

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

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена решению важной и актуальной проблемы – разработке новых эффективных технологий извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из различного по составу минерального сырья и техногенных сточных вод. РЗЭ в настоящее время весьма востребованы в различных наукоемких отраслях промышленности. Использование для этой цели новых углеродных наноматериалов, изучение их характеристик и возможности их практического применения представляется весьма актуальным.

Целью работы являлось изучение возможности пользования функционализированных и композитных углеродных наноматериалов в качестве материалов для сорбционного и электросорбционного извлечения редкоземельных элементов из растворов различного состава.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**: изучение сорбции РЗЭ функционализированными углеродными нанотрубками; синтез композитного материала на основе углеродных наноматериалов и магнетита; изучение процесса электросорбции РЗЭ с использованием плоских и рулонных электродов на основе углеродных наноматериалов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- определены сорбционные и кинетические характеристики процесса сорбции РЗЭ (La и Ce) на функционализированных углеродных нанотрубках (Ф-УНТ), изучен механизм сорбции РЗЭ;
- определены сорбционные показатели процесса извлечения РЗЭ с использованием композитного материала на основе оксида графена и магнетита в различных средах;
- впервые изучена электросорбция Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и определены оптимальные условия процесса электросорбции.

Практическая значимость работы состоит в получении углеродных наноматериалов (УНМ), обладающих высокими значениями емкости по РЗЭ; разработке эффективного метода разделения фаз сорбента и раствора с использованием магнитных сорбентов; определении режимов проведения процессов электросорбции и электродесорбции Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов. Результаты работы

позволили выдать рекомендации по извлечению РЗЭ с использованием рулонных углеродных электродов из сбросных растворов, образующихся при получении высокочистых соединений РЗЭ.

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, указан личный вклад автора.

Первая глава работы содержит обзор научно-технической литературы, посвященной методам получения ионообменных сорбентов и электросорбентов из углеродных наноматериалов. В конце главы сформулированы основные задачи исследования.

В методической части (глава 2) диссертантом приведены основные характеристики исходных веществ, используемых в работе наноматериалов на основе углерода (УНМ), методики получения функционализированных нанотрубок (Ф-УНТ) и окисленного графена (ОГ), методы анализа и исследований, а также характеристики использованных приборов и оборудования.

В третьей главе приводятся результаты изучения сорбции La(III) и Ce(III) окисленными углеродными нанотрубками при варьировании различных условий сорбции (отношения Т:Ж и значения pH). Полученные результаты показали, что в определенной области отношений Т:Ж емкость по РЗЭ принимает высокие значения (до 900 мг/г). При изучении влияния кислотности раствора в присутствии солей K₂SO₄, KClO₃, KNO₃ и NaCl показано, что сорбционная емкость по Ce(III) и La(III) на Ф-УНТ уменьшается с увеличением ионной силы раствора в следующем ряду солей: NaCl > KNO₃ > KClO₃ > K₂SO₄. Изотермы сорбции ионов Ce(III) и La(III) на Ф-УНТ адекватно описываются уравнением Ленгмюра. При обработке изотерм рассчитаны значения максимальной емкости по Ce(III) и средней свободной энергии *E*, что позволило сделать вывод о том, что процесс сорбции протекает по механизму химического обмена. Результаты кинетических исследований показали, что процесс сорбции РЗЭ описывается моделью псевдвторого порядка.

В четвертой главе описана сорбция неорганических солей из растворов на магнитных углеродных наноматериалах и магнетите и определена «растворимость» магнитных композитов при различной кислотности среды и состава композитов. Показано, что емкость магнитных углеродных сорбентов сильно зависит от кислотности раствора и при оптимальных условиях (pH 7,5-8,5) составляет по Ce³⁺ и La³⁺ 1040 и 920 мг/г соответственно.

В пятой главе приводятся результаты использования рулонных углеродных электродов для извлечения РЗЭ в динамическом режиме. Показано, что в отсутствие напряжения ионообменная и физическая сорбция не протекают. При подаче напряжения концентрация иона Ce^{3+} в вытекающем растворе уменьшается, а при переключении полярности она увеличивается и достигает исходной. Емкость электросорбции иона Ce^{3+} зависит от напряжения и достигает максимального значения при напряжении 1,0 В (5,27-7,30 мг/г). Достигнута степень извлечения церия 74,5 %, степень концентрирования 24,8 при общих затратах энергии в цикле очистки $3,3 \times 10^{-3}$ кВт · ч/г иона Се.

В шестой главе описана конструкция проточного рулонного электрода из углеродных наноматериалов для электросорбции и десорбции растворов солей, а также приведены характеристики электросорбции и десорбции ионов различных РЗЭ. Полученные результаты показали, что значение степени извлечения убывает в ряду: Се > Ер > Но > Yb. Выбранные режимы проведения процесса электросорбции РЗЭ в колоночном варианте с использованием рулонных углеродных электродов можно рекомендовать для извлечения РЗЭ из сбросных маточных растворов, образующихся при получении высокочистых соединений РЗЭ.

В целом диссертационная работа производит впечатление цельной квалифицированной работы, выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием целого ряда современного аналитического оборудования: электронный сканирующий микроскоп (Chem JEOL, JSM-6510LV, Oxford instruments X-Max); просвечивающий микроскоп (FEI Tecnaі G2 30 ST); масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Qc (Thermo Fisher Scientific); рентгеновской фотоэлектронный спектрометр (Kratos Axis Ultra DLD); сорбтометр SORBI-MS; анализатор AUTOSORB-1C/MS/TPR (Quantachrom); салинометры AquaProAP-1 и TDS-3 HM digital.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Осталась непонятной причина аномально высоких значений сорбционной емкости Ф -УНТ по церию и лантану из азотнокислых растворов (рис.8), которые достигают при рН= 4,5 18 мг-экв/г, что примерно в 4-5 раз выше, по сравнению со стандартными ионообменными смолами.
2. Автором не дано объяснение существенного влияния аниона солей натрия и калия на сорбционную ёмкость Ф-УНТ по ионам Се(III) и La(III) (рис.9).
3. Нельзя согласиться с автором в том, что «полная обменная ёмкость распространённых катионообменных смол по ГОСТ 20298-74 составляет 1,35–2,20 мг-экв/г». Согласно справочнику (Лурье А. А. Хроматографические материалы (справочник). М., «Химия», 1978. 440 с.) емкость сульфокатионитов составляет 4,0-4,5

мг-экв/г, а карбоксильных катионитов - 8,0-8,5 мг-экв/г.

4. При исследовании электросорбции более корректно пользоваться значениями не напряжения, а потенциала между поверхностью углеродного материала и раствором. В общем смысле это не одно и то же.
5. При исследовании электросорбции из технологического раствора (раздел 5.3) видно, что данный процесс не является специфическим для извлечения РЗЭ. Степень сорбции РЗЭ не превышает 2-3%, в то время как Sb, Sn, Zr, Ag, Pd извлекаются с эффективностью 50-77%.
6. Замечания по тексту: в литературном обзоре берлинская лазурь названа смесью гексацианоферратов (II) калия, тогда как она является гексацианоферратом (II) железа (III); на рис. 48 отсутствуют обозначения зависимостей.

Высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. Достоверность результатов исследования подтверждается значительным объемом экспериментальных исследований и сомнений не вызывает.

Законченность и полноту исследования подтверждает наличие 11 печатных работ по теме диссертации, в том числе, четырех статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Результаты работы могут быть рекомендованы для внедрения на предприятиях, занимающихся получением РЗЭ из минерального сырья (АО «Акрон»), извлечением РЗЭ из сточных вод (предприятия электронной промышленности и производства катализаторов). Данная работа также может быть интересной для предприятий ГК «Росатом» для выделения и разделения радиоактивных РЗЭ (ФГУП «ПО «Маяк» и др.).

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 извлечения редкоземельных элементов методами сорбции и электросорбции сорбентами на основе углеродных наноматериалов, имеющей существенное значение для совершенствования 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.

Доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Виталий Витальевич Милютин

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; Тел: +7(495) 335-92-88; E-mail: vmilyutin@mail.ru

Подпись Милютина В. В. удостоверяю:
ученый секретарь ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук

И.Г. Варшавская

«06» мая 2019 г.

