

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Лыу Шон Тунга «Сорбция и электросорбция редкоземельных элементов углеродными наноматериалами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Современным гидрометаллургическим процессам должны соответствовать высокоэффективные методы извлечения металлов из растворов. Сорбционные процессы являются не только эффективными методами извлечения, концентрирования, разделения близких по свойствам металлов из водных растворов, но и относятся к технологиям, характеризующимся высокой экологической безопасностью. В процессах извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) при переработке сырья и отходов, содержащих эти металлы, образуются разбавленные растворы, которые могут быть успешно переработаны методами сорбции ионообменными смолами. Предложено большое количество ионитов для извлечения РЗЭ из растворов различного солевого состава, разработаны многочисленные аппараты для проведения процессов сорбции, десорбции, промывочных операций в периодическом и непрерывном режимах. Однако, рекомендованные иониты имеют существенный недостаток – замедленную кинетику сорбции. Так для насыщения сульфосмолы катионами РЗЭ из раствора, содержащего 0,5-1,0 г/л суммы РЗЭ, требуется не менее 15-30 часов контакта сорбента с раствором и, как следствие, большой единовременной загрузки зерненого ионита в аппаратах сорбции, десорбции, промывки и зарядки смол. При этом суммарная емкость сульфосмолы по сумме РЗЭ не превышает 100-300 мг/г сорбента, в зависимости от солевого состава раствора. Поэтому поиск новых сорбентов, обладающих наряду с высокими кинетическими характеристиками и заметно более высоким, чем у традиционных ионитов. Сорбционными емкостями насыщения, могло бы решить многие проблемы извлечения РЗЭ из технологических растворов. Поэтому *актуальность* и целесообразность темы диссертационной работы Лыу Шон Тунга, посвященной

оценке возможности применения нового класса ионообменных материалов, а именно функционализированных нанотрубок и композитных магнитных сорбентов на основе углеродных наноматериалов, для извлечения редкоземельных элементов, не вызывает сомнений.

Отсутствие на рынке сорбентов, селективных к редкоземельным элементам при извлечении из сложного по составу многокомпонентного сырья, позволили диссертанту сформулировать **цель работы**, связанную с получением и изучением свойств ряда новых модифицированных углеродных наноматериалов для сорбции и электросорбции применительно к выбранному объекту исследований.

Предложенное автором диссертации использование в качестве материалов для сорбционного извлечения металлов, в частности РЗЭ из разбавленных растворов, композитных магнитных сорбентов и функционализированных углеродных нанотрубок – все на основе углеродных наноматериалов, - это очевидная новизна в технологии извлечения металлов, и не только РЗЭ.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- определены равновесные и кинетические характеристики сорбции лантана и церия на функционализированных углеродных нанотрубках (Ф-УНТ), а также полученном автором композитном материале на основе оксида графена и магнетита;

- впервые изучена электросорбция Ce(III) в непрерывном варианте с использованием рулонных электродов на основе углеродных наноматериалов и найдены условия ее проведения.

Практическая значимость работы:

- Использование функционализированных углеродных нанотрубок и композитных углеродных наноматериалов, содержащих магнетит, в найденных автором условиях достижения высоких значений ёмкости по La(III) и Ce(III) позволяет уменьшить расход сорбента, повысить содержание элементов в десорбате и облегчить очистку получаемых

соединений.

- Определены режимы непрерывного процесса электросорбции Ce(III) с использованием рулонных электродов и электросорбции с применением плоских электродов, а также условия электросорбционного процесса отделения макрокомпонентов от редкоземельных элементов.
- Выданы рекомендации по применению непрерывной электросорбции РЗЭ с использованием рулонных углеродных электродов из сбросных маточных растворов, получающихся в производстве их высокочистых соединений.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы (193 наименования), изложена на 131 страницах, содержит 57 рисунков, 27 таблиц. Структура диссертации соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям.

Во введении изложена актуальность темы исследований, сформулированы цель и основные положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая ценность.

Глава 1 содержит аналитический обзор научно-технической литературы, посвященной получению ионообменных сорбентов и электросорбентов из углеродных наноматериалов и сорбции ими РЗЭ.

В методической части (**глава 2**) диссертантом приведены характеристики исходных веществ и наноматериалов на основе углерода (УНМ), отражены методики получения модифицированных окислением нанотрубок (Ф-УНТ) и окисленного графена (ОГ), описаны методы анализа и исследований, а также даны характеристики использованных приборов и оборудования.

В главе 3 приведены данные по сорбции лантана и церия окисленными углеродными нанотрубками при различных отношениях фаз Т:Ж, значениях pH. Автором показано, что соотношение фаз сильно влияет на емкость материала, при этом его понижение приводит к резкому увеличению емкости (до 950 мг/г). Также установлено, что сорбционная емкость по Ce(III) и La(III) уменьшается с увеличением ионной силы раствора в ряду: $\text{NaCl} > \text{KNO}_3 > \text{KClO}_3 > \text{K}_2\text{SO}_4$. Изотермы сорбции ионов Ce(III) и La(III) на Ф-УНТ адекватно описываются по

модели Ленгмюра. Полученные значения максимальной емкости по Ce(III) и средней свободной энергии позволили автору сделать заключение о механизме химического обмена РЗЭ имеющимися группами Ф-УНТ. Кинетические данные по сорбции РЗЭ описывает модель псевдвторого порядка.

В главе 4 описана сорбция солей на магнитных углеродных наноматериалах и магнетите. При различных рН раствора и составе магнитных композитов оценена «растворимость» этого материала. Установлено, на величину емкости магнитных углеродных сорбентов сильно влияет кислотность раствора. Достигнуты значения емкости по Ce^{3+} и La^{3+} –1040 и 920 мг/г соответственно.

В главе 5 представлены результаты исследований колоночной электросорбции на углеродных рулонных электродах. 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 по церию 1,41 г/л. Общие затраты энергии в цикле очистки составили $3,3 \times 10^{-3}$ кВт · ч/г иона Се.

В главе 6 приведена простейшая конструкция проточного рулонного электрода из углеродных наноматериалов для электросорбции и десорбции растворов солей. Диссертантом показано, что режимы этих процессов определяются не только свойствами электрода (пористость, электропроводность, толщина и другие), но и величиной напряжения, концентрацией и составом соли. Автором установлено, что эффективность удаления соли при электросорбции сильно зависит от отношения радиусов ее катиона и аниона и максимальна при его значении $\sim 1,0$.

Выбранные режимы проведения процесса электросорбции РЗЭ с использованием рулонных углеродных электродов можно рекомендовать для выделения РЗЭ из сбросных маточных растворов, образующихся при получении их высокочистых соединений.

После детального ознакомления с диссертацией на тему «Сорбция и электросорбция редкоземельных элементов углеродными наноматериалами», авторефератом и приведенными публикациями автора можно заключить, что полученные результаты соответствуют поставленной цели, а содержание автореферата и публикаций соответствуют основному содержанию диссертации и дают полное представление о личном вкладе автора в работу.

Выбранные диссертантом методы экспериментальных исследований и использованные физико-химические методы анализа, включающие масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой для анализа элементов в сложных по составу растворах, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной микроскопии (сканирующий и просвечивающий микроскопы) и т.д, отвечают поставленным задачам и позволяют сделать заключение о достоверности полученных результатов и обоснованности выводов, к которым пришел автор на основании проделанной работы. Об этом же свидетельствует большой объем экспериментальных данных, полученных в лабораторных исследованиях.

При рассмотрении диссертационной работы возникли **следующие вопросы и замечания:**

1. Отсутствуют данные по количеству функциональных групп в получаемых путем окисления в концентрированных минеральных кислотах функционализированных углеродных наноматериалах, что затрудняет оценку связи емкости с количеством функциональных групп и подтверждение механизма ионного обмена.
2. Не приведена сравнительная характеристика сорбции РЗЭ полученными в работе функционализированными углеродными наноматериалами (Ф-УНМ), и магнитными сорбентами с известными традиционными смолами, например, сульфокатионитами, которая позволила бы оценить преимущества изученных материалов.
3. Автор отмечает, что впервые изучена электросорбция Се(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов. Получена емкость по

Се(III) на уровне 7 мг/г. Это мало или нормально? Также автор не приводит причины резкого снижения эффективности электросорбции из реальных растворов.

4. В главе 2 отмечено, что в работе использовали УНМ и ОГ (оксид графена), изготовленные ООО Глобал Со. В таблице приведены удельная поверхность и плотность этих сорбентов. Возникает вопрос: почему нельзя было сделать УНТ и ОГ в виде гранул, зерен, колбасок (как в катионите СГ-1) и прочего, что может быть загружено в стандартные аппараты для сорбции и десорбции.
5. Процессы десорбции РЗЭ на примере исследованных церия и лантана недостаточно описаны для полного понимания аппаратурного оформления. Например, как провести десорбцию РЗЭ с рулонных электродных материалов, насыщенных путем электросорбции из каких-либо маточных растворов в колоночном варианте. И как узнать – полностью ли десорбированы РЗЭ?

В целом указанные замечания и поставленные вопросы носят в основном дискуссионный характер и не снижают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы. Диссертация по своему содержанию последовательно раскрывает сущность решаемой проблемы и оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Текст диссертации написан лаконично, стилистически грамотно.

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 престижных российских и международных конференциях. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Оценивая диссертационную работу Лыу Шон Тунга, можно констатировать, что она представляет практический интерес для научно-исследовательских и проектных организаций, а также предприятий,

занимающихся вопросами выделения и очистки редкоземельных элементов: ПАО «Акрон», АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», АО «Научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ», 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)».

По тематике, методам исследования, научным положениям диссертация Лыу Шон Тунга соответствует паспорту специальности научных работников 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 области исследований «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий. 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 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, имеющей существенное значение для продвижения редкометалльной отрасли страны.

Таким образом, представленная диссертация по актуальности, новизне,

практической значимости 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.

Кандидат химических наук, советник
заместителя генерального директора
по науке АО «Научно-исследовательский,
проектный и конструкторский институт
горного дела и металлургии цветных металлов»

Гиганов Владимир Георгиевич

23.05.2019г

Акционерное общество «Научно-исследовательский,
проектный и конструкторский институт горного дела
и металлургии цветных металлов» (АО «Гипроцветмет»)
129551, г. Москва, ул Академика Королева, д. 13, стр. 1;
Тел: +7(495) 600-32-00; E-mail: office@giproctm.ru

Подпись Гиганова В. Г. удостоверяю:

Ученый секретарь АО «Гипроцветмет»

И.И. Херсонская

