

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук доктор химических наук

В.К. Иванов

«22» января 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук на диссертационную работу **Ершовой Яны Юрьевны «Физико-химические основы экстракции галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими экстрагентами фенольного типа»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Полупроводниковые соединения галлия играют важную роль в производстве телекоммуникационного оборудования, сотовой телефонии, высокочастотной энергетике, а также других областях, постепенно вытесняя кремниевые аналоги. Данные соединения позволяют расширить спектр действия светодиодов и лазерных диодов до ультрафиолета, что создает множество новых возможностей их использования в осветительной технике. В настоящее время возрос интерес к разработке новых технологий получения нитрида галлия. Ярким примером служит государственная программа США, посвященная разработке технологии получения нитрида галлия, который значительно эффективнее кремниевых материалов и применяется в высокочастотных и сверхмощных транзисторах. Расширение производства галлиевых полупроводниковых материалов требует усовершенствования существующих технологий его получения, а также создание новых методов.

В России галлий традиционно получается попутно при переработке алюминиевого сырья - нефелинов. Данный метод является энергозатратным, и вследствие высокой стоимости энергии, экономически неэффективным. Таким образом, вопрос переработки данного вида сырья с целью получения металлического галлия является актуальной задачей. Технология переработки нефелинов подразумевает спекание с известняком/содой с последующим выщелачиванием и осаждением глинозема. Образующиеся оборотные маточные растворы после выделения из них соды и поташа служат источником галлия. Содержание основной макропримеси алюминия превышает содержание галлия в этих растворах в среднем в 50 раз. Жидкостная экстракция является перспективным методом выделения, концентрирования и очистки галлия из поташных маточных растворов нефелинового производства. Проведенные автором исследования были направлены на

разработку экстракционного метода извлечения галлия и отделения его от алюминия. **Актуальность** темы диссертационной работы Я.Ю. Ершовой обусловлена необходимостью совершенствования существующей технологии выделения галлия из продуктов алюминиевого производства.

Состав и содержание диссертации. Диссертационная работа Я.Ю. Ершовой состоит из введения, 3 глав (литературного обзора, методической части, главы, где приведены результаты эксперимента и их обсуждение), выводов, списка условных обозначений и сокращений, списка использованной литературы (107 наименований). Объем диссертации составляет 132 страницы, содержит 56 рисунков, 5 схем, 43 таблицы.

Во *введении* (с. 4-7) определена актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, научная новизна работы, отражены практическая и теоретическая значимость результатов, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора.

В *первой главе* «Литературный обзор» (с. 8-38) представлен анализ литературных данных по теме диссертационной работы. Подробно рассмотрено мировое потребление и производство галлия, проведен обзор сырьевых источников галлия в мире и в России, в частности. Подробно рассмотрена технология переработки алюминиевого сырья: бокситов и нефелинов, с попутным получением металлического галлия. Автором проведен сравнительный анализ существующих экстрагентов для выделения галлия как из кислых, так и из щелочных растворов.

Во *второй главе* «Методическая часть» (с. 39-53) приведено описание использованных реагентов, описаны методики проведения экспериментов, подробно описаны методы исследования и расчета экспериментальных результатов.

В *третьей главе* «Результаты эксперимента и их обсуждение» (с. 54-119) представлены экспериментальные результаты изучения закономерностей экстракции галлия и алюминия из индивидуальных растворов и из растворов смеси этих металлов. В диссертационной работе в качестве экстрагентов были использованы азотсодержащие хелатообразующие соединения фенольного типа N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0) и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β -гидроксиэтилметиаламин (НБЭА-2). Автором рассмотрено влияние различных факторов на межфазное распределение галлия и алюминия, например, время установления равновесия, зависимость коэффициентов распределения металлов от концентрации гидроксида натрия и карбоната калия, зависимость извлечения от природы разбавителя и концентрации экстрагента.

Проведены исследования по установлению состава образующихся экстрагируемых соединений при экстракции галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов. С помощью методов сдвига равновесия, изомолярных серий, насыщения органической фазы установлено соотношение металла к реагенту в экстрагируемых комплексах, близкое к 1:1, как для галлия, так и для алюминия. Методом ИК-спектроскопии было подтверждено образование связей между кислородом фенольной группы экстрагента и атомом металла, а также обнаружено наличие связей галлия (алюминия) с азотом. Автором также получены спектры протонного ядерно-магнитного резонанса, подтверждающие составы экстрагируемых комплексов. На основе полученных результатов исследования автором предположено уравнение катионообменной экстракции металлов с образованием в органической фазе электронеutralных хелатных комплексов галлия и алюминия.

С помощью программы компьютерного моделирования HyperChem диссертантом проведен теоретический расчет комплекса галлия с N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламинном и приведено его строение.

В работе проведено сравнение экстракционной способности экстрагентов НБЭА-0 и НБЭА-2 и установлено, что более эффективным экстрагентом для выделения галлия из щелочно-карбонатных растворов, близких по составу к реальным поташным маточным растворам, является НБЭА-0. Исследована реэкстракция галлия из органических фаз растворами гидроксида натрия, использование которых перспективно для технологии щелочной переработки нефелинового сырья.

Автором проведено исследование экстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии значительных количеств алюминия. Установлены оптимальная концентрация экстрагента НБЭА-0 (0.3 моль/л), время установления равновесия в экстракционной системе, изучено влияние концентрации гидроксида натрия в исходном растворе на извлечение галлия из растворов смеси металлов. Для концентрирования галлия и отделения его от алюминия на стадии экстракции применен режим перекрестного тока. Для реэкстракции галлия из органической фазы предложено использование растворов гидроксида натрия. С целью максимального извлечения галлия из органической фазы была предложена реэкстракция в режиме противотока, в результате которой молярное соотношение галлий : алюминий составило 1:5, что свидетельствовало о существенном концентрировании галлия и отделении его от алюминия. Из полученного реэкстракта проводилась цементация галлия на галламе алюминия с получением металлического галлия. Автором предложена регенерация экстрагента раствором бикарбоната натрия.

Полученные экспериментальные данные позволили автору разработать принципиальную технологическую схему экстракционного извлечения галлия из поташных маточных растворов нефелинового производства.

В *выводах* диссертационной работы (с. 122) сформулированы основные результаты исследований.

В качестве **научной новизны** полученных результатов можно отметить, что азотсодержащие реагенты НБЭА-0 и НБЭА-2 были впервые использованы для извлечения галлия и отделения его от алюминия из щелочно-карбонатных растворов нефелинового производства. Были выявлены основные закономерности экстракции, определены оптимальные условия процесса, предложены уравнения экстракции, изучена реэкстракция металлов щелочными растворами.

Практическая значимость работы заключается в применении предложенных диссертантом экстрагентов для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов нефелинового производства и отделения его от алюминия. Эффективное выделение галлия и его концентрирование обуславливается проведением экстракции в режиме перекрестного тока, а последующей реэкстракции – в режиме противотока. В результате процесса цементации получен черновой галлий, выход металла при этом составил около 92.6%. Автором предложена принципиальная технологическая схема экстракционного выделения галлия из растворов нефелинового производства.

Диссертационная работа Я.Ю. Ершовой логично построена, содержит большой объем экспериментальных данных. Проведенное исследование является решением важной проблемы - необходимости интенсификации существующей в России технологии попутного

выделения галлия при переработке алюминиевого сырья. Достоверность полученных в работе данных не вызывает сомнений.

Полученные результаты Я.Ю. Ершовой имеют практическую значимость в области химии и технологии получения металлического галлия, и могут быть использованы на глиноземных предприятиях (например, ЗАО «Пикалевский глиноземный завод»), в научно-исследовательских центрах, занимающихся изучением выделения и концентрирования редких и рассеянных элементов (Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» и др.), а также в спецкурсах лекций по извлечению и разделению редких металлов.

Автореферат отражает основные положения диссертации.

Результаты исследований и основные положения диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах, в том числе в 2 статьях в журналах перечня ВАК. Сделаны доклады на международных и всероссийских конференциях, подана заявка на патент.

По диссертационной работе Я.Ю. Ершовой имеются следующие замечания и пожелания:

1. В работе не приведено описание экспериментов по противоточной реэкстракции металлов (раздел 3.2.7). Не ясно как они проводились – в делительных воронках или на непрерывно действующей установке.
2. Непонятным является различие в степени извлечения галлия в экспериментах по определению влияния концентраций NaOH и K₂CO₃ в системе с экстрагентом НБЭА-0 (табл. 15, 19). При близких значениях концентраций всех компонентов в системе извлечение галлия в первом случае составило ~ 6-33% (табл. 15), а во втором случае ~ 68 % (табл. 19).
3. На стр. 22 в диссертации отсутствует начало предложения (предпоследний параграф), а уравнения для многоядерного гидролиза представлены с участием моноядерных соединений.
4. В диссертации и автореферате встречаются опечатки и неточности. Например, на рис. 49, 50, 53 не указаны кривые для галлия и алюминия; на стр. 33 уравнение реэкстракции галлия раствором NaOH записано для гидроксида калия; в автореферате на рис. 6 в подписи представлены зависимости по коэффициентам распределения металлов (D), а на рисунке указаны степени их извлечения (E,%) и др.

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от диссертационной работы Я.Ю. Ершовой, а также не снижают ценности полученных результатов.

Диссертационная работа Я.Ю. Ершовой является научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно-обоснованные решения в области технологий извлечения редких элементов, отвечающей требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года) с учетом паспорта специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности «создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и области исследования «конверсия

достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности». Автор диссертационной работы, Ершова Яна Юрьевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на кандидатскую диссертацию Я.Ю. Ершовой был рассмотрен и одобрен на расширенном семинаре лаборатории химии и технологии экстракции Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук 14.01.16 (протокол № 5).

Главный научный сотрудник лаборатории
химии и технологии экстракции ИОНХ РАН
доктор технических наук, профессор

А.Е. Костянян

Костянян Артак Ераносович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии и технологии экстракции ИОНХ РАН (Москва, Ленинский пр., 31, раб. тел. 495-955-4834, e-mail: kost@igic.ras.ru)



