

**ОТЗЫВ**  
**ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА НА ДИССЕРТАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**МУДРУК Н.В. НА ТЕМУ: «ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ**  
**ТАНТАЛА, НИОБИЯ И СУРЬМЫ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ»,**  
**ПРЕДСТАВЛЕННУЮ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**  
**КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ**  
**05.16.02 – МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ**  
**МЕТАЛЛОВ.**

**Актуальность темы выполненной работы.** Обеспечение отечественной промышленности высокочистыми соединениями тантала и ниобия представляет собой важнейшую задачу, связанную с высокими потребностями в этих металлах, частично покрывающихся за счет импорта. Развитие производства тантала и ниобия является важнейшим этапом восстановления редкометальной промышленности в нашей стране.

В этом отношении диссертационная работа Мудрук Н.В., посвященная разработке физико-химических основ нового варианта экстракционной переработки различных видов минерального и техногенного сырья, содержащего ниобий, тантал и сурьму, с получением высокочистых соединений ниобия и тантала, в том числе глубокой очистки этих соединений от примесей сурьмы, а также обоснование малоотходной технологической схемы их получения, является несомненно актуальной и практически важной.

Представленная на рассмотрение диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, перечня цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 135 листах машинописного текста, содержит 22 таблицы и 72 рисунка. Список литературы включает 126 наименований. В приложении представлены Акт о промышленных испытаниях, копия титульного листа патента РФ на изобретение № 2599463, а также таблица ТУ и ГОСТов на танталовую и ниобиевую продукцию.

Во введении проведена оценка актуальности работы, сформулированы ее цели, научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые автором на защиту. Описан личный вклад автора,

перечислены публикации и доклады автора на конференциях, так называемая апробация работы. Этот раздел не вызывает сомнений.

В первой главе (с. 11-45), представляющей собой литературный обзор, рассмотрены вопросы выделения тантала и ниобия из фторидных и фторидно-сернокислых растворов. Приведено описание отечественного минерального сырья, подлежащего промышленной переработке с извлечением из него тантала, ниобия и некоторых других сопутствующих редких металлов. Рассмотрены основные технологических схемы переработки тантал(ниобий)содержащего сырья, в том числе такого как Ловозерский лопарит, различные виды колумбитовых концентратов. Особое внимание уделено переработке этого сырья во фторидных и фторидно-сернокислых средах, как базовой технологии, разработанной в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Проведен подробный анализ экстракционных стадий выделения и очистки тантала и ниобия от примесей из технологических растворов, а также обсуждены новые проблемы, возникающие с необходимостью очистки тантала и ниобия от сопутствующей в некоторых видах сырья сурьмы.

На основании проведенного анализа литературных данных сформулированы основные цели работы, определены задачи, решение которых позволит достичь поставленные цели.

Во второй главе (с. 46-51), описаны методы, методики и объекты исследований по химии водных фторидных и фторидно-сернокислых растворов, а также экстракционной химии тантала, ниобия и сурьмы с нейтральными кислород- и фосфорсодержащими органическими экстрагентами. Представлено реagentное и аналитическое обеспечение проведенной работы, методология физико-химических исследований, рассмотренных в работе экстракционных систем.

**Научная новизна исследований и полученных результатов.** Основные научные результаты изложены и обсуждены в третьей (с. 52-77), и четвертой (с. 78-105) главах. В третьей главе представлены результаты по физико-химии

растворения оксидов и свежесажженных гидроксидов тантала и ниобия во фторидных растворах. Установлены различия в скоростях растворения прокаленных при различных температурах (100-1000°C) оксидов Ta и Nb в растворах HF, дана интерпретация полученных результатов с позиций их кристаллического состояния. Установлены составы вторичных осадков, образующихся в процессе растворения. Показаны различия в растворимости прокаленных оксидов и свежесажженных гидроксидов Ta и Nb и влияние на их растворимость соосажденных примесей солей аммония.

Центральным разделом третьей главы являются исследования по химии водных фторидных растворов Ta и Sb и их экстрактов с октанолом-1 (ОКЛ-1) и три-н-бутилфосфатом (ТБФ) ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{121}\text{Sb}$ . Получены новые фундаментальные данные по состоянию Ta и Sb во фторидных растворах и о процессах, протекающих при изменении условий образования растворов. Особое значение имеют данные по состоянию Sb в изученных растворах, которые получены практически впервые. Результаты ЯМР-спектроскопии органических экстрактов позволили определить химию экстракционных равновесий в изученных системах и сделать однозначные выводы о механизме экстракции фторидных соединений и тантала и сурьмы. В качестве дополнительных полученных результатов этого раздела можно считать идентификацию продуктов взаимодействия экстрагентов с фтористоводородной кислотой, позволяющие оценить деградацию экстрагента во фторидных растворах.

Также получены новые данные об устойчивости фторидных растворов Ta, Nb и Ti в присутствии катионов Ca, La, щелочных металлов и аммония, имеющие большое значение для получения технологических растворов из минерального сырья. Выделены осадки, образующиеся при добавлении сопутствующих катионов, методом РФА охарактеризованы их составы, а SEM-изображениями – морфология и кристаллическое состояние. Проведено дополнительное ИК-спектроскопическое исследование выделенных фаз, подтвердившее результаты РФА.

В четвертой главе получены новые данные по распределению экстрагентов – ОКЛ-1, циклогексанона (ЦГН) и ТБФ во фторидные и сернокислые растворы, которые позволяют провести оценку потерь экстрагентов в изучаемых экстракционных системах. Показано, что основные потери ОКЛ-1 в сернокислых и фторидных растворах обусловлены микроэмульгированием, что позволяет использовать для снижения потерь разработанные ранее методы расщепления таких эмульсий. В случае с ЦГН однозначно установлена химическая деградация экстрагента в сернокислых и фторидных растворах. Методом хромато-масс-спектрометрии удалось установить практически весь набор продуктов разложения, что ранее не делалось ни в одной из известных рецензенту работ. Очевидно, что исследования в этом направлении очень важны для определения экономической составляющей экстракционного передела и должны быть распространены на более широкий круг систем.

В этой же главе более подробно изучена экстракция сурьмы из фторидно-сернокислых растворов. Следуя выводам из литературного обзора, можно констатировать начало систематических исследований по экстракции соединений этого элемента из фторидных сред, т.к. ранее таких работ практически не проводилось. Полученные автором экспериментальные результаты по экстракции Sb опровергают литературные данные о ее плохой экстрагируемости из таких сред и позволяют использовать условия «хорошей» экстракции сурьмы для эффективного разделения ниобия и сурьмы из рафинатов экстракции тантала.

Для корректировки состава фторидных растворов автором разработан оригинальный метод снижения содержания концентрации свободного фтора осаждением солями лантана. Образующийся осадок  $\text{LaF}_3$  предложено отделять от раствора фильтрацией и использовать в качестве товарного продукта. Наряду с солями лантана изучены соли церия, самария, иттрия. Определены составы образующихся нерастворимых осадков с этими элементами. Разнообразие образующихся соединений еще раз подтверждает необходимость

в более глубоком изучении химии редких элементов, что позволяет разрабатывать новые приемы для их эффективного извлечения из растворов переработки минерального сырья.

Заключительные исследования 4-й главы посвящены оптимизации экстракционного извлечения тантала из смешанных фторидно-серноокислых растворов, содержащих Ta, Nb и Sb, с его отделением от всех сопутствующих примесей. Установлены условия, при которых тантал селективно извлекается в органическую фазу, что позволяет его на сравнительно небольшом числе экстракционных ступеней полностью отделять от ниобия и сурьмы. Таким образом решается основная задача разделения тантала и ниобия и очистки тантала от трудно отделимой примеси сурьмы.

Дальнейшее разделение по линии Sb – Nb с получением товарного оксида ниобия, содержащего менее 3 ppm Sb, описано в главе 5 (с. 106-121). Подробное изучение экстракции сурьмы из фторидно-серноокислых растворов показало, что ее экстракционное выделение предпочтительно проводить перед выделением ниобия, что является несколько неожиданным результатом. Однако именно такой вариант экстракционного разделения этой пары элементов позволил решить практическую задачу очистки тантала и ниобия от примесей сурьмы, сформулированную в целях диссертации. Полученные автором в этом разделе обширные результаты по экстракции сурьмы и ниобия из смешанных растворов различного состава позволили определить оптимальные условия для их разделения с предварительной экстракцией сурьмы и ввести в технологическую схему переработки растворов ещё один экстракционный передел, позволяющий выделять сурьму из растворов. Очевидно, что такая схема позволяет не только очищать тантал и ниобий от примесей этого элемента, но и при достаточно высоком содержании сурьмы в исходном сырье организовать получение чистого оксида сурьмы(V). Полученные данные по экстракции сурьмы не только характеризуют новизну рецензируемой работы, но и представляют большой практический выход этих исследований.

**Достоверность основных результатов и выводов** подтверждается согласованностью результатов различных физико-химических и химических методов исследования экстракционных систем с нейтральными экстрагентами, Ta, Nb и Sb (ЯМР- и ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, хромато-масс-спектрометрия, электронная микроскопия (SEM), традиционный химический анализ). На основе полученных результатов произведены расчеты экстракционных противоточных каскадов с промывкой для получения высокочистых оксидов Ta и Nb (число ступеней экстракционной и промывной частей каскада, соотношение О:В, степень достигаемой очистки). Проведены опытные испытания, в том числе на полупромышленной установке (40-ступенчатый противоточный экстракционный каскад смесителей отстойников ящичного типа, производительностью 3 л/час по сумме фаз), подтвердившие на практике все достигнутые расчетные показатели.

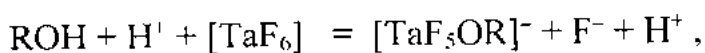
**Практическая значимость работы** наиболее полно следует из пятой главы (с. 106-121), в которой представлены основные результаты по разработке новой малоотходной технологической схемы переработки технологических растворов тантала и ниобия с повышенным содержанием сурьмы, позволяющей получать высокочистые соединения Ta и Nb, а также результаты лабораторных и полупромышленных испытаний разработанной технологии, наработки опытных партий высокочистых оксидов тантала и ниобия, подтвержденные протоколами аналитических испытаний достигнутой чистоты по всем примесям, и особенно по примесям сурьмы. Испытания, проведенные на установке ООО «Русредмет технологии и оборудование», полностью подтвердили эффективность разработанной экстракционной технологии для получения высокочистых оксидов тантала и ниобия из нетрадиционного минерального сырья с повышенным содержанием сурьмы. Высоким практическим достижением рецензируемой работы следует считать решение сложной технологической задачи – очистки тантала и ниобия от сурьмы из фторидных и фторидно-сернокислых растворов.

По диссертационной работе можно сделать ряд замечаний.

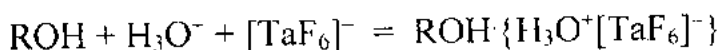
1. В работе представлена как основная проблема глубокая очистка Ta и Nb от примесей сурьмы. В то же время, применительно к переработке какого конкретного минерального сырья, содержащего в повышенных концентрациях сурьму, будет проводиться очистка от этого компонента четко не обозначено. В литературном обзоре имеется упоминание о таких минералах как стибьотанталит, стибьоколумбит, которые встречаются в минеральном сырье в виде прожилков и агрегатов. Однако, как замечает автор на стр. 13, объектами промышленной переработки они не являются. А из того же литературного обзора следует, что разработанная на настоящий момент экстракционная технология с использованием октанола -1 или ТБФ в качестве экстрагентов, позволяет получать оксиды тантала и ниобия с содержанием сурьмы менее 1 ppm, табл.1.5, стр.38, что вполне удовлетворяет потребителя. Возможно, что речь идет о растворах переработки какого-либо техногенного сырья или отходов, однако в работе этот вопрос умалчивается.
2. Из приведенного выше замечания следует и еще один вопрос: какое содержание сурьмы лимитируется в продуктах переработки лопарита, колумбита или других промышленных концентратов тантала и ниобия для их использования в конечных изделиях микроэлектроники и др.? Во всех приведенных в диссертации ТУ и ГОСТах, например, приложение 4, содержание сурьмы нигде не приведено.
3. В литературном обзоре раздел «1.2.1. Растворимость элементов во фторидных растворах» по существу рассматривает химию гидролитических превращений фторидных соединений Ta и Nb, а не растворимость их соединений, а раздел «1.2.2. Устойчивость фторидных растворов на различных стадиях технологии» полностью посвящен отмывке экстрактов от соэкстрагированных примесей, а не устойчивости растворов.
4. В литературном обзоре и далее в работе указывается на отсутствие данных по состоянию Sb(V) во фторидных и фторидно-сернокислых растворах и ее экстракции ТБФ или другими экстрагентами. Но на стр. 41 приведены ссылки [52, 55, 100-105] в которых эти вопросы рассмотрены. Хотелось бы

увидеть более четкое описание достигнутых результатов в этих вопросах до постановки работы автора, чтобы более четко выявить достигнутые автором результаты.

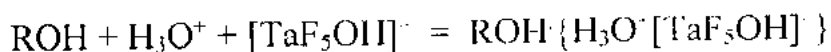
5. В 3-й главе представлены фундаментальные результаты по состоянию Ta, Nb и Sb в водных фторидных растворах и органических экстрактах с ОКЛ-1 и ТБФ. Основными формами Ta и Sb в водных растворах с высоким содержанием фтора признаны комплексные анионы  $[\text{TaF}_6]^-$  и  $[\text{SbF}_6]^-$ . Главная тенденция к изменению этих форм – процессы гидролиза с замещением  $\text{F}^-$  на  $\text{OH}^-$  (образование  $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$ ,  $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$ , то же для Sb) и последующая гидролитическая полимеризация с образованием таких полиядерных форм, как  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ . Такая схема по отношению к водным растворам, по-видимому, справедлива. Для органических экстрактов с ОКЛ-1 автор по данным ЯМР-спектроскопии декларирует образование следующих форм:  $[\text{TaF}_5\text{OR}]^-$  и  $[\text{SbF}_5\text{OR}]^-$ , где:  $\text{RO}^-$  надо понимать, как остаток спирта. Однако, образование таких форм с экстрагентом предполагает экстракцию по механизму ионного обмена, в варианте лигандного обмена:



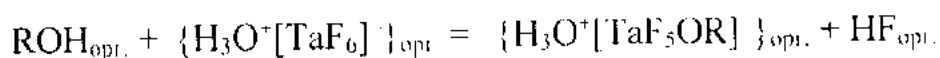
в то время как трактовка механизма экстракции металлокислот Ta, Nb или Sb, дается автором однозначно как гидратно-сольватный механизм, который может быть представлен следующей схемой:



или для гидролизованного аниона  $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$ :



Если же трактовать сигнал при 17 и 22 м.д., рис.3.7, как относящийся к аниону  $[\text{TaF}_5\text{OR}]^-$ , то необходимо признать протекание реакции сольволиза в органической фазе по следующей схеме:



Если такой процесс не имеет место быть, то нужно признать, что сдвиги при 17 и 22 м.д., рис.3.7, должны быть отнесены к комплексу состава  $\text{ROH} \{ \text{H}_3\text{O}^+ [\text{TaF}_5\text{OH}]^- \}$ . Аналогичные рассуждения применимы и к



экстрагируемым формам сурьмы. Хотелось бы уточнить, какие соединения Ta и Sb с ОКЛ-1 по данным ЯМР спектроскопии образуются в органической фазе и каков в этой связи механизм экстракции по мнению автора?

6. При определении технологических потерь автор проводит исследования по распределению ОКЛ-1 в растворы  $H_2SO_4$  и HF, но не учитывает тот факт, что ОКЛ-1 образует с кислотами прочные сольваты, которые и распределяются в водную фазу. Уменьшение растворимости ОКЛ-1 в присутствии кислоты по сравнению с водой автор объясняет высаливающим эффектом. Но высаливающий эффект увеличивается с ростом концентрации высаливателя, а в случае с  $H_2SO_4$  наблюдается обратный эффект, что прямо указывает об образовании сольватов. При экстракции металлов в органической фазе будут образовываться соответствующие сольваты с металлокомплексными кислотами, распределение которых в водные равновесные растворы и будет определять эти потери. По мнению рецензента, для уточнения потерь экстрагента в таких системах необходимо будет изучить также распределение насыщенных экстрактов Ta, Nb или Sb с соответствующим экстрагентом, ОКЛ-1 или ТБФ.
7. Для представленных на рис. 3.23 ИК-спектров не дано отнесение полос к виду колебаний и связей, дифрактограммы РФА известных соединений не соотнесены с карточками в базе данных ICDD.
8. Для корректировки концентрации фторида в растворах, направляемых на экстракцию, предложено осаждать избыток фтора солями лантаноидов, и, в частности солями лантана, с последующим использованием  $LaF_3$  в качестве товарного продукта. Однако данные табл. 4.6, стр.97, показывают, что соосаждение тантала с  $LaF_3$  достигает от 5 до 16,7 %, а ниобия от 3,3 до 33,3 %. С одной стороны, такие потери достаточно высоки и не могут быть допущены, а с другой стороны, где может найти применение  $LaF_3$  с таким высоким содержанием примесей фторидов Ta и Nb?
9. В 4-й и 5-й главах диссертации подробно рассмотрена разделительная экстракция Ta, Nb и Sb из фторидно-сернокислых растворов. Результаты

представлены на рисунках от 4.21 до 5.7. В подписях к рисункам указаны концентрации кислот и другие параметры экстракции, но не указаны исходные концентрации Ta, Nb, Sb. Также они не приведены в тексте, описывающем эти рисунки. Провести какую-либо оценку такой разделительной экстракции очень трудно. Тем более прогнозировать разделение, например, Nb и Sb при изменении их исходных концентраций и соотношения между ними.

10. В целях работы, сформулированных на стр. 7, указаны «...разработка и обоснование малоотходной технологической схемы...». Однако даже в 5-й главе, посвященной описанию и обоснованию этой самой схемы, об «отходности» практически ничего не сказано. Дана отсылка на ранее разработанную схему, в которой нет стадии выделения сурьмы. Но в новой схеме такая стадия имеется. Что эта стадия вносит в плане образования отходов, увеличивает или снижает «отходность» всего процесса? Какого качества и в каком виде выделяется сурьма? Какова ее дальнейшая судьба? На все эти вопросы хотелось бы получить ответы.

11. В работе встречаются новые непонятные термины, например, «растворимость элементов», стр.21, «фильтрация в сочетании с сорбцией ... на одном материале», «физические загрязнения», «примеси за счет химических потерь», стр.32, «примеси внедрения или замещения», стр.35, «модельный масштаб», стр.44, «белые полифазные порошки», «незакономерно ориентированные тонкие пластинки», стр.89. Встречаются неудачные выражения и опечатки.

Большая часть основных замечаний носит дискуссионный характер и не снижают ценность представленной диссертации, которая является завершенной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям ВАК, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук.

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа Мудрук Н.В. содержит научно обоснованные и экспериментально подтвержденные фундаментальные

результаты по химии водных фторидных и фторидно-серноокислых растворов Ta, Nb, Sb, а также химии экстракции фторидных соединений этих элементов нейтральными кислород- и фосфорсодержащими экстрагентами, в частности ОКЛ-1 и ТБФ, позволившие разработать и обосновать новую малоотходную технологическую схему экстракционной очистки тантала и ниобия от примесей сурьмы и других примесей, сопутствующих при переработке минерального сырья, с получением высокочистых оксидов тантала и ниобия. Результаты фундаментальных исследований по химии и физико-химии фторидных экстракционных систем с танталом, ниобием и сурьмой подтверждены опытными испытаниями разработанной технологии на полупромышленной установке ООО «Русредмет технологии и оборудование» с наработкой опытных партий высокочистых оксидов тантала и ниобия. На основе полученных в работе фундаментальных результатов по химии фторидных соединений Ta, Nb и Sb решена важная практическая задача – очистка тантала и ниобия от трудноотделимых примесей сурьмы, позволяющая вовлекать в переработку нетрадиционное тантал(ниобий)содержащее минеральное сырье с высоким содержанием сурьмы.

**Апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, и в 1 патенте РФ. Материалы работы доложены и обсуждены в 22 докладах, представленных на Международных и Российских конференциях.

**Автореферат.** Содержание диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.

**Заключение.** Работа соответствует п.9 Положения о порядке присвоения ученых степеней (утверждено постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук и паспорту специальности 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов в части «гидрометаллургические процессы и агрегаты» и «производство особо чистых металлов и сплавов».

На основании вышеизложенного считаю, что автор обсуждаемой диссертационной работы, **МУДРУК НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА**, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент,  
заведующий кафедрой редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,  
доктор химических наук, профессор



С.И. Степанов

ФИО: Степанов Сергей Илларионович;

Почтовый адрес: 125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9;

Телефон: 8 (495) 496 – 76 – 09; E-mail: [chao\\_step@mail.ru](mailto:chao_step@mail.ru)

Подпись С.И. Степанова заверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.К. Калинина