

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Устойчивый рост потребления полупроводниковых соединений галлия требует расширения его производства. Основным отечественным источником галлия являются поташные маточные растворы производства глинозема при переработке алюмосиликатного нефелинового сырья. Для извлечения галлия из таких растворов перспективны экстракционные методы. Однако выбор реагентов для эффективной и селективной экстракции галлия из таких растворов достаточно ограничен, вследствие чего постоянно продолжается поиск новых эффективных и доступных экстрагентов для извлечения галлия. Поэтому тема диссертационной работы Я.Ю. Ершовой, посвященная исследованию закономерностей экстракции галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими экстрагентами фенольного типа и разработке принципиальной технологической схемы попутного выделения галлия из оборотных растворов нефелинового производства является весьма **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы состоит в установлении возможности использования N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламина (НБЭА-0) и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β -гидроксиэтиламина (НБЭА-2) для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов и отделения его от алюминия; выявлении основных физико-химических закономерностей экстракции галлия и алюминия растворами НБЭА-0 и НБЭА-2 в октане, содержащем 20% октанола. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, предложены уравнения процессов экстракции и реэкстракции.

Практическая значимость работы заключается в разработке принципиальной технологической схемы извлечения галлия из оборотных щелочно-карбонатных растворов нефелинового производства. Показано, что концентрирование галлия и отделение его от алюминия эффективно происходит в режиме перекрестного тока. Определены условия проведения реэкстракции галлия в режиме противотока, в результате которой мольное соотношение Ga:Al в реэкстракте составляет 1:5, тогда как в исходном поташном маточнике Ga:Al = 1:50. Проведение цементации галлия из такого реэкстракта позволяет получить черновой галлий чистоты 99.9% с выходом 92,6% а также сэкономить значительное количество алюминия.

Достоверность и надежность полученных экспериментальных данных и сделанных выводов определяется использованием современных физико-химических методов исследования (межфазного распределения, ИК - спектроскопии, жидкостной хроматографии, ЯМР спектроскопии), взаимно подтверждающих полученные данные, статистической обработкой результатов экспериментов и использование приборов, прошедших государственную поверку.

Диссертационная работа Я. Ю. Ершовой изложена на 132 страницах, включая 56 рисунков, 5 схем и 43 таблицы. Список литературы включает 107 наименований. По структуре рассматриваемая работа построена традиционно, включает содержание, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список цитированной литературы и список условных обозначений и сокращений.

Во введении автор отмечает актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, формулирует цель и задачи исследования.

Литературный обзор содержит сведения об областях применения галлия, объемах его производства и потребления. Приведены данные по сырьевым источникам галлия и поведению его при переработке алюмосодержащих руд. Отмечено, что основным отечественным источником галлия являются поташные маточные растворы производства глинозема из нефелиновых руд. Приведены данные по состоянию галлия в щелочных растворах, рассмотрены методы извлечения и концентрирования галлия из таких растворов. Проанализированы данные по применению экстракционных методов извлечения галлия из кислых и щелочных растворов. Отмечена перспективность использования хелатообразующих реагентов для экстракции галлия.

Собранный и проанализированный в обзоре литературы материал позволил автору выбрать направления для своего исследования и подойти к научному объяснению результатов, полученных в работе.

В методологической части работы приведено подробное описание объектов исследования, характеристики использованных аминофенольных экстрагентов - N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламина и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтиламина, метода их хроматографической очистки, методики проведения экстракционных экспериментов, анализа водных растворов и исследования экстрактов.

В третьей главе представлены данные по экстракции галлия и алюминия аминофенольными экстрагентами из щелочно-карбонатных растворов. Отмечено, что время достижения равновесия при экстракции галлия из таких растворов составляет 60 мин., тогда как при экстракции алюминия – 15 минут. Рассмотрено влияние добавки октанола в органическую фазу на эффективность экстракции. Проанализировано влияние состава водной фазы – концентрации NaOH и K₂CO₃ на извлечение галлия и алюминия в органическую фазу. Методами сдвига равновесий и изомольных серий определена стехиометрия экстрагируемых комплексов галлия и алюминия. Соотношение металл : экстрагент, равное 1:1, подтверждено методом насыщения. Высказано предположение, что комплексообразование происходит за счет замещения протона фенольной группы экстрагента ионом металла и дополнительной координацией его атомом азота молекулы экстрагента. Приведены и проанализированы данные ИК- и ЯМР спектроскопии аминофенольных экстрагентов и экстрактов, содержащих экстрагируемые ионы, подтверждающие эти предположения. Установлено, что реагент НБЭА-0 экстрагирует галлий более эффективно, чем НБЭА-2.

Детально исследована экстракция галлия и алюминия при их совместном присутствии в исходных растворах с мольным соотношением Ga:Al = 1:50. Рассмотрено влияние времени контакта фаз, состава водной и органической фаз и соотношения объемов органической и водной фаз на эффективность извлечения галлия и коэффициент разделения галлия и алюминия. Выявлены оптимальные условия проведения реэк-

тракции галлия - концентрация NaOH в растворе, соотношения объемов органической и водной фаз.

На основе проведенных исследований автором диссертации предложена принципиальная технологическая схема извлечения галлия из оборотных щелочно-карбонатных растворов нефелинового производства. По предложенной схеме концентрирование галлия и отделение его от алюминия раствором эффективно происходит при экстракции раствором N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламина в режиме перекрестного тока. Реэкстракция галлия проводят 6 М раствором NaOH в режиме последовательного противотока, в результате чего осуществляется отделение галлия от алюминия, который остается в органической фазе. На следующем этапе алюминий реэкстрагируется 3 М раствором NaOH и направляется на производство глинозема. Цементация галлия из галламе алюминия позволяет получить черновой галлий чистоты 99.9% с выходом 92,6%.

Диссертационная работа Я.Ю. Ершовой оформлена качественно, ее построение логично и вытекает из поставленной цели. В автореферате диссертации отражены основные результаты, полученные в работе. Имеющиеся публикации (7 научных работ), в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах перечня ВАК, заявка на патент РФ, а также участие в отечественных и международных конференциях указывают на достаточную апробацию материалов диссертационной работы.

По результатам работы следует сделать ряд замечаний и пожеланий.

1. Следовало бы более подробно остановиться на возможности использования метода сдвига равновесия при определении стехиометрического соотношения металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах галлия и алюминия, поскольку в работе использовалась исходная, а не равновесная концентрация экстрагента в органической фазе, имея в виду значительную соэкстракцию ионов щелочных металлов. В работе приведены данные, что в ряде случаев концентрация натрия в органической фазе превышает концентрацию экстрагента до 10 раз (табл. 15).

2. Следовало бы более подробно описать приготовление образцов для ИК- и ЯМР исследований и результаты анализа их на содержание галлия (алюминия) и щелочных металлов.

3. Хорошо было бы сопоставить экстракционные свойства хроматографически очищенного N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламина (НБЭА-0) и технического продукта ВМС-40, содержащего по данным автора 22.7% 2,6-бис-(диоксиэтиламинометил)-4-нонилфенола, по отношению к галлию.

4. Следовало бы обсудить ряд интересных фактов, обнаруженных автором - различный характер кинетических кривых при экстракции галлия и алюминия (рис. 4 и 5); значительное увеличение коэффициентов распределения галлия и снижение времени достижения равновесия при экстракции из растворов, содержащих галлий и алюминий одновременно.

Кроме того, в работе содержится ряд опечаток (табл. 6, 15, 17, 27), неточных названий соединений (с. 25, 27) и неудачных выражений (с. 65).

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результа-

тов и сделанных выводов, рассматриваемая диссертационная работа Ершовой Яны Юрьевны отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация Я.Ю. Ершовой представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научные достижения и изложены научно обоснованные технические решения, полезные для совершенствования технологии галлия.

Диссертационная работа Я.Ю. Ершовой соответствует паспорту 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, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Автор работы – Ершова Яна Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 –Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент


д.х.н., ведущий научный сотрудник
лаборатории спектроскопии дефектных структур
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физики твердого
Российской академии наук

 А.Н. Туранов

142432 Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Акад. Осипьяна, д. 2.
Телефон: 8(496)5228207
E-mail: Turanov@issp.ac.ru

Подпись д.х.н., ведущего научного сотрудника
Александра Николаевича Туранова удостоверение
Ученый секретарь Федерального государственного
учреждения науки Институт физики твердого
Российской академии наук
д. физ-мат. наук

ГО

 Г.Е. Абросимова

18 января 2016 г.

