

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Тамбовский
государственный технический университет»



д.т.н., профессор

М.Н. Краснянский



2019 г.

О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» о диссертационной работе и автореферате диссертации **Лыу Шон Тунга** на тему «Сорбция и электросорбция редкоземельных элементов углеродными наноматериалами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность работы. Новейшие технологии, обеспечивающие научно-технический прогресс, опираются на уникальные свойства редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений. С их использованием связано развитие атомной энергетики, лазерной технологии, электронно-вычислительной техники, волоконной оптики, высокоэнергетических магнитов. Практически монополист в поставке РЗЭ на мировой рынок (до 95 % мирового производства) – Китай. В России в настоящее время производство РЗЭ практически отсутствует. В небольших объемах оно реализуется на базе анатитового сырья и продуктов его переработки. В процессе выделения РЗЭ из минеральных сырьевых источников и отходов сначала получают растворы с низкой концентрацией РЗЭ. Для извлечения высокочистых соединений РЗЭ в ходе реализации гидрометаллургического метода целесообразно использовать сорбционные процессы. Традиционно применяемые в качестве сорбентов смолы, хотя и отличаются селективностью, как правило, обладают невысокими емкостными и кинетическими характеристиками.

Доступность и невысокая стоимость массово производимых углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок (УНТ), графенов) инициирует возможность их использования для создания эффективных адсорбентов. Наличие на поверхности углеродной матрицы большого количества функциональных групп может способствовать повышению емкостных свойств сорбционного материала и селективности извлечения целевых компонентов. Нефункционализированные УНТ и графены целесообразнее использовать в составе электродных материалов для электросорбции.

Разработка новых углеродных наноструктур и диагностика их свойств при использовании в процессах извлечения и концентрирования РЗЭ из разбавленных растворов методами сорбции и электросорбции, а также совершенствование аппаратного оформления данных процессов являются актуальными направлениями в предметной области исследований.

Научная новизна работы. Определены условия сорбции La(III) и Ce(III) на функционализированных (окисленных) нанотрубках ф-УНТ, обеспечивающие более высокие по сравнению с традиционно используемыми смолами значения ёмкости (соотношение фаз ф-УНТ: раствор – 0,006; pH – 4,0–4,5). При этом из растворов на 1 г адсорбента извлекается ~18 и 24 мг-экв лантана и церия соответственно.

С использованием модели псевдовторого порядка рассчитаны константы скорости сорбции La(III) и Ce(III) функционализированными нанотрубками – 0,002 и 0,0016 (R^2 – 0,999).

Определена максимальная сорбционная ёмкость композита на основе оксида графена и магнетита по Ce(III) и La(III), составившая 1040 мг/г (при pH 7,5) и 920 мг/г (при pH 8,5), соответственно.

Для впервые изученного процесса электросорбции Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов определено оптимальное напряжение между электродами – 1,0 В и максимальная ёмкость по Ce(III) – 7,3 мг/г.

Практическая значимость работы. Полученные композитные углеродные наноматериалы и ф-УНТ могут быть использованы в качестве ионообменных сорбентов с высокой ёмкостью по La(III) и Ce(III) на ф-УНТ. Предложено использовать в составе сорбента магнетит для увеличения скорости разделения фаз.

Определены режимные параметры непрерывного процесса электросорбции Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и электросорбции с применением плоских электродов, который может быть внедрен в производственную практику.

Определены условия электросорбционной очистки растворов редкоземельных элементов от макрокомпонентов.

Разработаны рекомендации по электросорбции РЗЭ из сбросных маточных растворов в колоночном варианте с использованием рулонных углеродных электродов, позволяющие получать высокочистые соединения РЗЭ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 131 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, шесть глав, в которых представлены основные результаты и их обсуждение, выводы и список литературы. Работа содержит 57 рисунков и 27 таблицы. Список литературы включает 193 наименований.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы основная цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В главе 1, являющейся литературным обзором, обобщены и проанализированы основные литературные данные по методам получения ионообменных сорбентов и электросорбентов из углеродных наноматериалов.

В главе 2 приведены характеристики исходных веществ, углеродных наноматериалов, методики получения функционализированных УНТ и оксида графена (ОГ), описание методов анализа и исследований, а также характеристики использованных приборов и оборудование.

Глава 3 посвящена исследованиям сорбции La(III) и Ce(III) из нитратных растворов окисленными углеродными нанотрубками, образующими устойчивые дисперсии в воде при концентрации, равной 4,2 г/л, при содержании металлов $C = 5-160$ мг/л, величине $pH = 2,5-6,0$, отношении Т:Ж = 0,002–0,06 и комнатной температуре. Показано, что при $C = 35$ мг/л равновесная емкость с ростом величины pH от 3,0 до 4,0–4,5 и Т:Ж < 0,006 резко повышается и при $pH > 4,0-4,5$ достигает 840 мг/г по La и 950 мг/г по Ce. Введение растворимых солей снижает емкость (при $pH > 4$, концентрации 0,01 М и 0,1 М NaCl емкость по Ce уменьшается до ~500 и ~200 мг/г). Равновесие сорбции лучше всего описывается уравнением Ленгмюра, а кинетика процессов – уравнениями псевдопервого и псевдвторого порядка.

В главе 4 представлены результаты исследований синтеза магнитных композитов на основе ОГ и функционализированных углеродных нанотрубок с наночастицами магнетита, изучены их диспергируемость в воде при различных значениях кислотности. Показано, что в интервале pH 3,5–10 композиты Fe₃O₄-УНМ имеют обладают сходной агрегативной устойчивостью в водных средах, а при более низких и более высоких

значениях pH они неустойчивы. Магнитные сорбенты Fe₃O₄-ОГ и Fe₃O₄-УНТ использовали для ионнообменной сорбции из растворов Ce(NO₃)₃ и La(NO₃)₃. Найдены зависимости емкости этих материалов от состава сорбента, величины pH раствора, концентрации солей в растворе. Автором установлено, что максимальная сорбционная емкость по церию составила 1040 мг/г (pH 7,5), лантану – 920 мг/г (pH 8,5).

В главе 5 представлены результаты исследований колоночной электросорбции на углеродных рулонных электродах. При напряжении 1,4 В, концентрации Ce(NO₃)₃ 568,5 мг/л (pH 5,67), скорости протекания раствора 3 мл/мин изучены сорбция и десорбция соли из водного раствора. Показано, что максимальная ёмкость модуля и максимальная эффективность извлечения соли составляют соответственно 5,7 мг/г и 74,5 %. При электросорбции равновесная концентрация устанавливается за 150 мин, а при перемене полярности электродов десорбция завершается за 5 мин, что позволяет достигать степени концентрирования 24,8 и величины конечной концентрации 1,4 г/л. При этом общие затраты энергии в цикле очистки составляют $3,3 \cdot 10^{-3}$ кВт·ч/г соли. Проведение колоночной электросорбции элементов из технологического раствора сложного состава выявило возможность очистки раствора РЗЭ от ряда примесей.

В главе 6 приведена простейшая конструкция проточного рулонного электрода из углеродных наноматериалов для электросорбции и десорбции растворов солей. В работе использовали рулонные электроды на основе углеродных наноматериалов. Автором показано, что на электросорбцию и десорбцию влияет большое число факторов, помимо свойств электрода (пористости, электропроводности, толщины и др.), – величина напряжения, концентрация и состав соли. Установлено, что эффективность удаления соли при электросорбции сильно зависит от отношения радиусов ее катиона и аниона и максимальна при его значении ~1,0.

Достоверность результатов и обоснованность выводов полученных автором не вызывает сомнений. При выполнении исследований соискатель использовал методы масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для элементного анализа растворов (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр Kratos Axis Ultra DLD), электронной микроскопии (сканирующий и просвечивающий микроскопы марки Chem JEOL, JSM-6510LV, Oxford instruments X-Max, 20 mm² и марки FEI Tecnaï G2 30 ST). Для измерения удельной поверхности и пористости автор применял анализатор AUTOSORB-1C/MS/TPR (Quantachrom) и сорбтометр SORBI-MS, для определения электропроводности раствора – салинометры AquaProAP-1 и TDS-3 марки HM digital.

Результаты исследований, основные положения и выводы результатов подтверждаются использованием оригинальных методик ведения эксперимента с применением аппаратной базы, соответствующей современному научному уровню. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Следует отметить, что основные результаты работы изложены в 11 печатных работах, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Они также докладывались и неоднократно обсуждались на международных и российских симпозиумах и конференциях.

Оценивая диссертационную работу Лыу Шон Тунга, можно констатировать, что она представляет большой практический интерес для научно-исследовательских и проектных организаций, а также занимающихся вопросами извлечения, разделения и очистки редкоземельных элементов предприятий: Акционерное общество «Акрон», Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара», Акционерное общество «Научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет».

Результаты, полученные в диссертационной работе Лыу Шон Тунга по сорбции и электросорбции РЗЭ углеродными наноматериалами, рекомендуется использовать для создания или усовершенствования технологии сорбционного извлечения и очистки редкоземельных элементов при переработке минерального сырья и отходов, в том числе при получении их высокочистых соединений.

По диссертационной работе Лыу Шон Тунга имеются следующие замечания:

1. Автором выявил аномально высокие значения емкости функционализированных нанотрубок по РЗЭ при более низком, чем ранее изучалось, отношении фаз. Он также прогнозирует, что при дальнейшем снижении отношения фаз емкость будет увеличиваться. Однако, причины такого резкого ее повышения им не обсуждаются.
2. В работе изучена сорбция и десорбция РЗЭ с применением функционализированных нанотрубок и магнитных композитов на основе углеродных наноматериалов, но не исследована стабильность емкостных характеристик этих сорбентов в циклах.
3. Для реализации на практике сорбционного процесса с использованием изученных сорбентов целесообразно было бы оценить их объемную емкость.
4. Диссертант показал, что электросорбция РЗЭ с использованием электродов на основе углеродных наноматериалов возможна и за один контакт проходит практически наполовину. При электросорбции элементов в выбранных условиях из весьма сложного по составу раствора редкоземельные элементы практически не извлеклись, хотя другие элементы достаточно успешно сорбировались. Автор не объясняет причины такого поведения элементов.
5. Не приведены сведения по составу примесей, от которых необходимо очищать РЗЭ при получении высокочистых соединений.
6. В работе имеются опечатки: с. 7, абзац 1, смещение «широкое использование РЗЭ» с 3 абзаца на первый; с. 50, последняя строка, «могут» следует удалить; с. 72, подпись к рис. 31, «...электросорбции...»; с. 83, последний абзац, «...неизвестны...»; автореферат, с. 2, пропущена размерность констант скорости.

Отдельные замечания не снижают общего положительного впечатления от представленной соискателем диссертационной работы.

На основании вышеизложенного можно считать, что по тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Лыу Шон Тунга «Сорбция и электросорбция редкоземельных элементов углеродными наноматериалами» по своему содержанию соответствует паспорту специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части Формулы специальности «Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и в части Области исследования «Очистка и концентрирование рудных щелоков, газообразных и твердых продуктов разложения рудных концентратов и других видов сырья».

Диссертация Лыу Шон Тунга представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи сорбционного и электросорбционного извлечения редкоземельных элементов с использованием углеродных наноматериалов, имеющие существенное значение для ядерной отрасли страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Лыу Шон Тунг, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» (протокол № 5 от 20 мая 2019 г.).

Доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры «Техника и
технологии производства нанопродуктов»
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Тамбовский государственный
технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ») _____

_____ Дьячкова Татьяна
Петровна

Контактная информация:

Почтовый адрес организации; 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106

Рабочий телефон; +7(4752)63-92-93

e-mail: dyachkova_tp@mail.ru ; tstu@admin.tstu.ru

