельного электрического сопротивления. Представлен перечень приборов для получения электронных микроснимков.

**Третья глава** посвящена исследованиям «растворимости» ОГ. Приведен перечень ОГ, применяемых в исследованиях. Изучены зависимости величин сорбируемости различных марок ОГ с разной степенью окисления от величины pH. Проведено сравнение этих зависимостей с аналогичными значениями, полученными для углеродных нанотрубок (УНТ).

**В четвертой главе** изучено взаимодействие ГХЦ с ОГ. Выполнено исследование изменения величины pH растворов ГХЦ. Изучен процесс взаимодействия ГХЦ с ОГ. Результаты исследований свидетельствуют о возможности сорбирования 10-16 г  $ZrO_2$ /г ОГ. Это говорит о возможности получения композитов  $ZrO_2$ -ОГ и  $ZrO_2$ -графен. Для осуществления такого процесса необходимо проводить осаждение в кислой среде. При последующей сушке, прокалке и восстановлении ОГ до графена достигается однородность распределения циркония в ОГ.

**В пятой главе** описан процесс получения магнитного сорбента. Определены условия проведения процесса ионообменной сорбции  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  оксидами графена. Исследован процесс получения магнитного сорбента из оксидов графена. Приведен состав синтезированного магнитного сорбента. Показано, что полученное соотношение O:Fe равно 1,36, близко к рассчитанному для  $Fe_3O_4$ . Присутствие примесей серы и хлора объясняется их наличием в исходных веществах.



**Шестая глава посвящена** процессам синтеза композитных частиц оксидов. Описан процесс получения оксидов металлов методом «мокрого сжигания». Исследовано влияние соотношения реагентов на насыпную плотность получаемых оксидов. Найдены условия, при которых протекает образование наносорбента с минимальной насыпной плотностью. Изучена возможность применения оксидов различных элементов для получения сорбента с максимальной сорбционной способностью. Исследован процесс пиролиза метана на оксидах металлов для получения композитных электродов для их дальнейшего использования в процессах электросорбции. Показано, что на большинстве оксидов в процессе пиролиза образуются покрытия, имеющие удовлетворительную величину электропроводности.

**В главе 7 исследованы** процессы получения углеродных наносфер и проведения процесса электросорбции NaCl. Описаны основы матричного метода синтеза наносфер. Исследована зависимость распределения сферических частиц SiO<sub>2</sub> по их диаметру. Изучено влияние различных факторов на процесс образования наносфер. Выполнено описание процесса образования углеродных наносфер с различной степенью дисперсности. Выявлены зависимости влияния значения основных факторов на дисперсность образующихся наносфер. Проведен анализ процесса электросорбции NaCl на углеродных наносферах.

**Восьмая глава посвящена** исследованию процесса электросорбции ГХЦ графенами различных марок. Показана возможность проведения концентрирования методом электросорбции с одновременной очисткой графенами. Выявлены параметры, оказывающие наибольшее влияние на этот процесс. При этом необходимо учитывать такую особенность поведения растворов ГХЦ, как изменение его растворимости в различных средах, что не позволяет проводить процесс в равновесных условиях.

**В заключении** приведены аргументированные выводы по всем результатам исследований. **Список литературы** находится в полном соответствии с темой диссертации и сделанным вкладом автора.

**Содержание представленной Наинг Мин Тун диссертационной работы соответствует специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.**



Автореферат диссертации Наинг Мин Тун изложен на 16 страницах, содержит 13 рисунков, 4 таблицы и список из 5 публикаций по теме диссертации. **Автореферат полностью отражает содержание диссертации** и дает четкое представление о личном вкладе автора, научной новизне и значимости полученных результатов.

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. В работе проведены исследования по методам получения оксидов графена и синтезу проводящего сорбента с использованием  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . При взаимодействии с азот- или фосфор-содержащими реагентами можно получать нитриды и фосфиды графита, т.е. неокисленные сорбенты, обладающие хорошей электропроводностью. Почему не проведено сравнение оксидов графена с вышеназванными сорбентами?

2. В тексте диссертации встречаются сложноподчиненные предложения, что иногда затрудняет чтение.

3. В таблице 8 приведен состав магнитного сорбента. Как будет влиять содержание значительных количеств серы и хлора на сорбционную способность и какова вероятность хлорирования и образования тиосоединений циркония при проведении процесса электросорбции циркония?

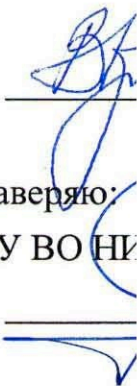
#### **Общее заключение по работе соискателя**

Диссертация Наинг Мин Тун «Сорбция циркония и железа оксидами графена и получение графеновых оболочек для электросорбции» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача выделения циркония из многокомпонентных систем, имеющая существенное значение для развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Выводы диссертации достаточно обоснованы и сомнений не вызывают. Отмеченные недостатки не влияют на ее научную значимость. Работа обладает внутренним единством и отвечает критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (пункт 9, абзац 2), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Её автор, Наинг Мин Тун, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на диссертацию и автореферат рассмотрен и одобрен на заседании кафедры «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» Физико-технического института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» от «31» августа 2015 г. На заседании присутствовало 23 человек, протокол № 9.

Отзыв составлен профессором, доктором технических наук Карелиным Владимиром Александровичем, телефон 8(3822)701603, [vakarelin@tpu.ru](mailto:vakarelin@tpu.ru).

Профессор,  
д-р техн. наук



Карелин  
Владимир Александрович

Подпись Карелина В.А. заверяю:  
Ученый секретарь ФГАОУ ВО НИ

О.А. Ананьева