



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,

телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-
7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

22 09 2017 № 2071

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА О ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ
Мудрук Натальи Владимировны
«ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И
СУРЬМЫ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ»

на соискание ученой степени кандидата технических наук по специаль-
ности
05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Актуальность темы

Актуальность рассматриваемой работы обусловлена тем, что на сегодняшний день нет опыта экстракционной переработки нетрадиционного редкометаллического сырья, содержащего сурьму и некоторые другие элементы. Поэтому требуется проведение исследований по корректировке и оптимизации экстракционных схем применительно к технологическим растворам от переработки сырья с низким содержанием тантала и ниобия. Углубленное физико-химическое изучение экстрагируемых комплексов сурьмы, получаемых при извлечении тантала, ниобия из кислых растворов серной и фтороводородной кислот является

очень важной задачей, поскольку проливает свет на возможные технологические решения по получению особо чистых оксидов ниобия и тантала.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач.

Диссертант выносит на защиту ряд новых систематизированных научных положений с разной степенью их обоснованности (экспериментальное исследование физико-химических свойств комплексов ниобия, тантала и сурьмы в водной и органической фазе при экстракции октанола). Методики экспериментов, приборная база и методы интерпретации полученных результатов позволяют утверждать, что результаты, полученные диссертантом достоверны.

Научная новизна

- Определены продукты разрушения экстрагентов, образующиеся при экстракции, оценены изменения экстракционных свойств органических фаз во времени;
- Обоснован способ управления концентрацией фтористоводородной кислоты введением солей некоторых лантаноидов;
- Доказано образование гидратно-сольватных комплексов сурьмы в органической фазе;
- Определены условия глубокой очистки Ta и Nb от сурьмы.

Практическая значимость

Практической значимостью работы явилось выявление условий снижения концентрации HF в растворах для экстракции, повышающие эффективность разделения Ta и Nb и их очистку от примесей, разработана малоотходная схема селективной экстракции Ta и Nb при помощи ТБФ с очисткой примеси Sb, защищенная патентом РФ, проверена схема экстракционного выделения высокочистых оксидов ниобия и тантала из некондиционных технологических растворов с высоким содержанием сурьмы.

Полученные диссертантом результаты соответствуют сформулированной им основной цели работы - исследование закономерностей экстракции тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов.

Оформление диссертации и автореферата.

В диссертации автор достаточно полно отражает вклад других исследователей по теме, соприкасающейся с темой диссертации. Подтверждением этого служит список литературы, включающий в себя 126 наименований источников информации. Язык автореферата и диссертации отражает умение соискателя содержательно оформить выводы и показать результативность проведенного исследования.

Оценка содержания диссертации.

Диссертация общим объемом 135 стр. печатного текста состоит из введения, пяти глав, выводов, перечня цитируемой литературы, включающего 126 источников, 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 окисях тантала и ниобия.

Диссертация и автореферат аккуратно оформлены и иллюстрированы. Диссертация представляет собой логически завершенную работу с ясно сформулированными целями и задачами, описанием способов их реализации и выводами. Качество оформления диссертации хорошее. По материалам диссертации опубликованы 7 научных статей в журналах рекомендованных ВАК, 1 патенте РФ и 20 статей в прочих отечественных журналах, сборниках трудов и материалах совещаний. Это свидетельствует о высоком уровне представленных в диссертации результатов исследований автора. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Во введении излагаются вопросы, связанные с актуальностью темы, цель данной работы, рассматривается научная новизна работы и ее практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

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 процес-

са переработки лопарита и перовскита, в результате чего конечные продукты содержат Sb в качестве примеси на уровне от 20 до 100 частей на миллион.

Это и обусловило выбор цели работы: усовершенствование технологии получения соединений Nb и Ta практически свободных от примеси Sb и расширение областей их использования.

В обзоре литературы проанализированы основные способы экстракционного извлечения ниобия, тантала и сурьмы экстрагентами различных классов. Приведено описание различных способов управления концентрацией фтороводородной кислоты и способов борьбы с образованием микроэмульсий, которые являются одним из главных препятствий при получении особо чистых редких металлов методом жидкостной экстракции.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны использованные в работе экстрагенты и исходные вещества. Представлены методики проведения экспериментов, а именно: методики 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}F и ^{121}Sb . Приборная база и методики находятся на высоком уровне.

Третья глава (исследование фторидных растворов тантала, ниобия и сурьмы) содержит результаты физико-химических исследований процесса комплексообразования металлов с фторид-ионами. На основании изучения форм, в которых сурьма(V) находится во фторидных водных растворах и в органических экстрактах, подтвержден гидратно-сольватный механизм экстракции.

Четвертая глава (результаты исследования отделения тантала от ниобия и сурьмы при экстракции) содержит результаты исследования распределения металлов при различных условиях. Найдены оптимальные условия отделения Ta от Nb и Sb экстракцией *n*-октанолом из растворов, содержащих 50 г/л HF и 100 г/л H₂SO₄, и ТБФ. Применение ТБФ позволяет снизить расход экстрагента. Снижение Vo:Vв на стадии экстракции Ta позволяет значительно уменьшать как потоки технологических растворов, так и соэкстракции Nb и Sb с Ta.

Пятая глава (результаты исследования разделения ниобия и сурьмы в процессе экстракции) содержит результаты испытаний оригинальной экстракционной схемы получения чистых ниобия и тантала в виде пятиоксида. По данной схеме были получены чистые фторидные растворы ниобия и тантала, из которых осаждением аммиачной водой выделяли гидроксиды ниобия и тантала. По содержанию примесных элементов полученные оксиды ниобия и тантала соответствуют требованиям на высокочистые продукты. Таким образом, показана перспективность рекомендуемого передела для эффективной очистки ниобия и тантала от трудноотделимой примеси сурьмы.

Диссертационная работа заканчивается выводами, списком цитируемой литературы и четырьмя приложениями.

Применение результатов, изложенных в диссертации, целесообразно использовать в подготовке студентов и аспирантов по специальности 05.16.02 - «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов» (технические науки)», в научных лабораториях и учреждениях, занимающихся экстракционными методами.

По работе можно высказать ряд замечаний и предложений:

1. Выбранный автором вариант представления изотерм экстракции в процентной шкале представляется неудачным.
2. Использование приема добавления солей лантаноидов для снижения концентрации фтороводородной кислоты представляется сложным с точки зрения последующего использования фторидов лантаноидов в качестве товарных продуктов вследствие соосаждения ниобия и тантала с фторидами.
3. В тексте диссертации имеется несколько досадных опечаток на стр. 13, 34, 47, 51, 52, 61, 94, 120, 127.
4. На стр. 79 приведена ссылка на рисунок 3. 31, которого в диссертации нет.
5. В таблицах 4.3, 4.4, 4.5, 4.7 не приведены доверительные интервалы значений соответствующих параметров.
6. В обзоре литературы на стр. 6 приведена ссылка на работу 9. В цитируемой работе нет ни слова ниобатах или танталатах РЗЭ. В статье 9 идет речь об очистке растворов электролитов от следов органических растворителей.

7. В списке цитированной литературы есть ссылки, оформленные неправильно: в ссылках 37,50,53,54,74,79, 82, 100-105,109 не приведены заголовки статей. Ссылка 72 совершенно небрежно оформлена. Ссылка 82 повторяет ссылку 9.

Сделанные замечания носят рабочий характер и должны рассматриваться скорее как рекомендации автору в его дальнейшей научной работе.

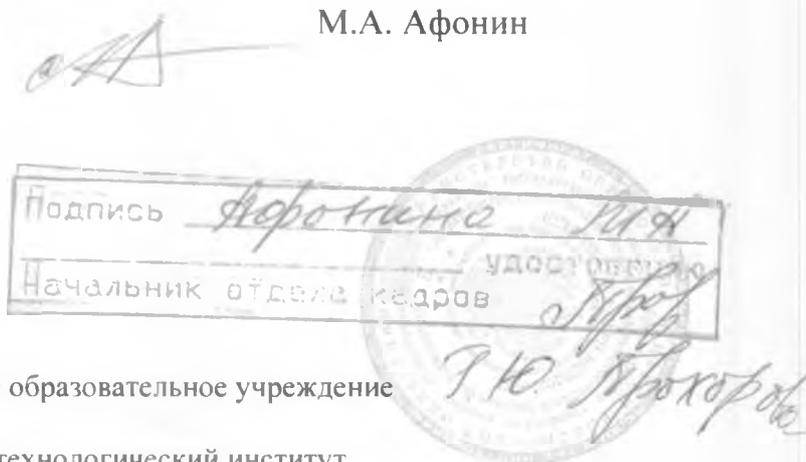
Диссертационная работа **Мудрук Натальи Владимировны** является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей новые решения актуальной задачи разработки получения высокочистых соединений ниобия и тантала.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.16.02 - «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов» (техн. науки) - пункты 1, 2, 5 и 9 и критериям, установленным п. 9. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Мудрук Н. В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент,

Доцент кафедры редких элементов и наноматериалов на их основе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), к. х. н., ст. н. с.

М.А. Афонин



Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

Телефон: (812) 494-92-56

e-mail: afonin18111956@yandex.ru