

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
"National Research Tomsk Polytechnic University" (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-563865, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 1027000890168,
VAT / KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-563865, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор
по научной работе и инновациям

С.А.Байдали

«09» / 09 2017 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
по диссертационной работе
на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.02
«Металлургия черных, цветных и редких металлов»
Мудрук Натальи Владимировны**

Диссертационная работа «Закономерности экстракции тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов» посвящена актуальной теме и касается разработки современной технологии переработки ряда редких элементов новым способом.

Текст диссертации изложен на 135 листах, работа состоит из: введения, 5-ти глав, выводов, списка использованных источников.

Цель работы сформулирована логично и соответствует названию диссертационного исследования. Поставленные задачи позволяют достичь цели работы. Положения выносимые на защиту соответствуют научной новизне работы и носят уникальный характер.

В литературном обзоре дана характеристика тантала и ниобия в точки зрения применения их в промышленности и минерально-сырьевой базы, описаны отечественные месторождения и их настоящее технико-экономическое состояние. Указано, что одной из нерешённых проблем в технологии тантала и ниобия является очистка получаемых по экстракционной технологии оксидов металлов от примесей сурьмы. Подробно рассмотрена работающая в промышленности сернокислотная схема переработки лопаритового концентрата по сернокислотной технологии. Приводиться информация о химии фторидов и фторидных растворов тантала, ниобия и сурьмы. Большого внимания заслуживает раздел об устойчивости фторидных растворов на различных технологических стадиях и в процессе экстракционной очистки. Указывается, что проведение экстракции непосредственно из фторидных растворов неэффективно.

Экстракцию необходимо вести из фторидно-серноокислотных растворов. Сделаны выводы о том, что фторидная схема является селективной для тантала и ниобия. Выявлена необходимость изучения устойчивости фторидных растворов в процессе экстракции.

Во второй главе дано описание методов, методик и объектов исследований. Приведены составы растворов, дано описание лабораторных установок.

В третьей главе приводится описание и результаты исследований фторидных растворов тантала, ниобия и сурьмы. Указывается, что в литературе даны подробные описания разбавленных растворов. В технологии обычно используются концентрированные растворы, склонные к выпадению осадков, что приводит к сбоям в технологических процессах. Большого внимания заслуживают исследования по состоянию тантала, ниобия и сурьмы во фторидных водных растворах. Для получения сведений о состоянии элементов в растворах был использован метод ЯМР. По результатам исследований подтверждено, что экстракция сурьмы и тантала происходит по гидратно-сольватному механизму. Изучалась устойчивость растворов в присутствии катионов кальция, лантана, щелочных металлов и аммония. Доказано, что поиск оптимальных условий разделения тантала, ниобия и сурьмы при экстракции будет зависеть от конкретного состава растворов, поступающих на неё, а также от условий промывки и соотношения объемов фаз.

В четвертой главе изучается процесс отделения тантала от ниобия и сурьмы в процессе экстракции. Исследованы растворимость и устойчивость экстрагентов ОКЛ-1 и ЦГН, проведено их сопоставление с экстрагентом ТБФ. Отдельный раздел посвящён экстракции сурьмы из фторидных растворов. Целью исследований было выявление принципиальной способности ТБФ экстрагировать сурьму из фторидных растворов. Обнаружено, что экстракция сурьмы из фторидных растворов при определенных условиях достигает 93,5 %. Определено влияние фтороводородной и серной кислоты на экстракцию сурьмы. Доказано, что реэкстракцию сурьмы удобнее проводить не водой, а раствором фторида аммония, который смещает равновесие при реэкстракции в сторону образования неэкстрагируемых высокозарядных фтороксидных комплексов. Построена изотерма экстракции сурьмы. Результаты опытов позволили определить состав растворов для дальнейших исследований по отделению тантала и ниобия от сурьмы. Изучались методы регулирования содержания свободной фтороводородной кислоты в растворах и её влияние на процесс экстракции. Исследовались составы твёрдых фаз, выпадающих при корректировке содержания свободной фтороводородной кислоты. Показано, что удобным способом регулирования концентрации свободного фтороводорода является связывание свободного фторид-иона в твёрдые соединения лантана и церия.

Была изучена экстракция тантала, ниобия и сурьмы после корректировки свободной фтороводородной кислоты. Экстракцию проводили ТБФ из растворов после

осаждения фторидов редкоземельных элементов. Определено, что извлечение тантала из растворов значительно превышает извлечение ниобия и сурьмы. Степень извлечения тантала достигает более 95%, ниобия – около 50%, сурьмы – около 25%. Таким образом целесообразнее проводить вначале экстракцию тантала с последующим разделением ниобия и сурьмы.

В пятой главе приводятся результаты исследований по разделению ниобия и сурьмы в процессе экстракции. Показано, что перемешивание среды и время практически не влияют на степень извлечения ниобия и сурьмы, которые очень близки и не позволяют провести разделение этих элементов. Для достижения необходимых условий разделения были проведены специальные исследования, было определено влияние концентрации серной и фтороводородной кислот на извлечение сурьмы.

В результате проведённых исследований была разработана принципиальная технологическая схема по получению высокочистых соединений тантала и ниобия с очисткой от примесей сурьмы с использованием в качестве экстрагента ТБФ. Необходимо отметить, что схема была апробирована на пилотной установке ООО «ИХТЦ «Русские редкие металлы» (г. Санкт-Петербург), в результате было переработано более 400 литров раствора.

Была проведена оптимизация условий разделения ниобия и сурьмы. Показано, что введение всего 10% фторида аммония ведёт к резкому падению селективности ниобия. Показано, что в условиях непрерывного противоточного процесса достаточно пяти ступеней экстракции, что бы снизить примесь сурьмы в ниобии с 1,6% до 0,0001%. По результатам предложена принципиальная схема разделения и очистки тантала и ниобия экстракцией ТБФ.

Общие выводы по работе соответствуют проведённым исследованиям и отражают полученные результаты. Выводы согласуются с пунктами научной новизны, практической ценности, положениям выносимым на защиту и отвечают на поставленные задачи.

Автореферат изложен на 20 листах, оформлен в соответствии с рекомендациями ВАК. Список использованных источников составлен в соответствии с требованиями и представляет полный объем научных данных по теме диссертации. Научная квалификация оппонентов достаточна и соответствует заявленной специальности. Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИХТРЭМС КНЦ РАН под руководством чл.-корреспондента РАН А.И. Николаева. Основные результаты по теме диссертации автором опубликованы в 7-ми статьях в журналах из перечня ВАК. Практическая значимость и новизна подтверждена Патентом РФ.

В работе имеются опечатки и некорректные выражения, ряд рисунков трудночитаемы. Имеются несколько более серьёзных замечаний.

1. Регулирование концентрации свободного фторид-иона методом связывания его в твёрдые соединения лантана и церия кажется достаточно сложным. Выделение товарных форм фторидов РЗМ в данном процессе вряд ли экономически целесообразно.
2. В первом абзаце гл.4.4 диссертации указывается что показатели извлечения ниобия и сурьмы близки. При этом ранее на рис.4.20 приведены степени извлечения ниобия и сурьмы, где показано, что степень извлечения сурьмы в 2 раза меньше чем степень извлечения ниобия при любых условиях.
3. В гл.5.2. утверждается, что для создания необходимой концентрации фторида аммония в раствор проще добавлять в раствор фтороводорода рассчитанное количество аммиака. Данное утверждение спорно в связи с высокой экологической агрессивностью аммиака. В промышленном производстве проще использовать товарный фторид аммония, который является твердым неагрессивным веществом и имеется в продаже.
4. В последней главе указывается, что разработанный новый вариант экстракционной переработки тантал-ниобиевых растворов не позволяет корректно рассчитать их экономическую эффективность. В любом случае необходимо дать сравнительную экономическую характеристику предложенного и существующего способа, поскольку экономика является основным фактором для внедрения любых новых технологий на существующих производствах ниобия и тантала.

Указанные замечания не являются критическими и не снижают общую высокую оценку работы.

Диссертация Мудрук Натальи Владимировны на тему «Закономерности экстракции тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов» полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», паспорту специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов», а соискатель присвоения учёной степени кандидата технических наук.

Профессор кафедры
химической технологии редких элементов
доктор технических наук

А.Н.Дьяченко

Дьяченко Александр Николаевич
Томский политехнический университет
Кафедра химической технологии редких элементов
634050, г.Томск, пр.Ленина, 30
Тел. 8-382-260-60-73