

Отзыв
официального оппонента на диссертацию

Вей Мое Аунга

на тему: «**Сорбция рения и скандия из сернокислых растворов активированными углями и углеродными нанокompозитами**»

по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Актуальность данного исследования несомненна, так как оно посвящено разработке методов сорбционного извлечения и концентрирования рения и скандия из сернокислых растворов, производимых при подземном сернокислотном выщелачивании полиметалльных урановых руд. Рений и скандий – стратегически важные материалы для наукоемких инновационных технологий, поэтому выбор наиболее перспективных и доступных сорбентов, к которым относятся активированные угли и углеродные нанокompозиты, изучение их свойств, применительно к процессам сорбции рения и скандия из сернокислых растворов, чрезвычайно актуально.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и известных апробированных методик, а также современных аналитических методов исследования: фотометрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, электронной сканирующей микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и др.

Основные положения диссертации многократно докладывались на международных и российских конференциях различного уровня.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Научная новизна и наиболее существенные результаты работы состоят в следующем:

– впервые определены равновесные и кинетические характеристики сорбции рения и скандия активированными углями ДАС, ПФТ и ВСК и

углеродными нанокompозитами NWC-Z и ПАНИ-УНТ из сернокислых и сернокисло-хлоридных растворов.

– установлено, что сорбция рения и скандия активированными углями ДАС, ПФТ и ВСК и углеродными нанокompозитами NWC-Z и ПАНИ-УНТ, протекает в диффузионной области.

Теоретическая и практическая значимость:

– определены режимы сорбционного извлечения рения и скандия из сернокисло-хлоридных растворов активированными углями и углеродными нанокompозитами.

– показана возможность попутного извлечения рения и скандия активированным углем ДАС и наномодифицированным углем NWC-Z из продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд Далматовского месторождения. Степень сорбции рения и скандия углем ДАС за один контакт (при соотношении фаз уголь:раствор, равным 1:4) составила 96,0 и 21,1 %, нанокompозитом NWC-Z – 96,2 и 56,0 %, соответственно.

– предложены блок-схемы сорбционного извлечения и разделения рения и скандия этими сорбентами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в работе научные результаты и вытекающие из них выводы имеют важное теоретическое и практическое значение. Данные, представленные в работе, могут использоваться как справочный материал по подбору адсорбентов для сорбционного извлечения рения и скандия из сернокислых растворов. Результаты работы предназначены для применения в адсорбционных технологиях извлечения и концентрирования рения и скандия из реальных растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 34 таблицы, 77 рисунков. Список литературы включает 191 работу отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад

автора в работу, указаны апробация результатов, публикации, объем и структура диссертации.

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме диссертации, который включает анализ сведений о применении различных типов сорбентов для сорбционного извлечения рения и скандия. Особое внимание уделено адсорбции рения и скандия активированными углями и углеродными нанокompозитами, а также апробации углеродных сорбентов применительно к повышению комплексности переработки полиметалльных руд методом подземного выщелачивания. В конце главы 1, а также в других главах сформулированы промежуточные выводы. Помимо главы 1, цитирование литературных источников приводится во всех других главах при описании методик исследования и обсуждении результатов.

Глава 2 (Методическая часть) содержит характеристики объектов исследования, методики экспериментов и анализов.

В главе 3 (Адсорбция редких элементов активированными углями) представлены результаты изучения адсорбционных характеристик по рению и скандию активированных углей, получаемых из сырья различного происхождения, из модельных растворов. Обоснован выбор марок углей для исследования. Состав растворов моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья по основным анионам.

Из расчета кинетических констант, полученные обработкой данных по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка, модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера-Морриса был сделан вывод о том, что кинетика адсорбции рения активированными углями ДАС, ПФТ и ВСК с наиболее высоким значением коэффициента корреляции описывается с использованием модели псевдвторого порядка, вне зависимости от пористой структуры исследованных углей: ПВТ микро-мезопористый сорбент (объем микропор $0,67 \text{ см}^3/\text{г}$, объем макро-мезопор $0,61 \text{ см}^3/\text{г}$); ДАС с малым суммарным объемом пор, равным $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$, из них $0,13 \text{ см}^3/\text{г}$ – объем микропор; ВСК – микропористый уголь, с суммарным объемом пор $0,98 \text{ см}^3/\text{г}$, из них объем микропор – $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$. Однако потом был сделан вывод о лимитировании диффузионных стадий. Значение кажущейся энергии активации при сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК (18,0, 8,75 и 1,52 кДж/моль) в диапазоне температур 293-333 К свидетельствует о протекании сорбции в диффузионной области. По кинетическим кривым были

рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в углях. Их порядок – 10^{-11} м²/с подтверждает диффузионный характер сорбции.

Исследование сорбции рения углями при совместном присутствии рения, скандия или железа показало, что влияние этих примесей на сорбцию рения незначительно.

Степень десорбции рения с углей увеличивается при повышении температуры, для достижения полноты его десорбции рекомендовано увеличение температуры до 90 °С.

Лучшими сорбционно-десорбционными характеристиками при извлечении рения и скандия обладает уголь ДАС, имеющий наибольшую насыпную плотность.

Показано, что в механизме адсорбции рения и скандия активированными углями основную роль играет физическая адсорбция на активных центрах, но, вероятно, определенное место занимает ионный обмен с имеющимися на поверхности углей функциональными группами.

Глава 4 (Сорбция скандия и рения углеродными нанокompозитами) посвящена исследованию сорбции скандия и рения нанокompозитом – активированным углем NWC-Z из кокосовой скорлупы, модифицированным углеродными нанотрубками (УНТ) и нанокompозитами: полианилин/углеродные нанотрубки (ПАНИ/УНТ), оксид графена/полигидрохинон (ПГХ), полиаминокумулен/УНТ (ПАК). Приведены равновесные и кинетические характеристики сорбции рения и скандия из низкоконцентрированных сернокисло-хлоридных растворов (рН 2) на указанных адсорбентах. Показано, что изотермы сорбции рения и скандия наномодифицированным углем линейны и описываются уравнением Генри. Установлено, что кинетика сорбции ионов Sc(III) и Ce(III) на наномодифицированном угле носит смешанно-диффузионный характер. Проведено сравнение сорбционно-десорбционных характеристик активированных углей и нанокompозитов; для апробации на реальных растворах подземного выщелачивания полиметалльных руд выбраны активированный уголь ДАС и нанокompозит NWC-Z.

В главе 5 (Испытания сорбционного извлечения рения и скандия активированными углями и нанокompозитами из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд) приведены данные по сорбции рения и скандия активированным углем ДАС и нанокompозитом NWC-Z из продуктивных растворов выщелачивания руд Далматовского месторождения.

Предложены блок-схемы сорбционного извлечения и разделения рения и скандия этими сорбентами.

Выводы содержат заключение по проведенной работе.

В автореферате диссертации отражены основные результаты, полученные в работе. Имеющиеся публикации (16 статей, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК), а также участие в международных и всероссийских конференциях указывают на достаточную апробацию материалов диссертационной работы.

Замечания и вопросы по работе:

1. В методической части (глава 2) при описании методик экспериментов и анализов не приведены формулы для расчета равновесной величины адсорбции (статической емкости), динамической емкости и степени извлечения рения (скандия), а также не указана величина ошибки определения.
2. Результаты, полученные в диссертации, не сопоставлены с характеристиками материалов, применяемых в настоящее время на практике для решения подобных задач.
3. С. 49. В тексте комментируются результаты, приведенные в табл. 6 «Уголь ПФТ отличают высокая прочность, низкая зольность и развитый объем тонких (0,44-0,46 нм) микропор, ответственных, как правило, за емкостные характеристики». На С. 41 в табл. 3 методической части даны характеристики углей (по данным производителя, ссылка [161]), указаны размеры микропор углей: для ВСК это 1,51 нм, для ПФТ – 1,7 нм. Что подразумевается под размером? Эффективный радиус, полуширина?
4. Много опечаток. Например, С. 49. Текст: «Такую высокую емкость по рению для активированного угля ПФТ можно объяснить тем, что он обладает наибольшим суммарным объемом пор – 1,28 см³ /г (таблица 1) среди исследованных адсорбентов». На самом деле - это табл. 3. На рис. 43, С. 74 (это кинетические кривые адсорбции) на ординате С в %? Нет расшифровки обозначений.
5. Замечание по рис. 16, С. 50. В комментарии к рисунку сказано, что «изотермы адсорбции рения активированными углями марок ПФТ и ВСК из сернокислых растворов (рН 2) имеют форму изотермы Генри (рис. 16,17)». Если изотерму на рис. 17 можно назвать линейной, то на

рис. 16 экспериментальные точки изотермы легли так, что она скорее выпуклая, чем линейная и обрабатывать ее надо было по Ленгмюру.

На С. 51 опечатки в обозначениях параметров уравнения Ленгмюра: CE – адсорбционная емкость, а CE_{∞} – равновесная адсорбционная емкость. Это не так. CE – равновесная (статическая) емкость или равновесная величина адсорбции, CE_{∞} по Ленгмюру – это предельная величина адсорбции, отвечающая плато на изотерме или емкость монослоя. Есть также претензии к оформлению рис. 31, 35. Нет там линейности.

Рис. 20 – изотермы адсорбции и рис. 21-23, 43,52 – кинетические кривые адсорбции. На изотермах на оси ординат CE и на кинетических кривых CE . Почему? На кинетических кривых функция – текущая величина адсорбции, обозначение должно быть другое. Эта путаница очень осложняет чтение работы.

6. Еще одна проблема: нет единых обозначений величин. Обозначения равновесной величины адсорбции в тексте и на рисунках – CE , потом при обработке данных по разным моделям те же величины обозначаются Q_e и Q_t – для равновесной и текущей величины адсорбции, соответственно. На пример, С. 54 и далее по тексту.

На С. 54 приводится уравнение модели внутренней диффузии Вебера-Морриса:

$$Q_t = k_p \tau^{1/2} + B.$$

Константа B в уравнении пропорциональна толщине пограничного слоя (пленке) и по ее величине сделан ряд выводов. Потом в табл. 21 на С. 89 приводится это же уравнение, но с константой C .

На С. 106, уравнение Дубинина-Радушкевича, нет четкого описания величин, входящих в уравнение. Но на рис. 76 координаты правильные.

7. С. 66. Данные табл. 10 и данные в тексте не совпадают.
8. С. 74. Объяснение высокой емкости угля ДАС по скандию: «Что касается активированного угля ДАС, то повышенное сродство органомфильного скандия к нему, видимо, связано с наличием на поверхности и в объеме этого угля соединений, способных к физической адсорбции и ионному обмену с сорбируемым катионом скандия (Sc^{3+} или $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$) или скандий-содержащей соли

(сульфата, хлорида). Нет доказательств для такого объяснения. Какие функциональные группы на поверхности активных углей? Экспериментов по определению химии поверхности углей и содержания кислотных центров на поверхности в работе не проводили. Поэтому это только предположение.

С чем все-таки связаны повышенные равновесные и кинетические характеристики угля ДАС по скандию? Именно эта марка угля рекомендована для использования в реальных процессах. Он обладает самым маленьким значением объема пор из исследованных образцов, так что пористая структура здесь, видимо, не влияет.

9. Что означает пунктирная линия на рис. 49 (б)? Нет комментария к рисунку.

10. В автореферате в Выводах два пункта 2.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертация Вей Мое Аунга написана хорошим литературным языком, но допущено много опечаток и неточностей в обозначениях.

По тематике, методам исследования, научным положениям диссертация Вей Мое Аунга 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 «Очистка и концентрирование рудных щелоков, газообразных и твердых продуктов разложения рудных концентратов и других видов сырья».

Диссертация Вей Мое Аунга представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи сорбционного извлечения рения и скандия с использованием активированных углей и углеродных наноконструкций, имеющей существенное значение для продвижения редкометалльной отрасли страны.

Представленная диссертация по актуальности, новизне и практической значимости соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской

Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями) и Положения о порядке присуждения ученых степеней в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Вей Мое Аунг** заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

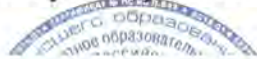
Официальный оппонент,
доктор химических наук (05.17.01 –
Технология неорганических веществ), профессор,
профессор кафедры технологии неорганических веществ и
электрохимических процессов
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева»

Алехина Марина Борисовна
16.09.2020

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» РФ, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.
Тел. (495) 4955062, доб. 5087. E-mail: mbalekhina@yandex.ru

Подпись М.Б. Алехиной заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»



Калинина Нина Константиновна

