

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Мудрук Натальи Владимировны
«Закономерности экстракции тантала, ниобия и сурьмы из фторидных
растворов», представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов**

Метод жидкостной экстракции в гидрометаллургии редких металлов имеет ряд преимуществ, среди которых высокая селективность при разделении металлов из сложных смесей, а также возможность аппаратурного обеспечения непрерывного многоступенчатого противоточного процесса. Судя по материалу, изложенному в автореферате диссертации, в пределах поставленных задач соискателем Н.В. Мудрук выполнено завершённое исследование в области технической химии, связанное с экстракционным извлечением тантала(V) и ниобия(V) при гидрометаллургической переработке сложного бедного и богатого сырья, а также их отделением от сурьмы(V). В качестве экстрагентов ионов металлов были изучены традиционно применяемые октанол и трибутилфосфат. Работа Н.В. Мудрук имеет большое практическое значение, так как ее результаты могут позволить решить сложную проблему разделения металлов с близкими химическими свойствами, а также совершенствовать и развивать технологию получения высокочистых металлов в процессе гидрометаллургического передела. Для этого подобраны условия глубокого разделения Ta(V) и Nb(V) и их очистки от примесей путём регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в растворах для экстракции; впервые разработана малоотходная схема селективной экстракции Ta(V) и Nb(V) с отделением от примеси Sb(V); проведены модельные испытания по экстракционному выделению высокочистых металлов из некондиционных технологических растворов с высоким содержанием Sb(V) и др.

Достоверность результатов работы основывается на экспериментальных данных, полученных автором с применением современных физико-химических методов исследования. Материалы диссертации опубликованы в научных журналах и доложены на Международных, Всероссийских и межрегиональных конференциях и симпозиумах.

После чтения автореферата имеются следующие замечания и вопросы.

1. Название диссертации не отражает полностью содержание работы.
2. В названии диссертации и во всем тексте следовало бы указывать степень окисления металлов в составе ионов, так как автор работал с растворами, а не с металлами.
3. Несмотря на то, что диссертация посвящена жидкостной экстракции, в гл. 2 (с. 8-9) **абсолютно** отсутствуют сведения о технике проведения экспериментов по экстракции (!!!). Поэтому судить о корректности всех

опытов по экстракции невозможно. Также нет необходимых данных о чистоте используемых экстрагентов и оксидов металлов. ТБФ, вероятно, применяли в чистом виде, иначе был бы указан разбавитель. «Исследование растворимости и устойчивости экстрагентов проводили с использованием хромато-масс-спектрометра...» (с. 9). Разве свойства ТБФ и октанола неизвестны?

4. В гл.3 (с. 10) соискателем утверждается, что состав и строение фторидных комплексов сурьмы(V) и тантала(V) в водных фазах и экстрактах она изучала методом ЯМР, но прямые доказательства и подтверждения исследований отсутствуют. Однако верится с трудом, что, имея в распоряжении такую солидную инструментальную поддержку (гл. 2), автор ограничился только одним методом, наблюдая за изменением положения сигналов ядер ^{19}F в спектрах ЯМР, установила и состав, и строение комплексов, и механизм экстракции. В приведённых структурных формулах автор изобразила строение внутренней координационной сферы фторокомплексов сурьмы(V) с ТБФ и октанолом, но не подтвердила образование координационной связи $\text{Sb}-\text{O}$, хотя это можно было бы легко установить сравнением ИК спектров реагентов и экстрактов. Определить конфигурацию фторокомплексов помогли бы также электронные спектры поглощения. Не говоря уже о том, что извлекаемые соединения обычно выделяются, а затем характеризуются элементным анализом, ИК, ЯМР, электронными спектрами, электропроводностью и т.д. Однако свойства комплексов, к сожалению, не описаны. К тому же, если содержание ионов $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ и $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$ (с. 5) во фторидных растворах и экстрактах менее 5% и только они, по утверждению автора, экстрагируются по гидратно-сольватному механизму, а более 95% сурьмы(V) извлекается в форме гексафтор-иона, то какой на самом деле механизм экстракции? На с. 10 автореферата соискатель указывает, что «При снижении температуры до 20°C можно наблюдать сигналы геометрических цис- и транс-изомеров $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$ ». В спектрах ЯМР, увы, «можно наблюдать» только сигналы ядер атомов, обладающих магнитными свойствами. Поэтому утверждение автора, что «впервые на основании изучения форм, в которых $\text{Sb}(\text{V})$ находится во фторидных водных растворах и экстрактах, подтверждён гидратно-сольватный механизм экстракции $\text{Sb}(\text{V})$ », является сомнительным.
5. Из литературных данных следует, что октанол, ТБФ, метилизобутилкетон являются традиционными экстрагентами тантала(V) и ниобия(V), и результаты достижений в этой области обобщены, например, в монографии [Agulyansky A. Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Amsterdam, Boston,...: Elsevier, 2004. 389 p.], с приведением на стр. 284 сведений по экстракции 2-октанолом. Из первого вывода автора

- (с.18), утверждающего, что «изучены основные закономерности экстракции металлов ОКЛ-1 и ТВФ», следует четко обозначить, в чем заключается личный вклад автора в решение данной проблемы.
6. Следует отметить, что фразы типа «...опыты по связыванию свободного фтора из растворов...» (с.12); «...снижает экстракцию всех элементов вследствие конкуренции экстрагирующихся компонентов за место в органической фазе...», «содержание Ta_2O_5 в органической фазе -135 г/л» (с.13), «...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_3 и 2) 25-30 г/л Ta_2O_5 , 50-60 г/л Nb_2O_5 , 1-5 г/л Sb_2O_3 » (с.14), «...результаты свидетельствуют о высокой эффективности обнаруженного нами присма...» (с.16) являются весьма неудачными.
7. На с.16 автореферата утверждается, что « Ta , Nb и Sb экстрагируются из фторидных растворов преимущественно в виде кислот $HMeF_6$ ». Хотелось бы знать, а причём тут экстрагенты?

Приведенные замечания в целом не снижают общей положительной оценки научных результатов автора.

На основании материала, представленного в автореферате, считаем, что диссертационная работа соответствует п. 9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Наталья Владимировна Мудрук, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией
координационной химии
ФГБУН Уфимского института химии РАН

Муринов Юрий Ильич

Кандидат химических наук, доцент,
старший научный сотрудник
лаборатории координационной химии
ФГБУН Уфимского
института химии РАН

Хисамутдинов Равиль Ахметзянович

Подписи Ю.И. Муринова и Р.А. Хисамутдинова заверяю.

Ученый секретарь
ФГБУН Уфимского института химии РАН,
доктор химических наук



Валсев Ф.А.