

## 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**

Соединения галлия, в частности его нитрид и арсенид, находят широкое применение в светодиодной промышленности, телекоммуникационном оборудовании, транзисторах, солнечной энергетике. Постоянно растущая потребность в галлиевых соединениях требует увеличения роста его производства. Лидерами мирового производства галлия на сегодняшний день являются Китай и Германия.

Основные промышленные запасы галлия в России находятся в нефелиновых рудах, представляющих собой алюмосиликатное сырье. В России производителем галлия является Пикалевский комбинат, который перерабатывает нефелины спеканием с известняком и последующим переводом галлия в раствор при выщелачивании. Данный метод получения галлия имеет ряд недостатков, а именно, низкий выход продукта и высокие затраты на электроэнергию. Мешающим фактором эффективно выделения галлия из поташных растворов является его малая концентрация и почти пятидесятикратное преобладание в растворах алюминия.

Для извлечения галлия из данных растворов и отделения его от алюминия автором предложено использовать жидкостную экстракцию. Данный метод широко применяется при переработке уран содержащего и редкоземельного сырья.

Автором предложено и изучено экстракционное извлечение галлия из поташных маточных растворов глиноземного производства азотсодержащими фенольными экстрагентами, предложена принципиальная технологическая схема, позволяющая сконцентрировать галлий и максимально отделить от алюминия. Таким образом, исследования Ершовой Я.Ю. являются *актуальными*.

Диссертационная работа Ершовой Я.Ю. направлена на разработку химической технологии извлечения и концентрирования галлия. Анализ литературных данных, проведенный автором, показал, что выбор экстрагентов для селективного извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов практически отсутствует. За рубежом используют в качестве экстрагента алкил замещённые оксихинолины, выпускаемые под торговой маркой Kelex, которые в настоящих условиях почти недоступны российским

металлургическим предприятиям. В своей работе диссертант использует экстрагенты отечественного производства эффективно извлекающие галлий из щелочно-карбонатных растворов, что имеет **теоретическую и практическую значимость**, так как также соответствует перечню приоритетных направлений науки и техники, утвержденному Указом Президента РФ от 7.07.2011 № 899 в разделе 8 «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика».

**Научной новизной** проведенного исследования является предложение автора использовать экстрагенты N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ , $\beta$ -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0) и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ -гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2). Они впервые применяются для извлечения галлия из поташных маточных растворов глиноземного производства.

В работе исследованы закономерности экстракции галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов с индивидуальным содержанием каждого компонента, а также из растворов при совместном присутствии металлов. Определен состав экстрагируемых комплексов, дано уравнение экстракции. Изучены параметры и условия реэкстракции галлия щелочными растворами.

**Практическая значимость** работы заключается в разработанной технологической схеме извлечения галлия, согласно которой удастся получить щелочной реэкстракт, содержащий галлий и алюминий в молярном соотношении 1:5, соответственно, в то время, как молярное соотношение этих металлов в исходном растворе составляло 1:50. Из реэкстракта удастся провести эффективную цементацию галлия на галламе алюминия с высоким выходом чернового металла, без введения дополнительных операций и дорогостоящих компонентов.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы. Диссертация изложена на 132 страницах печатного текста и содержит 56 рисунков, 5 схем, 43 таблицы. Список литературы насчитывает 107 ссылок, причем значительная их часть были опубликованы за последние 10 лет.

**Введение** диссертации содержит все необходимые положения, которые требуются в соответствии с последними рекомендациями ВАК: актуальность работы, практическую и теоретическую значимость, научную новизну, цели и задачи работы, обозначаются положения, выносимые на защиту.

**В литературном обзоре** достаточно подробно описывается современное состояние мирового рынка галлия, указываются основные страны потребители и производители, приводятся значения производственных мощностей основных

производящих мировых компании, а также цены на галлий. Описывается динамика развития спроса и производства данного металла. Рассматриваются сырьевые источники галлия. Представлены технологии переработки основных сырьевых (бокситы и нефелины) источников галлия. Показана роль жидкостной экстракции, как технологического способа извлечения и концентрирования галлия. Проведен обзор экстрагентов, применяемых в других странах, приведены их характеристики. Из литературного обзора сделан вывод об **актуальности и практической значимости** работы.

В методической части приведен перечень реагентов, описаны методики эксперимента, а также методы исследования и анализа. Представлены хроматографические спектры экстрагентов и сделано заключение об их чистоте. Описана методика обработки результатов экспериментов. Оценка достоверности результатов не вызывает сомнения, так как экспериментальная работа выполнена с применением различных физико-химических методов на современном оборудовании.

Основное место в работе отведено третьей главе, которая условно делится на две части. В первой части приводятся экспериментальные данные по экстракции галлия и алюминия НБЭА-0 и НБЭА-2 из индивидуальных растворов, а вторая посвящена экстракции галлия и алюминия НБЭА-0 из совместных щелочно-карбонатных растворов. В работе, автор выявляет основные закономерности экстракции галлия, а также основные параметры, влияющие на нее: время контакта фаз, влияние каустической и карбонатной щелочности растворов, влияние состава разбавителей. С помощью ряда нескольких физико-химических методов определено соотношение металл: экстрагент в экстрагируемом комплексе равное 1/1 (галлия или алюминия). С помощью программы компьютерного моделирования (HyperChem 4.0) автор предлагает вид экстрагируемого комплекса Методами инфракрасной спектроскопии и ядерно-магнитного резонанса автор подтверждает предложение о составе экстрагируемого комплекса. Показано, что более эффективным реагентом для извлечения галлия является НБЭА-0 при экстракции галлия и алюминия из индивидуальных растворов. Определены оптимальные основные параметры условий концентрирования галлия и отделения его от алюминия. Исследована реэкстракция галлия и алюминия, приводятся основные параметры процесса. Во второй части главы автором приводятся результаты экстракции галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов с совместным присутствием металлов. С целью наиболее эффективного концентрирования галлия применялась экстракция в режиме перекрестного тока с последующей реэкстракцией раствором NaOH в режиме противотока. Приведены данные по цементации галлия из полученных растворов-реэкстрактов, исходя из которых

можно сделать вывод об эффективности разработанного автором технологического процесса.

**По результатам диссертационной работы имеются следующие замечания и пожелания:**

1. Автором предложено использовать новые азотсодержащие экстрагенты фенольного типа, однако не совсем обоснованы экономические и технологические принципы выбора экстрагентов.
2. Поскольку в работе для исследования химизма используют очищенный экстрагент, а в технологии будут использовать технический продукт, в связи с этим возникает вопрос, как будут при этом меняться параметры экстракции?
3. В работе нет результатов анализа полученного данным методом галлия.
4. Удалось ли использовать данную технологическую схемы на реальных производственных растворах.
5. В тексте диссертационной работы обнаружены опечатки.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов. Работа характеризуется большим объемом проведенных исследований. Можно сделать вывод, что работа Ершовой Яны Юрьевны сделана на хорошем научном уровне, описана логично и последовательно. Основные результаты работы опубликованы в научных изданиях, в том числе в 2 журналах из перечня ВАК. *Практическая значимость* работы подтверждается заявкой на патент.

Автореферат полностью отражает содержание и основные положения диссертации.

Диссертация Ершовой Яны Юрьевны на тему «Физико-химические основы экстракции галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими экстрагентами фенольного типа» полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой представлены технические решения, направленные на совершенствование технологии редких элементов.

Диссертационная работа 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, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Автор диссертационной 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 концентрирования  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Ордена Ленина и Ордена  
Октябрьской Революции Институт геохимии  
и аналитической химии им. В.И. Вернадского

В.М. Шкинев

119991, г. Москва  
ул. Косыгина, д. 19  
Телефон 8(495)9397041  
E-mail: [vshkinev@mail.ru](mailto:vshkinev@mail.ru)

Подпись д.х.н., ведущего научного сотрудника  
Валерия Михайловича Шкинева удостоверяю  
Ученый секретарь Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции  
Институт геохимии и аналитической химии им.  
им. В.И. Вернадского,  
к. геогр. наук  
«1» февраля 2016



Е.М. Коробова