

*На правах рукописи*



МУДРУК Наталья Владимировна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И  
СУРЬМЫ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.16.02 «Металлургия черных цветных  
и редких металлов»

***Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук***

Апатиты  
2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

**Научный руководитель:** **Николаев Анатолий Иванович**,  
доктор технических наук,  
член-корреспондент РАН

**Официальные оппоненты:** **Степанов Сергей Илларионович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе (ГРЭН), Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

**Афонин Михаил Александрович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник СПГТИ (ТУ), доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Защита состоится 06 октября 2017 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок, д. 26а.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (адрес сайта: [chemy.ksc.ru](http://chemy.ksc.ru)).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.105.01

П. Б. Громов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

---

### *Актуальность работы*

Редкие металлы, в том числе Ta, Nb и их соединения широко используются в современных отраслях промышленности, определяющих общий уровень технического развития страны. Внутренний объем производства редкометалльной продукции в России не обеспечивает потребностей собственной промышленности. Дефицит в указанных соединениях покрывается за счет импорта. Причины такого положения с производством Ta, Nb и функциональных материалов на их основе связаны с неэффективным использованием отечественных месторождений и недостаточным количеством разработок по получению высокочистых соединений.

Использование Ta и Nb в производстве изделий современной техники повышает требования к чистоте используемых соединений по целому ряду примесных элементов. К материалам для таких изделий относятся ниобаты и танталаты трехвалентных металлов, в частности РЗЭ. Оптическая и лазерная фторидная керамика является объектом интенсивных исследований последних лет. Производные поликристаллов должны отвечать определенным требованиям и прежде всего по чистоте, соответствие которым обеспечивает их необходимые характеристики.

Главными сырьевыми источниками Ta и Nb являются минералы танталит, микролит, колумбит, пироксид, лопарит. В России для производства соединений Ta и Nb используется лопаритовый концентрат. Более бедным по содержанию редких металлов является перовскит. Сложный состав нетрадиционных минеральных источников предполагает их комплексную переработку. Среди отечественных источников редкометалльного сырья рассматриваются также колумбито-танталитовые и пироксидовые месторождения, но их добыча и переработка требуют значительной доработки. Помимо природного сырья существует также техногенные отходы, проблема переработки которых стоит весьма остро.

Для получения качественной редкометалльной продукции важную роль играет метод жидкостной экстракции, который позволяет не только извлечь ценные компоненты из растворов, но и разделить их, а также отделить от большого числа примесей. Для экстракционного получения соединений Nb и Ta используются главным образом фторидные растворы, т.к. данные элементы образуют в них устойчивые, хорошо растворимые и заметно отличающиеся по химическим свойствам комплексы, которые хорошо экстрагируются нейтральными кислородсодержащими экстрагентами (НКСЭ).

Одной из нерешенных проблем является очистка оксидов металлов от примеси Sb. Сурьма широко распространена в месторождениях, как сурьмяных, так и полиметаллических. В связи с этим её присутствие в промежуточных и конечных продуктах вполне вероятно. Так, Sb в силу сходства химических свойств с Ta и Nb сопровождает эти элементы на всех стадиях технологического процесса переработки лопарита и перовскита, в результате чего конечные продукты содержат Sb в качестве примеси на уровне от 20 до 100 ppm. Проведение исследований, результаты которых послужат усовершенствованию технологии получения соединений Nb и Ta практически свободных от примеси Sb и расширению областей их использования для получения изделий гражданского и оборонного назначения – задача актуальная и важная.

Работа выполнялась в соответствии с темами 6-09-2112 (№ гос. регистрации 012009521193) «Исследование по химии и технологии функциональных материалов из титанового, редкометалльного сырья и промышленных отходов»; 0230-2014-0006 (№ гос. регистрации 01201254179) «Обоснование и разработка методов синтеза материалов с заданными свойствами из редкометалльного сырья и техногенных отходов» плана НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН.

**Цель работы** – исследование закономерностей экстракции Ta, Nb и Sb для нахождения условий экстракционной очистки соединений Ta и Nb от примеси Sb; разработка и обоснование малоотходной технологической схемы получения чистых соединений Ta и Nb экстракцией n-октанолом (ОКЛ-1) и трибутилфосфатом (ТБФ) при гидрометаллургической переработке нетрадиционного бедного и богатого редкометалльного сырья.

Задачи:

- Изучить формы существования Ta, Nb и Sb в водных фторидных растворах и в экстрактах;
- Исследовать закономерности экстракции Sb из фторидных растворов, а также взаимное влияние Ta, Nb и Sb при их экстракции ТБФ и ОКЛ-1;
- Выявить условия разделения Ta, Nb и Sb при их экстракции ТБФ и ОКЛ-1;
- Разработать принципиальную усовершенствованную схему получения высокочистых соединений Ta и Nb из растворов с повышенным содержанием примеси Sb.

**Научная новизна**

- С использованием методов хромато-масс-спектрометрии и ЯМР определены продукты разрушения экстрагентов, образующиеся при экстракции, оценены изменения экстракционных свойств органических фаз во времени;

- Впервые определены и обоснованы условия регулирования концентрации  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  в растворах перед экстракцией путем допирования соединений РЗМ;
- Определен состав комплексов Sb в исходных фторидных растворах и органических экстрактах, что позволило сделать вывод о гидратно-сольватном механизме экстракции Sb;
- Впервые изучены закономерности экстракции Sb ТБФ и ОКЛ-1, установлено ее влияние на извлечение Ta и Nb и условия их глубокой очистки от Sb.

#### **Практическая значимость**

- Выявлены условия снижения концентрации  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  в растворах для экстракции, позволяющие повысить эффективность разделения Ta и Nb и их очистку от примесей;
- На основе результатов проведенных исследований впервые разработана малоотходная схема селективной экстракции ТБФ Ta и Nb с очисткой от трудноотделимой примеси Sb, защищенная патентом РФ;
- Успешно проведены модельные испытания по экстракционному выделению высококислых  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  из некондиционных технологических растворов с высоким содержанием Sb и др. примесей; результаты испытаний позволяют рекомендовать разработанные приемы для практической реализации;
- Выполнено сопоставление показателей усовершенствованной схемы по сравнению с известной схемой; сравнение удельного расхода реагентов, качества и выхода получаемой редкометалльной продукции по различным технологическим вариантам свидетельствует о перспективности разработанного передела.

#### **Обоснованность и достоверность результатов работы**

Достоверность и обоснованность основных научных результатов обеспечивалась использованием современных методов исследования, стандартных методик, статистической обработки результатов, многократным воспроизведением ряда экспериментов. Обоснованность предлагаемых технологических схем подтверждена испытаниями на реальных объектах.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Обоснование форм существования Sb во фторидных растворах и экстрактах ОКЛ-1 и ТБФ в виде анионов  $[\text{SbF}_6]^-$  с незначительными содержаниями ( $<5\%$ ) низших по фтору комплексов –  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$  и  $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$ , которые экстрагируются по гидратно-сольватному механизму подобно Ta и Nb;
- Извлечение Sb ОКЛ-1 и ТБФ из фторидных растворов составляет 40-80% и повышается до  $>90\%$  при добавке  $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Снижение

содержаний  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  с 8 до  $\sim 2$  моль·л<sup>-1</sup> уменьшает извлечение Sb, но сохраняет его высоким (40-60%);

- Условия отделения Ta от Nb и Sb из растворов состава  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 моль·л<sup>-1</sup> и  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  2.5 моль·л<sup>-1</sup> при  $V_o:V_v = 1.5:1$  для ОКЛ-1 и 0.3:1 для ТБФ. Условия разделения Sb и Nb из растворов состава  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  7.5 моль·л<sup>-1</sup> и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 моль·л<sup>-1</sup> при  $V_o:V_v = 0.5:1$  для ОКЛ-1 и 0.3:1 для ТБФ или из растворов с добавкой  $\text{NH}_4\text{F}$  до содержаний 30%  $\text{NH}_4\text{F}$  в сумме  $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$  ( $[\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}]$  7-16 моль·л<sup>-1</sup>) и  $V_o:V_v = 1.2:1$  для ТБФ;
- Усовершенствованная экстракционная схема последовательной экстракции Ta, Sb и Nb, позволяющая получать высокочистые соединения Ta и Nb с содержанием примеси  $\text{Sb} < 3 \cdot 10^{-4}\%$ .

#### **Личный вклад автора**

Исследования, представленные в диссертации, являются результатом работы автора, который самостоятельно участвовал в планировании и выполнении экспериментов, обработке результатов и написании научных отчетов и публикаций.

#### **Апробация работы**

Результаты проведенных исследований докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2005-2009, 2011-2014, 2017), «Состояние и перспективы развития промышленного комплекса на Кольском Севере» (Апатиты, 2005), Международная научно-техническая конференция «Наука и образование 2005» (Мурманск, 2005), «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Современное состояние и перспективы» (Апатиты, 2006), «Глубокая переработка минеральных ресурсов» (Апатиты, 2007), Всероссийская научная конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010), IV Всероссийская конференции по химической технологии «Химическая технология» (Москва, 2012), 2-ая Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (Апатиты, 2013), Всероссийская научная конференция с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2013), а также на I, II и III Международных симпозиумах по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008, 2009, 2010).

#### **Публикации**

Результаты проведенных исследований представлены в 7 статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, 1 патенте РФ и 20 статьях в прочих отечественных журналах, сборниках трудов и материалах совещаний.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, перечня цитируемой литературы, включающего 126 источников. Диссертация изложена на 135 страницах, включает 22 таблицы и 72 рисунка. В приложении представлены Акт о промышленных испытаниях и патент об изобретении РФ, подтверждающие практическое применение результатов работы, а также приведены содержания примесей в  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$ , полученных в результате исследований, и в  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  по известным ТУ и ГОСТам.

### **Благодарности**

Автор глубоко признателен своему научному руководителю А.И. Николаеву за поддержку и помощь в планировании экспериментов и обсуждении результатов на всех этапах работы. Автор благодарен В.Г. Майорову за постоянную поддержку, помощь и содействие в работе. Автор также искренне признателен Л.А. Сафоновой, Л.Г. Герасимовой, М.В. Масловой, В.К. Копкову, М.А. Муждабаевой, В.Н. Яковенчуку, Г.Ю. Иванюку и коллективу лаборатории №21 ИХТРЭМС КНЦ РАН за ценные советы, помощь и консультации. Автор благодарен И.Р. Елизаровой, О.В. Рыбалкиной, Г.В. Коротковой, Д.Л. Рогачеву, М.П. Рыськиной и В.Я. Кузнецову за помощь при проведении аналитических определений, а также С.В. Дрогобужской за содействие в аналитической части работы. Большую помощь на отдельных этапах работы оказали Е.Г. Ильин и А.В. Тюремнов, за что автор им искренне признателен. Особую благодарность автор выражает С.В. Мудруку за неоценимый вклад, поддержку и терпение.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

---

**Во введении** рассмотрены проблемы очистки соединений Ta и Nb, получаемых методом жидкостной экстракции из фторидных растворов, от трудноотделимой примеси Sb(V), и, в связи с этим, необходимость создания экстракционных схем применительно к новым технологическим растворам от переработки сырья, а также проблемы по использованию экстрагентов для переработки концентрированных растворов редких металлов, содержащих трудноотделимые примеси Sb и др. элементов.

### **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: ЭКСТРАКЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ**

Из рассмотренных литературных данных следует, что фторидная система является селективной для Ta и Nb. Разработаны экономически эффективные технологические схемы извлечения Ta и Nb из фторидно-

серноокислых растворов, основанные на экстракции НКСЭ, основными из которых являются МИБК, ЦГН, ТБФ, ОКЛ-1. Благоприятный комплекс характеристик имеют ОКЛ-1 и ТБФ, использованные для экстракции Ta и Nb из богатого сырья. Октанола нашли применение в технологии переработки колумбито-танталитовых концентратов в Китае. Работами ИХТРЭМС показана принципиальная возможность использования октанолов для извлечения Ta и Nb из растворов переработки более бедного редкометалльного сырья.

Вместе с тем существует необходимость изучения устойчивости фторидных растворов. Сопоставительная экстракция ОКЛ-1 и ТБФ Nb, Ta, Ti и других примесных элементов, присутствующих в ниобо-танталовом сырье, остается недостаточно изученной. Требуют уточнения и проверки в модельном масштабе условия экстракции Ta и Nb применительно к водным растворам переработки бедного и богатого ниобо-танталового сырья. Отсутствуют данные по поведению минеральных кислот и ряда примесных элементов, включая трудноотделимую примесь Sb, при экстракции Ta и Nb. Свойства октанолов, характеризующие их экстракционную способность по отношению к Ta, Nb и другим компонентам системы, также требуют дополнительного изучения.

В соответствии с вышеизложенным, задачей настоящей работы было изучение закономерностей экстракции Ta, Nb и Sb в присутствии неорганических кислот; определение технологических параметров основных операций – режимов экстракции, промывки и реэкстракции; выявление условий экстракционного разделения Ta, Nb и Sb. Такие данные необходимы для разработки малоотходных схем получения чистых соединений Ta и Nb при гидрометаллургической переработке редкометалльного сырья.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Сложность изучаемых систем предопределила необходимость применения комплекса физико-химических методов исследования. Экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе, были получены с использованием химического, рентгенофазового, кристаллооптического анализов, ИК-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии, а также метода ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{121}\text{Sb}$ . ЯМР-спектры фторидных растворов были сняты в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Для приготовления растворов использовали оксиды Nb(V), Ta(V), Sb(V) и гидроксиды Nb(V) и Ta(V), Ti(IV) и соли РЗМ(III). Составы



концентрированных фторидных растворов Nb, Ta, Ti и Sb, полученные из исходных реагентов, приведены в таблице 1. Рабочие растворы готовили смешением исходных концентрированных растворов с растворами солей и разбавлением водой до требуемых концентраций. Содержание F<sup>-</sup> определяли потенциометрически с фторид-селективным электродом. Метод основан на измерении концентрации ионов фтора на фоне цитратного буферного раствора с рН=6.0±0.5.

Определение содержаний Ta, Ti, Nb и Sb проводили на эмиссионном спектрометре ICPS-9000 Shimadzu (Japan) с предварительной отгонкой фтора путем упаривания аликвоты пробы с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до густых паров, а также на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой, оснащенный динамической реакционной ячейкой Elan 9000 KRC-e PerkinElmer (USA) с системой лазерного пробоотбора UR 266 MACRk NewWaveResearch (UK) без предварительной отгонки фтора.

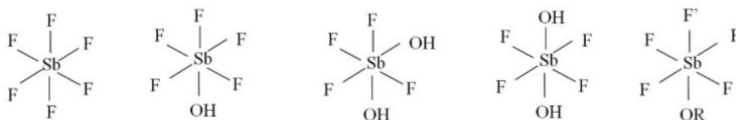
*Таблица 1– Состав исходных фторидных растворов Nb, Ta, Ti и Sb*

Концентрация, моль·л <sup>-1</sup>					F:Me (мольное)
Ti(IV)	Nb(V)	Ta(V)	Sb(V)	F <sup>-</sup>	
8.1	-	-	-	41.2	5.09
-	5.7	-	-	38.0	6.67
-	-	5.1	-	35.3	6.92
-	-	-	1.340	12.8	9.55

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-2 с использованием Cu-Kα-излучения (монохроматор – графит) и XRD-6000 (Japan). При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных [ICDD... 1989]. Кристаллооптические характеристики определяли на микроскопах МИН-8 и Leika DM 2500P. ИК спектры поглощения записывали на спектрометрах UR-20 и Specord-M 80 в таблетках из KBr. Исследование растворимости и устойчивости экстрагентов проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS QP2010 (Japan). Электронно-микроскопическую (SEM) диагностику проводили на сканирующем цифровом электронном микроскопе с программным обеспечением «SEMLEO-420» (Germany). Спектры ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F и <sup>121</sup>Sb записывали на приборе Bruker – AC-300 в интервале температур -40÷27°С в стеклянных и полипропиленовых капиллярах. Химические сдвиги <sup>19</sup>F и <sup>121</sup>Sb измеряли относительно внешних эталонов – CCl<sub>3</sub>F и [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> соответственно. Химические сдвиги идентифицировали согласно [Федотов, 1986; Магнитный резонанс... 1989].

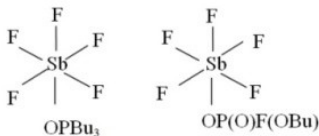
### ГЛАВА 3. ФТОРИДНЫЕ РАСТВОРЫ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И СУРЬМЫ

Литературные данные по состоянию Sb в водных фторидных и органических растворах при экстракции из индивидуальных и коллективных (с Ta и Nb) растворов практически отсутствуют. С использованием метода ЯМР исследованы состав и строение фторидных комплексов Sb(V) и Ta(V) в органической и водной фазах при экстракции ТБФ и ОКЛ-1. Исследования показали, что при 25°C Ta в органическую фазу переходит в виде аниона  $[\text{TaF}_6]^-$ , в свою очередь основной формой Sb, экстрагируемой ОКЛ-1 и ТБФ из фторидных водных растворов, является анион  $[\text{SbF}_6]^-$  и в незначительной степени гидроксо- и алкоксипентафтороанионы  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$  и  $[\text{SbF}_5\text{OR}]^-$ :



, где  $\text{OR} = -\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$

При снижении температуры до 20°C можно наблюдать сигналы геометрических цис- и транс-изомеров  $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$ . В органической фазе присутствуют также пентафторокомплексы сурьмы:  $[\text{SbF}_5\text{OPBu}_3]^-$  и  $[\text{SbF}_5\text{OP}(\text{O})\text{F}(\text{OBu})]^-$ :



, где  $\text{Bu} = -\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

Были получены данные об образовании в водном растворе неизвестных ранее комплексов Sb, содержащих менее четырех атомов фтора во внутренней сфере. Это происходит в результате взаимодействия фторидов в рафинате со стеклом ампулы, т.е. связывания свободной HF. Перераспределение ионов фтора приводит к смещению равновесия в сторону образования данных комплексов. Впервые на основании изучения форм, в которых Sb(V) находится во фторидных водных растворах и в органических экстрактах, подтвержден гидратно-сольватный механизм экстракции Sb(V).

### Глава 4. ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА ОТ НИОБИЯ И СУРЬМЫ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ

Выполнению исследований по экстракции Nb, Ta и Sb предшествовала работа по сравнительной оценке использованных экстрагентов, прежде всего их растворимости и устойчивости, что, как и экстракционные

характеристики, влияет на окончательный выбор экстрагента. Были исследованы растворимость и устойчивость ОКЛ-1, а также проведено их сопоставление с данными для ТБФ. Проведение разделительной экстракции изучаемых элементов потребовало также изучения возможности корректировки состава фторидных водных растворов, а именно  $\text{HF}_{\text{своб.}}$ .

Для использованных экстрагентов в целом во всех случаях прослеживается тенденция к уменьшению содержания органических соединений при увеличении времени расслаивания фаз, образовавшихся в водном растворе. При времени расслаивания 5ч и более концентрации экстрагентов в различных растворах достигают минимума, близкого к истинной растворимости данного вещества. Сравнительное изучение растворимости и устойчивости экстрагентов в условиях экстракции Ta, Nb и Sb позволило установить, что уменьшение содержания экстрагентов в рафинатах во времени связано с постепенным разрушением их микроэмульсий. Очевидно, что в технологии необходимо стремиться свести потери экстрагента и его содержание в рафинате к минимуму. Наши результаты показывают, что для этого необходимо либо увеличивать время расслаивания фаз, либо искать способы, которые ускорили бы разрушение микроэмульсий экстрагента в водной фазе (например, использовать центробежные экстракторы).

Уже первые опыты показали, что извлечение Sb из фторидных растворов составило 40-70%, а при введении  $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  достигало 93%. Более реальными для практики представляются растворы, содержащие, помимо HF, еще и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т.к. извлечение Sb из подобных растворов значительно превышает извлечения из чисто фторидных растворов. Первоначальные опыты с проведением аналитической реэкстракции позволили сделать предположение, что реэкстракцию Sb удобнее проводить не водой, а раствором  $\text{NH}_4\text{F}$ , как и в случаях для Nb и Ta.  $\text{NH}_4\text{F}$  сдвигает равновесие при реэкстракции в сторону образования неэкстрагируемых высокзарядных фтороксидных комплексов металлов.

Исходя из результатов первичных опытов для построения изотермы экстракции Sb (рисунок 1) были выбраны растворы, содержащие  $\text{HF}_{\text{своб.}} \sim 0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Изотерма экстракции позволяет проследить изменение степени извлечения Sb в процессе экстракции ТБФ при  $V_0:V_B = 1:1$  и оценить коэффициенты распределения Sb – они говорят о возможности эффективной экстракции элемента из фторидно-сернокислотных растворов.

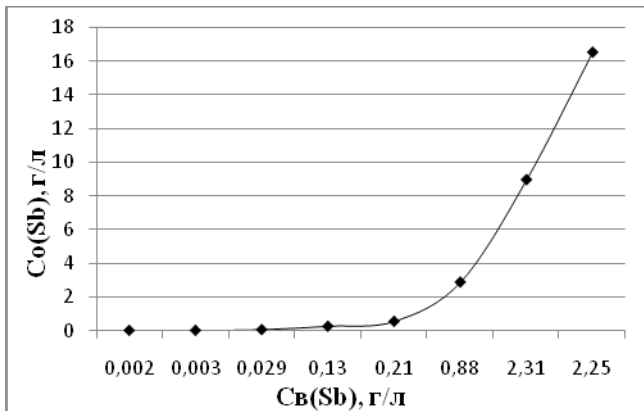


Рисунок 1 – Изотерма экстракции Sb

При проведении селективной экстракции Ta извлекается легче, чем Nb, и при меньшей концентрации  $\text{HF}_{\text{своб.}}$ . Технологические растворы характеризуются обычно избыточной концентрацией  $\text{HF}_{\text{своб.}}$ , что ухудшает селективность экстракции Ta, поэтому необходимо регулирование содержания  $\text{HF}_{\text{своб.}}$ . Для этого возможно: упаривание раствора с отгонкой части  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  из водного раствора, разбавление раствора, связывание  $\text{F}^-$  в труднорастворимые соединения.

Эксперименты показали, что при регулировании концентрации  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  путем связывания свободных  $\text{F}^-$  в труднорастворимые соединения La и Ce образуются простые фториды и не образуются комплексных двойных солей типа  $\text{MLn}_2\text{F}_7$ . Это позволяет рекомендовать такой способ регулирования концентрации  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  в растворах для технологии с одновременным выведением избыточного фтора в виде потенциального товарного продукта – фторидов РЗМ. Были проведены опыты по связыванию свободного фтора из растворов в виде  $\text{LaF}_3$ . Концентрацию  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  в растворах перед экстракцией удалось снизить с 5-10 до 1.2-2.0 моль  $\text{l}^{-1}$ . При этом в большинстве случаев не происходит заметной потери Ta и Nb.

В системе с ТБФ лучшие условия отделения Ta от Nb и Sb реализуются для растворов, не содержащих  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Добавка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ведет к быстрому росту извлечения Nb и Sb, что отрицательно влияет на очистку Ta от этих элементов (рисунок 2). В системе с ОКЛ-1 степень экстракции Ta ~75% за одну ступень достигается при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не менее 100 и 150 г/л для  $V_o:V_v = 1.5:1$  и 1:1 соответственно. Добавление HF способствует росту экстракции Nb и особенно Sb; извлечение Ta несколько уменьшается вследствие конкуренции со стороны экстрагирующей HF. Уменьшение  $V_o:V_v$  снижает экстракцию всех элементов вследствие конкуренции экстрагирующихся компонентов за место в органической фазе (рисунок 3). В изученном интервале значений

$V_o:V_v$  влияние этого параметра на извлечения Ta, Nb и Sb оказалось менее значительным, чем ожидалось.

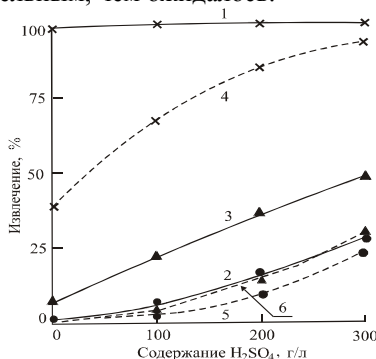


Рисунок 2 – Влияние  $[H_2SO_4]$  на извлечения Ta (1,4), Nb (2,5) и Sb (3,6) при экстракции ТБФ (1-3) ( $V_o:V_v = 0.5:1$ ) и ОКЛ-1 (4-6) ( $V_o:V_v = 1:1$ ), содержание  $HF_{своб.} 0$  г/л

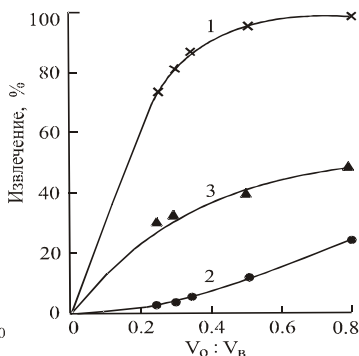


Рисунок 3 – Влияние  $V_o:V_v$  на извлечения Ta (1), Nb (2) и Sb (3) при экстракции ТБФ из раствора (г/л) 50  $HF_{своб.}$ , 100  $H_2SO_4$

В целом, в изученных условиях, как и предполагалось, экстракция элементов уменьшается в ряду  $Ta \gg Sb \geq Nb$ . Если Ta легко отделяется от Sb, то для Nb очистка от этой примеси является более сложной задачей. По результатам проведенных исследований отделение Ta от Nb и Sb экстракцией ОКЛ-1 из растворов, содержащих 50 г/л  $HF_{своб.}$  и 100 г/л  $H_2SO_4$ , следует проводить при  $V_o:V_v = 1.5:1$ . В этих условиях извлечение Ta, Nb и Sb соответственно 69, 7.5 и 24%. Для ТБФ экстракцию можно проводить при более низком отношении  $V_o:V_v = 0.3:1$ . В этом режиме извлечение Ta, Nb и Sb соответственно 81, 3.5 и 36%; содержание  $Ta_2O_5$  в органической фазе ~ 135 г/л. Снижение  $V_o:V_v$  на стадии экстракции Ta позволяет значительно уменьшать как потоки технологических растворов, так и соизвлечение Nb и Sb с Ta.

## Глава 5. РАЗДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И СУРЬМЫ В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ

Некоторые различия в извлечениях Nb и Sb от времени экстракции позволяют предположить возможность их разделения в процессе экстракции, но условия разделения представляются трудно реализуемыми на практике.

Для достижения необходимых условий разделения Nb и Sb было исследовано влияние концентрации  $H_2SO_4$ ,  $HF_{своб.}$ ,  $NH_4F$ ,  $V_o:V_v$  и времени перемешивания фаз на экстракцию ОКЛ-1 и ТБФ. Было установлено, что повышение концентраций  $H_2SO_4$  и HF не выявило существенных различий в

разделении Nb и Sb. Показано, что их разделение улучшается с уменьшением концентрации  $H_2SO_4$  и ростом содержания  $HF_{\text{своб.}}$ , но условия разделения не достигнуты.

В технологии с целью уменьшения потока растворов более предпочтительным является извлечение Sb при меньшем значении  $V_o:V_v$ , равном 0.3:1. При использовании ТБФ извлечение Sb составляет 72% при соэкстракции Nb 25% для отношения  $V_o:V_v = 0.3:1$  (содержание в исходном растворе  $HF_{\text{своб.}}$  150 г/л,  $H_2SO_4$  100 г/л). При использовании ОКЛ-1 экстракция Sb составляет 82% при соэкстракции Nb 37% для отношения  $V_o:V_v = 0.5:1$  (содержание в исходном растворе  $HF_{\text{своб.}}$  150 г/л,  $H_2SO_4$  100 г/л). Эти данные показывают, что при проведении экстракции в противоточном многоступенчатом экстракционном каскаде оба экстрагента – ОКЛ-1 и ТБФ могут быть использованы для отделения Sb от Nb.

На основании этих данных в 2013-2014 гг. были проведены испытания по выделению высокочистых ниобиевых и танталовых продуктов экстракцией ТБФ из растворов переработки колумбито-танталитовых концентратов, содержащих трудноотделимые примеси Sb и др. элементов по разработанной схеме (рисунок 4). Испытания проведены на пилотной установке ООО ИХТЦ «Русские редкие металлы» (Санкт-Петербург) на 40-ка ступенчатом экстракторе смесительно-отстойного типа производительностью 3 л/час. Всего было переработано более 400 л водных растворов с составами: 1) 30-32 г/л  $Ta_2O_5$ , 55-65 г/л  $Nb_2O_5$ , 1-3 г/л  $Sb_2O_5$  и 2) 25-30 г/л  $Ta_2O_5$ , 50-60 г/л  $Nb_2O_5$ , 1-5 г/л  $Sb_2O_5$ . Вначале извлекали Ta и проводили промывку его экстракта смесью HF и  $H_2SO_4$ . Для получения чистых соединений Nb предварительно экстрагировали Sb, а затем Nb и на обеих стадиях проводили аналогичную промывку полученных экстрактов смесью  $H_2SO_4$  и HF. Необходимое число ступеней равновесия на стадиях экстракции (n) составило 6 для Ta, 8 для Sb и 6 для Nb, на стадиях промывки – 5 для Ta, 4 для Sb и 5 для Nb, на стадиях реэкстракции – 4 для Ta, 5 для Sb и 4 для Nb. По данной схеме были получены чистые фторидные растворы Nb и Ta, из которых осаждением аммиачной водой выделяли гидроксиды Nb и Ta. По содержанию примесных элементов полученные оксиды Ta и Nb соответствуют требованиям на высокочистые продукты. Таким образом, показана перспективность рекомендуемого передела для эффективной очистки Nb и Ta от трудноотделимой примеси Sb.

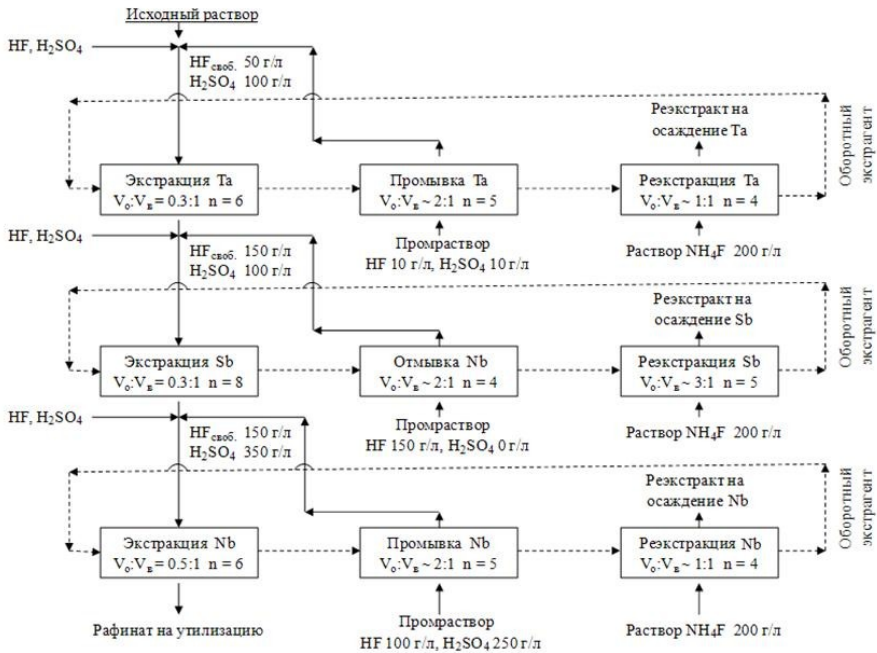
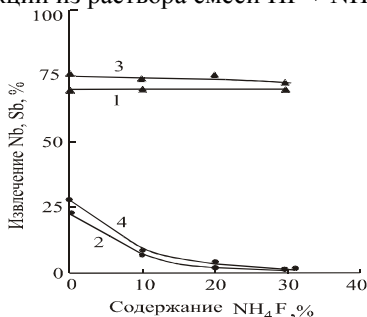


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема по получению высокочистых соединений Ta и Nb с очисткой от примеси Sb

При понижении содержания F<sup>-</sup> в растворе уменьшается и извлечение Nb, что может быть объяснено протеканием гидролиза  $\text{HNbF}_6$ , в форме которого Nb экстрагируется из фторидных растворов с достаточно высоким содержанием HF. Именно на этом и основана возможность селективного выделения Nb после экстракции Ta. Ранее нами было установлено, что с уменьшением концентрации HF в растворе извлечение Sb снижается мало. С учетом этого была изучена очистка Nb от примеси Sb экстракцией ТБФ из растворов смеси HF+NH<sub>4</sub>F, содержащих 0.84 г/л Sb и 50 г/л Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, близких по составу к получаемым при переработке танталитоколумбитов.

Было исследовано влияние концентрации суммы HF+NH<sub>4</sub>F, содержания NH<sub>4</sub>F (рисунок 5) в смеси и отношения V<sub>0</sub>:V<sub>в</sub> на извлечение Sb и Nb. Установлено, что при концентрации HF+NH<sub>4</sub>F, в интервале 7-16 моль·л<sup>-1</sup>, содержании NH<sub>4</sub>F в этой сумме 30% и отношении V<sub>0</sub>:V<sub>в</sub> = 1.2:1 извлечение Sb практически не изменяется (70-80% за одну ступень), а соэкстракция Nb составляет менее 0.5%. Введение всего 10% NH<sub>4</sub>F ведет к резкому падению соэкстракции Nb. Рост содержания NH<sub>4</sub>F в системе до 50% (3.75 моль·л<sup>-1</sup>) несколько снижает извлечение Sb с 72.5 до 54.5% и уменьшает соэкстракцию

Nb с 20 до 0.03%. Созэкстракция Nb при добавке  $\text{NH}_4\text{F}$  30, 40 и 50% снижается соответственно до 0.38, 0.10 и 0.03%. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности обнаруженного нами приема – экстракции из раствора смеси HF +  $\text{NH}_4\text{F}$  – для разделения Sb и Nb.



*Рисунок 5 – Влияние  $[\text{NH}_4\text{F}]$  в растворе HF+ $\text{NH}_4\text{F}$  на экстракцию Sb (1, 3) и Nb (2, 4). Концентрация HF+ $\text{NH}_4\text{F}$  равна 7.5 моль·л<sup>-1</sup> (1, 2); 10 моль·л<sup>-1</sup> (3, 4);  $V_o:V_e = 0.8:1$*

Было установлено, что с ростом концентрации HF+ $\text{NH}_4\text{F}$  наблюдается рост извлечения Sb и одновременно некоторое снижение созэкстракции Nb. При содержании HF+ $\text{NH}_4\text{F}$ , равном 16 моль·л<sup>-1</sup>, и  $V_o:V_e = 1.5:1$  степень перехода Sb в органическую фазу равна 85%. В условиях непрерывного противоточного процесса достаточно пяти ступеней экстракции, чтобы снизить примесь Sb в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до значений менее 0.0001% при переработке исходного раствора указанного выше состава (изначально доля примеси Sb в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляет 1.68%). После реэкстракции Sb из органической фазы раствором 200 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  экстрагент возвращается на обработку исходного водного раствора.

Ta, Nb и Sb экстрагируются из фторидных растворов преимущественно в виде кислот  $\text{HMeF}_6$ , однако  $\text{HNbF}_6$ , в отличие от аналогичных соединений Ta и Sb, легко подвергается гидролизу. При добавлении  $\text{NH}_4\text{F}$ , по-видимому, образуются комплексы типа  $\text{NH}_4\text{NbOF}_4$ , которые практически не экстрагируются ТБФ и ОКЛ-1, в результате чего существенно (до 0.03-0.5%) снижается созэкстракция ниобия с сурьмой. Добавление  $\text{NH}_4\text{F}$  ведет к снижению концентрации HF за счет связывания HF в бифторид-фторид аммония HF· $\text{NH}_4\text{F}$  (при содержании  $\text{NH}_4\text{F}$  50% в смеси практически находится только HF· $\text{NH}_4\text{F}$ ), что и приводит к гидролизу  $\text{HNbF}_6$  и падению извлечения Nb. При высоком содержании  $\text{NH}_4\text{F}$  по той же причине снижается и экстракция Sb.

Проведенные эксперименты показали высокую эффективность экстракции Sb из фторидно-аммонийных растворов для разделения Nb и Sb и впервые позволили добиться степени очистки Nb от примеси Sb до значений менее 0.0001%.

По результатам проведенных исследований была разработана усовершенствованная схема разделения и очистки Ta и Nb экстракцией из



растворов переработки тантало-ниобиевого сырья, содержащих примесь Sb. По данной схеме перед экстракцией Sb происходит регулирование раствора до необходимых концентраций смеси  $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ . Созэкстрагированные компоненты, а также Ti, Fe, Si и другие примеси из экстрактов соответственно отмываются растворами  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Отработанные промрастворы подсоединяются к технологическому раствору, идущему на экстракцию Ta, Sb или Nb. Резэкстракцию целевых компонентов осуществляют раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  200 г/л. При небольших содержаниях примеси сурьмы ( $<1$  г/л) после стадии извлечения Sb в органическую фазу не требуется отмывки созэкстрагированного Nb, т.к. его соизвлечение из фторидно-аммонийного раствора очень низкое. При содержаниях Sb в исходном растворе  $>1$  г/л после ее экстракции целесообразно ввести операцию отмывки созэкстрагированного Nb. Это позволит минимизировать потери Nb. После резэкстракции примеси Sb экстрагент направляется в оборот, а резэкстракт – на осаждение примесей и регенерацию резэкстрагента  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Разработанный новый вариант экстракционной переработки Nb-Ta-растворов с добавлением дополнительного технологического передела по очистке от примеси Sb не позволяют корректно рассчитать их экономическую эффективность, т.к. схема начинается от растворов вскрытия кеков после разложения минеральных или техногенных концентратов, и заканчивается получением промежуточных высокочистых растворов Ta и Nb, которые, в свою очередь, направляются на выделение соединений данных элементов. В настоящей работе не рассматриваются также схемы утилизации сбросных растворов. Они аналогичны известным.

Выполненное нами сравнение расхода реагентов в процессе, а также качества и выхода полученной продукции по известному и предложенному нами вариантам дает возможность провести предварительное сравнение эффективности схем. В таблице 2 приведено сравнение содержаний примесей для известных ТУ на высокочистые оксиды Ta и Nb и содержания примесей в полученных по разработанной схеме пентаоксидах. Выход высокочистых пентаоксидов Ta и Nb практически одинаков по известной схеме и разработанной. Максимальный экономический эффект достигается за счет повышения качества продукта, его чистоты, и, как следствие, повышение цены на подобные соединения.

Таблица 2 – Содержание примесей в полученных  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  и по ТУ на высокочистые  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$ , ppm ( $I_{ppm} = 0.0001\%$ )

Примесь	ТУ 48-4-408-78, в.ч. $Ta_2O_5$	ТУ 48-1301-164-78, в.ч. $Nb_2O_5$	полученный $Ta_2O_5$	полученный $Nb_2O_5$
Ta	основа	<10	основа	<1
Ti	<1	<5	0.5	<0.5
Nb	<5	основа	10	основа
Cu	—	—	0.5	<0.4
Mg	—	—	0.3	0.2
Ca	—	—	4	<1
Si	<10	<30	<10	<0.1
Mn	—	—	<0.08	<0.08
Fe	<5	—	3	<0.5
Al	<5	<1	1	<0.4
Ni	—	—	0.4	0.1
Co	—	—	<0.05	<0.4
Zr	—	—	<0.2	<0.1
Sn	—	—	<0.7	<0.4
Cr	—	—	0.5	<0.4
Mo	—	—	<0.6	<0.5
Pb	—	—	<2	0.5
V	—	—	0.1	<0.4
As	—	—	<0.07	<1
Sb	—	—	<3	<3
Bi	—	—	<0.7	<0.3

Разработанная нами схема последовательного извлечения Ta и Nb с дополнительной операцией по очистке от Sb позволяет получить высокочистые оксиды данных элементов с лимитированным содержанием примеси Sb. С учетом более высоких цен на высокочистые соединения, стоимость конечных продуктов по новому варианту может увеличиться на порядок, что, без сомнения, покрывает увеличение расхода  $H_2SO_4$  и  $NH_4F$ . Разработанный технологический передел, как и использованный для сопоставления, базируется на применении стандартного оборудования для экстракционных процессов.

### Основные результаты и выводы

- Обоснован выбор доступных экстрагентов для разделения Ta, Nb и Sb. Изучены основные закономерности экстракции металлов ОКЛ-1 и ТБФ, их преимущества и условия рационального применения. Установлена более

высокая устойчивость ОКЛ-1, по сравнению с ТБФ и ЦГН, во времени в условиях экстракции металлов.

- Изучены условия растворения соединений Ta, Nb, Ti и Sb в HF. Оксиды металлов после прокаливания выше 1100°C малоприспособны для приготовления фторидных растворов из-за низкой скорости растворения. Фторидное вскрытие редкометалльного сырья проводят при заметном избытке HF, что необходимо для полноты его разложения. Полученные данные имеют практический интерес при получении фторидных растворов для экстракции.

- В присутствии в растворах катионов  $\text{NH}_4$ , Na, K и Ca выпадают комплексные фторидные соли Nb, Ta и Ti различного состава. Промывка экстрактов металлов водными растворами солей  $\text{NH}_4$ , Na, K также приводит к выделению различных по составу комплексных фторметаллатов. Полученные результаты развивают исследования, посвященные вопросам устойчивости фторидных растворов Nb, Ta и Ti.

- С использованием метода ЯМР получены данные об образовании в водном растворе комплексов  $\text{SbF}_6^-$ , а также впервые обнаружены комплексы с отношением  $\text{Sb:F} \leq 4$ . Уменьшение кислотности раствора приводит к смещению равновесия в сторону образования данных комплексов. Подтвержден гидратно-сольватный механизм экстракции Sb(V) из фторидных растворов.

- Для селективной экстракции Ta необходимо снижать содержание  $\text{HF}_{\text{своб}}$ . Впервые установлено, что это достигается введением соединений РЗМ в технологические растворы Ta, Nb и Sb. Разработан способ регулирования концентрации  $\text{HF}_{\text{своб}}$  и выведения избыточного фтора в виде потенциального товарного продукта –  $\text{LnF}_3$ .

- Изучены основные закономерности экстракции Sb(V) из фторидных растворов ТБФ и ОКЛ-1. Впервые установлено, что Sb, подобно Nb и Ta, экстрагируется в виде кислоты  $\text{HMeF}_6$ . Показано, что введением  $\text{NH}_4\text{F}$  в раствор перед экстракцией достигаются условия разделения Ta, Nb и Sb путем последовательной экстракции Ta, Sb и Nb.

- Предложена схема выделения высокочистых соединений Ta и Nb. Впервые из технологических растворов, содержащих примесь Sb, на экстракционном каскаде в пилотных испытаниях получены высокочистые оксиды Ta и Nb с содержанием  $\text{Sb} < 3 \cdot 10^{-4}\%$ . Разработанный вариант схемы решает проблему переработки технологических растворов, содержащих примесь Sb, с получением высокочистых соединений Ta и Nb.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:*****Статьи в журналах из списка ВАК***

1. Николаев А.И., **Кириченко Н.В.**, Майоров В.Г. Фторидные растворы ниобия, тантала и титана // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 4. –С. 558-564.
2. Николаев А.И., **Кириченко Н.В.**, Рыськина М.П. Выделение комплексных фторосоей ниобия, тантала и титана с катионами щелочных металлов // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 7. –С. 1131-1136.
3. Ильин Е.Г., Тюремнов А.В., **Кириченко Н.В.**, Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция Sb(V) из фторидных растворов н-октанолом. Новые аквагидроксифторокомплексы Sb(V) // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. № 5. –С. 625-629.
4. Майоров В.Г., **Кириченко Н.В.**, Елизарова И.Р., Сафонова Л.А., Николаев А.И. Экстракция фторидов тантала, ниобия и сурьмы // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 6. –С. 358-362.
5. **Кириченко Н.В.**, Николаев А.И., Майоров В.Г., Тюремнов А.В., Ильин Е.Г. Экстракция сурьмы и тантала из фторидных водных растворов н-октанолом и трибутилфосфатом // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 4. –С. 541-548.
6. Майоров В.Г., **Кириченко Н.В.**, Елизарова И.Р., Николаев А.И., Сафонова Л.А. Очистка ниобия от сурьмы экстракцией трибутилфосфатом. // Химическая технология. 2014. № 6. –С. 300-304.
7. Майоров В.Г., **Мудрук Н.В.**, Николаев А.И., Елизарова И.Р., Сафонова Л.А. Экстракция сурьмы и ниобия трибутилфосфатом из фторидно-аммонийных растворов // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 8. –С. 452-456.

***Патенты***

1. Пат. РФ RU 2 599 463 C1, 2015121000/02. Способ переработки ниобийсодержащего фторидного раствора с примесью сурьмы /Майоров В.Г., **Мудрук Н.В.**, Николаев А.И., Елизарова И.Р., Сафонова Л.А.; ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук – Бюл. №28; заявл. 02.06.2015; опубл. 10.10.2016.

***Статьи в сборниках трудов и материалов конференций***

1. **Кириченко Н.В.** Изучение фторидных растворов ниобия, тантала и титана, применяемых в технологии титано-тантало-ниобатовкольского полуострова / Материалы научной конференции«Научно-

практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова». Апатиты. 2007г. С. –74-79.

2. **Кириченко Н.В.** Выделение соединений РЗЭ из фторидных растворов от переработки редкоземельных титано-ниобатов Кольского полуострова / «Глубокая переработка минеральных ресурсов». Сборник материалов IV школы молодых ученых и специалистов. Апатиты. 2007г.–С. 123-127.

3. **Кириченко Н.В.**, Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция сурьмы из фторидных растворов / II Международный симпозиум по сорбции и экстракции: материалы. Владивосток: Дальнаука. 2009г.–С. 97-102.

4. **Кириченко Н.В.**, Короткова Г.В., Николаев А.И. Растворимость, эмульсионный унос и устойчивость октанола-1 и циклогексанона в водных растворах / III Международный симпозиум по сорбции и экстракции: материалы. Владивосток: ДВГТУ. 2010.–С. 162-164.

5. **Кириченко Н.В.**, Николаев А.И., Майоров В.Г., Ильин Е.Г. Экстракция тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов / IV Всероссийская конференция по химической технологии, сбор.тез. докладов «Химическая технология», Москва. 2012. Том 4.–С.140-141.

6. **Кириченко Н.В.** Влияние серной и фтороводородной кислот на экстракцию Ta, Nb и Sb октанолом / Материалы научной конференции «Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова». Апатиты. 2012.– С.79-82.

7. **Кириченко Н.В.**, Савченко Е.А., Николаев А.И., Яковенчук В.Я. Изучение состава осадков, выделяемых из фторидных растворов титана, тантала и ниобия в присутствии катионов калия, натрия и РЗЭ / Материалы 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья». Апатиты. 2013г. ч.2.–С. 137-139.

8. **Кириченко Н.В.** Изучение состава осадков, выделяемых из фторидных растворов Ti, Ta и Nb и хлоридных растворов РЗЭ, при регулировании содержания HF / Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск: Изд. Дом ТГУ 21-23 ноября 2013г.–С.21-22.

9. **Мудрук Н.В.** Разделение ниобия и сурьмы при экстракции трибутилфосфатом / Материалы VIII межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева. Апатиты. 2014. –С. 59-60.