

На правах рукописи

КОВАЛЬ ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ЭКСТРАКЦИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ
ИЗ ФТОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ СПИРТАМИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидат химических наук

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Е. Коваль', with a long horizontal line extending from the end of the signature.

МОСКВА 2006

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Московской Государственной Академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель :

кандидат химических наук, доцент
Глубоков Юрий Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Резник Александр Маркович

кандидат химических наук, ведущий
научный сотрудник
Волченкова Валентина Анатольевна

Ведущая организация:

Институт геологии рудных месторож-
дений, петрографии, минералогии и
геохимии РАН

Защита состоится "26" апреля 2006 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д212.120.05 при Московской Государственной Академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: 119517 Москва, проспект Вернадского, д. 86, ауд. М-119.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан "24" марта 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ефимова Ю.А.

2006А
5976

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Общий рост потребности промышленности в тантале и ниобии привел к интенсивному использованию минерально-сырьевой базы, появлению новых технологических схем переработки и производства, возрастанию требований к качеству производимой продукции этих металлов, разработке новых высокочувствительных методов анализа.

В последнее время тантал широко используется в микроэлектронике и производстве материалов со специфическими физическими свойствами. Физико-химические характеристики получаемых материалов сильно зависят от чистоты тантала. По этой причине при получении тантала необходимы эффективные методы выделения и контроля за содержанием большой группы мешающих элементов на следовом уровне (в интервале от $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ до $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$). Современные методы анализа микроколичеств элементов-примесей, такие как атомно-эмиссионная спектроскопия или масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES, ICP-MS), отличаются универсальностью и высокой чувствительностью. Однако, даже эти методы ограниченно применимы для анализа тантала и ряда сопутствующих ему элементов из-за взаимного наложения спектральных линий и фонового излучения. В связи с этим необходимо проводить удаление танталовой матрицы. Только после этого становится возможным достоверное количественное определение следовых элементов.

Известные технологические и аналитические способы отделения танталовой матрицы недостаточно эффективны и плохо сочетаются друг с другом. Как следствие, при анализе приходится выполнять сложные и длительные операции по изменению состава водного раствора, что, как правило, является источником значительной неопределенности данных. Этот недостаток особенно заметно проявляется при использовании фторидных и фторидно-сульфатных растворов. Широко применяемый в настоящее время экстракционный способ выделения тантала из таких растворов, в частности, основанный на применении трибутилфосфата, обычно не решает указанных проблем. Существует потребность в разработке простых и универсальных схем анализа, при проведении которых используются легкодоступные, эффективные экстрагенты, не мешающие проведению аналитических измерений.

Цель и задачи исследования. Изучение спиртов и их смесей с другими соединениями нейтрального типа в качестве экстрагентов тантала и ниобия из фторидно-сульфатных кислых растворов и возможности их использования для:

- селективного экстракционного извлечения и отделения тантала от ниобия и сопутствующих элементов из технологических растворов танталового производства;
- разработки экстракционного способа подготовки танталсодержащих материалов к определению микроконцентраций сопутствующих ему элемен-

тов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Достижение указанной цели потребовало решение следующих задач:

- проведение систематического изучения экстракционной способности алифатических спиртов и циклогексанола извлекать тантал и ниобий из фторидно-сульфатных кислых растворов;
- нахождение оптимальных условий для индивидуального и группового извлечения тантала и ниобия выбранным спиртом;
- изучение возможных путей повышения экстрагируемости тантала с применением спиртов;
- исследование межфазового распределения компонентов экстрагента;
- исследование закономерностей извлечения тантала и ниобия смесями спиртов с нейтральными кислородсодержащими соединениями и выбор смесей, пригодных для практического применения;
- выявление условий, обеспечивающих селективное отделение танталовой матрицы от определяемых примесных элементов при сохранении их первоначального содержания в анализируемой пробе;
- изучение возможностей применения экстракционного способа удаления танталовой матрицы из объектов, анализируемых методом ICP-AES;
- разработка принципиальных технологических схем экстракционного отделения тантала от ниобия и сопутствующих примесей в анализируемых и технологических растворах.

Научная новизна заключается в :

- установлении закономерностей изменения экстракционной способности алифатических спиртов и их смесей с нейтральными кислородсодержащими соединениями извлекать и разделять тантал и ниобий из фторидно-сульфатных кислых растворов;
- обоснованной оценке возможности применения алифатического спирта и его смесей с кетонами для индивидуальной и групповой экстракции тантала и ниобия;
- установлении синергетного для тантала и антисинергетного эффекта для ниобия при экстракции смесями спиртов с кислородсодержащими экстрагентами нейтрального типа; определении состава синергетных смесей;
- определении оптимальных условий (состав экстрагента; соотношение металл:фтор; концентрация серной кислоты в исходном водном растворе) селективного извлечения тантала;
- изучении распределения примесных элементов при экстракции и рекстракции с применением наиболее эффективных экстрагентов;
- выявлении оптимальных условий отделения примесных элементов от танталовой матрицы в модельных и реальных объектах;
- исследовании состава соединений тантала и ниобия, экстрагируемых спиртами и их смесями с кетонами;

- разработке экстракционного способа устранения матричного влияния при подготовке танталовых объектов к анализу на содержание следовых количеств примесных элементов;
- разработке принципиальной технологической схемы получения тантала высокой чистоты с применением экстракции спиртами и их смесями с кетонами.

Практическая значимость. В результате проведенных исследований показано, что некоторые алифатические (изопентанол, октанол-1 и октанол-2) и циклические (циклогексанол) спирты и, особенно, их смеси с нейтральными кислородсодержащими экстрагентами (кетонами, трибутилфосфатом) являются эффективными экстрагентами тантала и ниобия. Их использование позволяет провести селективное и групповое извлечение этих металлов из фторидно-сульфатных растворов, а также очистку от следовых количеств сопутствующих элементов. Разработан экстракционный способ с применением ряда спиртов и их смесей для устранения матричного эффекта при определении примесей в танталовых объектах (металле, оксидах, технологических растворах) методом ICP-AES. Показана возможность технологического применения экстракции спиртами и их смесями для получения тантала высокой чистоты. Полученные результаты могут быть использованы в организациях занимающихся переработкой, извлечением, разделением и анализом тантал- и ниобий-содержащих материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты систематического исследования экстракционной способности спиртов и их смесей с кетонами и нейтральными фосфорорганическими соединениями по извлечению тантала, ниобия и сопутствующих им примесей из фторидно-сульфатных кислых растворов;
- оптимальные условия селективного и группового извлечения тантала и ниобия;
- результаты исследования экстрактов тантала и ниобия методами ЯМР и ИК-спектроскопии;
- результаты исследования межфазового распределения компонентов экстрагента;
- экстракционный способ устранения матричного влияния при подготовке Та-объектов к анализу на содержание следовых количеств примесных элементов методом ICP-AES;
- принципиальная технологическая схема получения тантала высокой чистоты с применением экстракции спиртами и их смесями с кетонами.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на 35 Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин (Москва, РУДН, 2000); 12 Российской конференции по экстракции (Москва, 2001); 10 Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2004» (Волгоград, 2004); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2005» (МГУ, Москва, 2005); 3 Международной конференции «Экстракция органи-

ческих соединений « ЭОС-2005» (Воронеж, 2005); 5 Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи (Москва 2005); 1 Научно-технической конференции молодых ученых МИТХТ им. М.В. Ломоносова «Наукоемкие технологии» (Москва, 2005).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи, 8 докладов и тезисов докладов на конференциях и 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (главы 2-6), выводов, списка цитируемой литературы, включающего 111 наименований. Диссертация изложена на 149 страницах, включает 40 таблиц и 57 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено современное состояние проблемы, обоснована актуальность работы и сформулированы основные задачи; показана научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор

Включает данные по основным областям применения Ta и Nb, способам разложения тантало-ниобиевого сырья, состоянию этих металлов во фторидных растворах, а также обзор по экстракции фтороводородной кислоты, Ta, Nb и сопутствующих им элементов. Сравнение различных нейтральных кислородсодержащих соединений, используемых для этих целей. Сделан вывод о недостаточной изученности экстракционных свойств алифатических спиртов и их смесей с другими нейтральными кислородсодержащими соединениями по отношению к Ta и Nb.

Глава 2. Методика исследований

Экстракцию проводили в полиэтиленовой посуде из фторидно-сульфатных кислых растворов. Обычно концентрация серной кислоты в этих растворах поддерживалась на уровне 2,8 - 3М, отношение $Me:F^-$ - 1: (5,8-6,2), соотношение объемов органической и водной фаз $V_o:V_a$ - 1:1; температура - 292 ± 2 К. Время контакта фаз составляло 5 минут. Все использованные реагенты имели квалификацию «чда» или «осч». Для разбавления использовали дистиллированную или деионизованную воду.

В качестве основных экстрагентов были использованы спирты: пентанол, изопентанол (ИАС), октанол-1 (ОКЛ-1), октанол-2 (ОКЛ-2), циклогексанол (ЦГЛ) и бензиловый спирт (БС); кетоны: метилизобутилкетон (МИБК), дибутилкетон (ДБК), октанон-2 (ОКН-2), циклогексанон (ЦГН); нейтральные фосфорорганические соединения (ФОС): трибутилфосфат (ТБФ), диизоамилметилфосфонат (ДАМФ) и фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) квалификации «ч» и «хч». Растворимость экстрагентов в воде и 3М H_2SO_4 определяли методом газовой хроматографии, используя газовый хроматограф «Цвет 100» с пламенно-ионизационным детектором.

После проведения экстракции растворы отстаивали, разделяли и анализировали. Концентрацию тантала, ниобия и других элементов в водных растворах определяли методом ICP-AES на приборе Jobin-Yvon JY-38 (France). ИК спектры экстрактов записывали на Фурье-спектрометре «Bruker Equinox 55» с использованием окон из KBr. Спектры ЯМР были сняты на импульсном спектрометре «Bruker AC-200» на частоте F^{19} (192,8 МГц) относительно CCl_3F при комнатной температуре и 234° К.

Глава 3. Закономерности извлечения и разделения ниобия и тантала алифатическими спиртами из фторидно-сульфатных кислых растворов.

Представлены результаты изучения экстракции тантала, ниобия и сопутствующих элементов спиртами C_4 - C_{12} с различной длиной и строением алкильного радикала и положением OH-группы в зависимости от состава водной фазы и общих условий проведения процесса.

Влияние состава экстрагента

Установлено, что извлечение металлов уменьшается с возрастанием длины n -алкилрадикала в молекуле спирта (рис. 1). Это является следствием уменьшения молярной концентрации спирта и относительного содержания и влияния функциональной группы, а также уменьшения диэлектрической проницаемости спирта. Логарифм коэффициента распределения металлов от числа атомов углерода в молекуле n -спирта изменяется в соответствии с эмпирическим соотношением:

$$\lg D(\text{Me})_{C_n} = \lg D(\text{Me})_{C_5} - (n - 5)tg\alpha,$$

где $D(\text{Me})_{C_5}$ и $D(\text{Me})_{C_n}$ - коэффициенты распределения металла при экстракции пентанолом и спиртом с числом атомов углерода n соответственно, $tg\alpha$ равен $0,15 \pm 0,04$ и $0,12 \pm 0,04$ для тантала и ниобия соответственно.

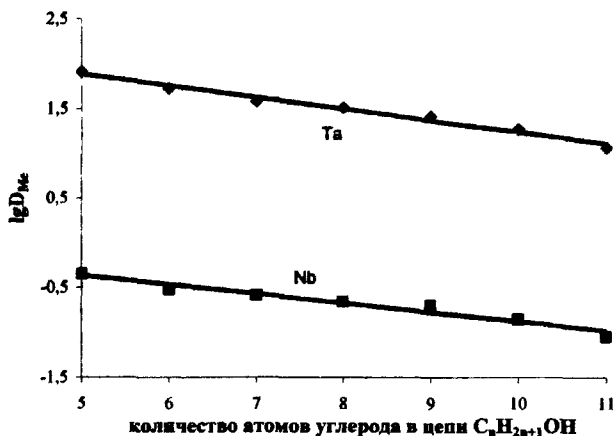


Рис. 1. Влияние длины углеводородного радикала (n) нормального алифатического спирта на коэффициент распределения тантала и ниобия. Состав исходного водного раствора: $7,0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Ta или $48,0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Nb; $3M \text{ H}_2\text{SO}_4$; $V_o:V_e=1:1$.

Характер изменения представленных зависимостей позволяет предположить, что экстракция металлов происходит в виде однотипных соединений.

По совокупности физико-химических и экстракционных свойств, растворимости в водных растворах, доступности и стоимости из всех спиртов наиболее рационален для широкого использования октанол. Этот спирт имеет большое количество изомеров, отличающихся положением ОН-группы и строением алкилрадикала. Изомеры заметно различаются своими свойствами. В связи с этим была более детально изучена экстракция октанолами различного строения.

Исследования показали, что строение алкилрадикала и положения ОН-группы заметно влияют на селективность и эффективность экстракции (рис.2). Октанол-2 обладает более высокой селективностью по отношению к танталу, чем октанол-1. С возрастанием разветвленности алкилрадикала селективность уменьшается. Степень извлечения (Е) обоих элементов возрастает при переходе от ОКЛ-1 к другим изомерам. Ряд экстрагируемости тантала изученными октанолами имеет вид: третичные с двумя заместителями < нормальные первичные < разветвленные первичные < третичные с одним короткоцепочным заместителем $\approx$ нормальные вторичные. Для ниобия указанная закономерность имеет несколько иной характер и может быть представлена следующим рядом экстрагируемости: третичные < нормальные первичные < разветвленные первичные < вторичные. Приведенные ряды отражают общий характер изменения экстрагируемости в зависимости от основности и стерической доступности атома кислорода ОН-группы в молекуле спирта. Указанная закономерность соблюдается также для деканолов.

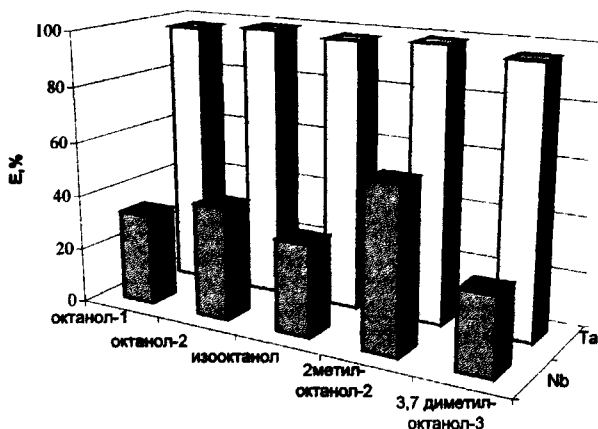


Рис. 2. Экстракционная эффективность октанолов различного строения.

Состав исходного водного раствора: $6,20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Ta; $39,0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Nb; $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $V_0:V_{\text{э}}=1:1$.

Полученные результаты показывают, что ОКЛ-2 является эффективным экстрагентом для селективного выделения тантала, особенно при малом содержании ниобия в нем. ОКЛ-1 и изо-ОКЛ-1, несколько уступая ОКЛ-2 по

эффективности, имеют достаточно высокий уровень показателей и в то же время более доступны и дешевле.

Влияние состава исходной водной фазы

Исследования показали, что независимо от природы октанолола с увеличением концентрации серной кислоты при постоянном отношении Me:F^- извлечение Ta и Nb возрастает (рис. 3).

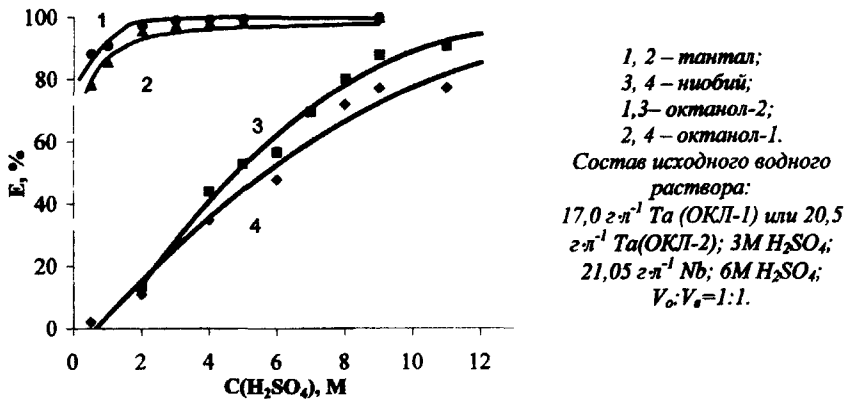


Рис. 3. Влияние концентрации серной кислоты в исходном водном растворе на извлечение тантала и ниобия при экстракции изомерами октанолов

Почти полное извлечение тантала, по сравнению с ниобием, достигается из менее кислых растворов. В случае тантала достаточно иметь в растворе 2-3 М кислоты, в то время как для ниобия она должна быть выше 7М. Такой характер зависимости извлечения от концентрации кислоты делает возможным разделение металлов за счет поддержания её на определенном концентрационном уровне. Характер изменения экстрагируемости металлов коррелирует с их формой существования и характером ее изменения с возрастанием концентрации кислоты. Нельзя исключать, что возрастание извлечения металлов является следствием высаливающего действия серной кислоты на экстрагируемую комплексную кислоту HTaF_6 . Верхний предел допустимой концентрации кислоты определяется резким возрастанием взаимной растворимости фаз, протеканием необратимых изменений со спиртами, повышением реакционной способности (агрессивности) всей системы в целом. Все это приводит к потере экстрагента и ухудшению его экстракционных свойств.

Влияние концентрации фторид-иона изучали, начиная с соотношения $\text{Me:F} \geq 1:6$. Увеличение концентрации свободного фторид-иона сверх стехиометрии 1:6 приводит к возрастанию извлечения ниобия и снижению извлечения тантала. В случае ниобия это связано с переходом существующей в слабокислых растворах плохо экстрагирующейся H_2NbOF_5 в значительно лучше экстрагируемую HNbF_6 ; для тантала, наоборот – хорошо экстрагирующейся HTaF_6 в менее экстрагируемую H_2TaF_7 . Для лучшего извлече-

ния и отделения тантала от ниобия в водном растворе целесообразно поддерживать отношение Ta:F близкое к 1:6.

Характер распределения тантала и ниобия при всех прочих равных условиях определяется их собственной концентрацией и соотношением между ними в исходном водном растворе. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации для обоих металлов проходит через максимум (рис. 4 а,б).

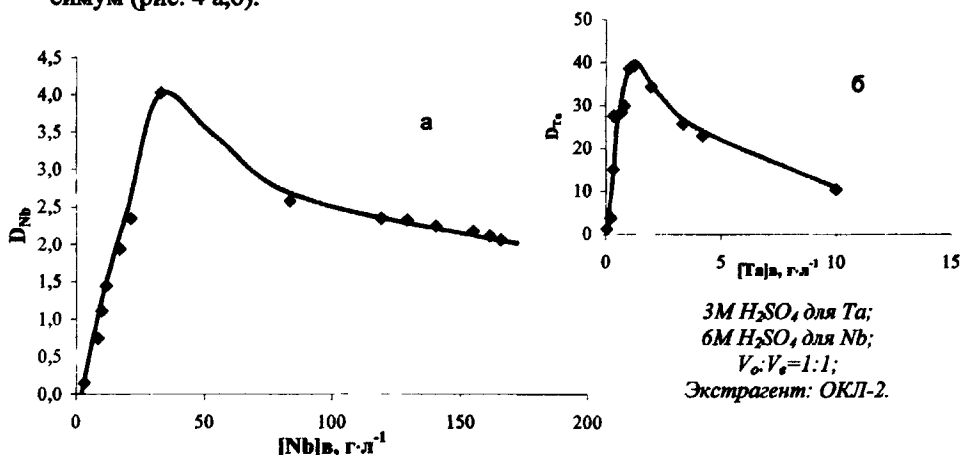


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации ниобия (а) и тантала (б).

До максимума эта зависимость линейна или очень близка к ней, а после него имеет явно выраженный полиномиальный характер. Характер указанной зависимости коррелирует с отклонением от идеальности органической фазы. Начиная от значения концентрации, соответствующего максимуму на кривой (рис. 4 а, б), изменяется состояние и состав экстрагируемого комплекса в органической фазе, уменьшается число молекул воды и спирта, входящих в него. При невысоких концентрациях металлов в водном растворе экстракция происходит по гидратно-сольватному механизму с образованием комплекса с максимально возможным числом молекул воды и спирта, и сопровождается большим изменением объемов равновесных фаз. Начиная от значения концентрации, соответствующего максимуму кривой, число указанных молекул и изменение объема уменьшается, а механизм экстракции приближается к оксониевому. Из растворов с высокой концентрацией металлов, по данным метода насыщения, экстракция происходит, вероятно, преимущественно в виде комплекса состава $[H_3O^+ \cdot 3ROH][MeF_6^-]$.

Зависимость экстракции от соотношения Ta: Nb определяется природой изомера спирта и концентрацией H₂SO₄ в водном растворе. Из 6M H₂SO₄ с уменьшением указанного соотношения извлечение тантала проходит через

максимум, а ниобия непрерывно возрастает. Наилучшее отделение тантала наблюдается при соотношениях $Ta: Nb > 3$ и $V_o:V_n = (1+4):1$.

Поведение примесей

Из элементов, сопутствующих танталу и ниобию, изучена экстракция Al, Fe, Mn, Ni, Cd, Ti, Zn, Cu, Ca, Mo и W в зависимости от природы спирта, кислотности водного раствора и соотношения $V_o:V_n$. При $V_o:V_n \leq 1:1$ коэффициенты распределения для них не превышают 0,05. Исключение составляют Ni, Zn, Cu и Mo. Значения коэффициентов распределения для этих металлов достигают 0,3-0,6. Увеличение соотношения сверх 1:1 приводит к заметному повышению извлечения всех указанных элементов. Для минимизации их извлечения экстракцию следует проводить октанолами из растворов, содержащих не более 2-2,5М H_2SO_4 , при соотношении $V_o:V_n \leq 1:1$. Дополнительной очистки от соэкстрагируемых примесей можно добиться промывкой экстрактов водой или растворами аммиака, Na_2SO_4 , NH_4F и H_2SO_4 , в режиме противотока, при $V_o:V_n > 10:1$.

Глава 4. Экстракция тантала, ниобия и примесей смесями спиртов с различными нейтральными кислородесодержащими соединениями

Представлены результаты изучения экстракции тантала, ниобия и сопутствующих элементов смесями спиртов с различным строением радикала, алифатическими кетонами и циклогексаноном, фосфорорганическими эфирами в зависимости от состава смеси и водной фазы.

Влияние состава смесей

Интерес к смесям спиртов с другими соединениями обусловлен желанием заменить малодоступный в нашей стране октанол-2 на более доступные, широко распространенные и дешевые спирты, как например изопентанол и октанол-1. Использование этих спиртов в смеси позволяет максимально нивелировать их негативные особенности как экстрагентов, прежде всего, высокую растворимость (ИАС) и не особенно высокую экстракционную способность (ОКЛ-1).

Смеси спиртов. Для смеси нормальных алифатических спиртов характерно практически отсутствие какого-либо взаимного влияния компонентов смеси на экстракцию тантала и ниобия. Иная зависимость наблюдается для смесей ОКЛ-1 с циклосодержащими спиртами (ЦГЛ и БС). С увеличением их концентрации возрастает, но в разной мере, экстракция и тантала, и ниобия. Это приводит к уменьшению селективности извлечения тантала по сравнению с индивидуальными спиртами. Для указанных смесей характерен синергетический эффект. В случае смеси с ЦГЛ значения коэффициентов синергетности лежат в интервале 1,4-1,6 для тантала и 2,5-1,5 для ниобия. Для смеси с БС они соответственно равны 2,5-1,5 и 6,2-2,1. Отмеченная закономерность, даже в еще большей мере, характерна для смесей ОКЛ-2. Растворимость спиртов, входящих в смесь, заметно ниже их растворимости по сравнению с индивидуальной формой.

Смеси с кетонами по своим экстракционным свойствам существенно отличаются от смесей спиртов. Добавка кетона к каждому из изученных спир-

тов (пентанолу, ИАС, ОКЛ-1, ОКЛ-2 и ЦГЛ) приводит к изменению экстрагируемости обоих элементов, причем в разных направлениях. Если для тантала она возрастает, то для ниобия, как правило, уменьшается (рис. 5).

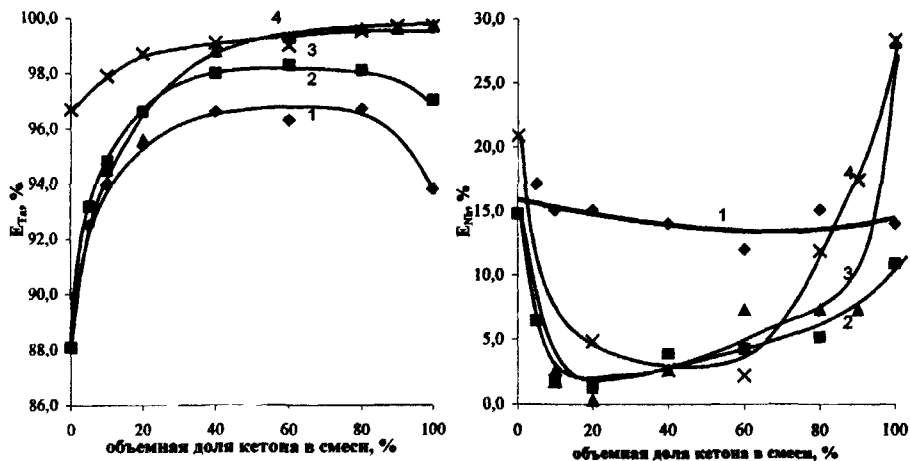


Рис.5. Влияние состава смеси октанол-1 - кетон на степень извлечения тантала и ниобия.

Октанол-1: МИБК (1); ДБК (2); ЦГН (3). Октанол-2: ЦГН (4).

Состав исходного водного раствора $31,0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ta}$; $2,3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Nb}$; $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $V_o:V_a=1:1$.

Для тантала наблюдается явно выраженный синергетный, а для ниобия – антисинергетный эффект. В случае ниобия исключение составляет смесь с ОКН-2. Зависимость величины коэффициента синергетности, как и извлечения обоих металлов, в большинстве случаев проходит через экстремум. Наиболее заметно проявляется характер синергетности при экстракции 20-80 об.% растворами кетонов в спирте. Коэффициенты распределения тантала для этих смесей в 4-8 раз превышают величины, полученные при экстракции индивидуальным ОКЛ-1 и в 1,5-2 раза - кетоном. В случае ниобия их значения при экстракции смесями соответственно в 3-6 раз меньше. Данные значения коэффициентов распределения обеспечивают извлечение 96-98% тантала и не более 14% ниобия при экстракции из $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Ряд экстракционной способности 30-80 об. % растворами кетонов в ОКЛ-1 тантала имеет вид: МИБК < ОКН-2 < ДБК < ЦГН; для ниобия – ДБК ~ ОКН-2 < ЦГН < МИБК. Влияние природы спирта в смеси с кетоном на экстракцию тантала изучали на примере смеси, содержащей 60 об. % МИБК. В результате был получен ряд влияния спиртов: ОКЛ-1 < ИАС < пентанол < ОКЛ-2 < ЦГЛ. Смесей кетонов с ЦГЛ, по сравнению с соответствующими смесями с ОКЛ-1, менее селективны из-за большего извлечения ниобия при практически 100% извлечении тантала. Различный характер экстрагируемости тантала и ниобия в зависимости от состава экстракционной смеси и концентрации H_2SO_4 в исходном водном растворе создает благоприятные условия для их эффективного разделения. С учетом растворимости компонентов смеси «кетон-спирт» в водном

растворе, а также соэкстракции ниобия, для селективного отделения тантала лучше использовать 60-80 об. % смеси МИБК с пентанолами и ОКЛ-1.

Смеси с ФОС отличаются от смесей с кетонами тем, что они эффективнее извлекают как тантал так и ниобий. Для обоих элементов наблюдается явление синергизма. Особенно резко возрастает извлечение, если концентрация ФОС в смеси более 40 об. %. Ряд влияния на экстракцию обоих металлов имеет вид $ТБФ < ДАМФ < ФОР$. Различие в экстрагируемости тантала и ниобия уменьшается с возрастанием основности фосфорорганического эфира. Наиболее полная степень экстракции достигается при использовании 60-90 об. % ФОС в ОКЛ-1, а лучшее разделение - 5-10 об. % ФОС в ОКЛ-1.

Смесь ТБФ с ЦГЛ по своей экстракционной способности приближается к смеси ФОР с ОКЛ-1. Ее достоинство заключается в способности извлекать оба элемента при меньшем содержании ФОС в смеси. Близкие высокие значения степени экстракции получаются, если содержание ФОС в смеси с ЦГЛ составляет 10-15 об. %; в смеси с ОКЛ-1 - более 40 об. %. Смеси ТБФ с ЦГЛ целесообразно использовать для коллективного извлечения тантала и ниобия.

Поведение примесей

Общая закономерность распределения таких элементов, как Ni, Cd, Ti, Zn, Cu, Mo и W, при экстракции индивидуальными ОКЛ-1 и ОКЛ-2 и их смесями одна и та же. Явление синергизма при экстракции не наблюдается. Смеси ОКЛ-1 с ТБФ и МИБК, также как ИАС с МИБК, экстрагируют примесные элементы с более высокими коэффициентами распределения, чем входящие в них спирты. Для каждой смеси характер изменений зависит от природы примеси. Синергетический эффект наблюдается при экстракции Ni, Cd, Zn, Cu и Mo смесью ОКЛ-1 с ТБФ и МИБК. Эти смеси повышают извлечение большинства из них на 5-18,5 %, а Mo - на 40 - 86%. При однократной промывке водой ($V_0:V_{\text{в}} \geq 10:1$) из экстрактов 60 об. % смеси МИБК в ОКЛ-1 и ИАС извлекается 90-96 %, а двукратной - 99-99,5% примесей. Из экстрактов 80 об. % смеси ТБФ в ОКЛ-1 они соответственно реэкстрагируются на 85-87 и 93-95%.

Глава 5. Исследование органических экстрактов методами ЯМР и ИК-спектроскопии

Формы в которых присутствует тантал и ниобий в экстрактах, оценивали по ЯМР (рис. 6) и ИК-спектрам. В ЯМР-спектрах на частоте ядер F^{19} имеются интенсивные сигналы, указывающие на присутствие октаэдрического комплексного иона MeF_6^- (TaF_6^- - 36,7- 41,7 м.д.; NbF_6^- - 104,5 м.д.). На присутствие в экстрактах транс-комплекса MeF_5L указывают сигналы в области 14,7 - 18,5 и -26,7 - -20,31 м.д. в случае тантала; 71,7 и 3,6 м.д. - ниобия. В указанном комплексе L, по-видимому, алкоксильная группа OR. Нельзя, однако, исключать, что это группировка $Me - O - Me$, включающая «мостиковый» атом кислорода. Малоинтенсивный сигнал в области сильных полей, лежащий при - 175 м.д. и - 173,8 м.д. соответственно в экстрактах тантала и ниобия, обу-

словлен созкстракцией HF. Вполне возможно, что появление данных сигналов связано с образованием HF по реакции обмена:



где $5 \geq i \geq 1$.

В пользу высказанного предположения свидетельствует увеличение интенсивности сигналов, обусловленных присутствием MeF_3L и HF, при выдерживании экстрактов во времени. Эти изменения особенно заметно наблюдаются для экстрактов, содержащих высокие концентрации металлокислоты.

Протекание указанных изменений более характерно для экстрактов ниобия, чем тантала. Одновременное присутствие сигналов от MeF_6^- и HF указывает на отсутствие или значительную замедленность обмена атомами фтора между ними. При наличии такого обмена должен был бы присутствовать в спектре широкий обменный сигнал, расположенный между сигналами MeF_6^- и HF.

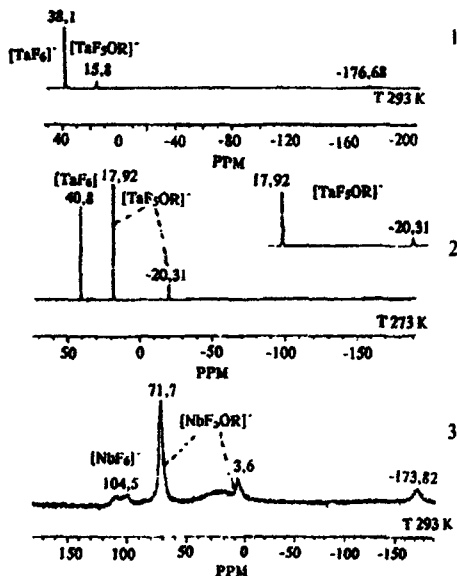


Рис. 6. ЯМР спектры F^{19} : 1 – тантала в октаноле-1; 2 – тантала в октаноле-2, 3 – ниобия в октаноле-2.

Форма, установленных по ЯМР-спектрам частиц, подтверждается ИК-спектрами. В них присутствуют характеристические полосы, обусловленные валентными колебаниями связи Me-F в ионе MeF_6^- (TaF_6^- - 616 и 604 cm^{-1} ; NbF_6^- - 620 и 614 cm^{-1} соответственно в экстрактах ОКЛ-2 и ОКЛ-1). В спектрах нет полос, характерных для комплексных ионов MeF_7^{2-} , что свидетельствует об отсутствии экстракции H_2TaF_7 . В спектрах также отсутствует полоса в области 880-950 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний связи $\text{Me}=\text{O}$ в оксофторидах тантала и ниобия. Это, как и ЯМР-спектры, позволяет сделать вывод о пренебрежимо малой экстракции металлов в виде H_2MeOF_5 . Наличие слабых полос около 750 cm^{-1} указывает на присутствие MeF_3L (L-спирт).

По сравнению с чистым экстрагентом, изменение ИК-спектров в области 1720-1735 cm^{-1} и 3400-3850 cm^{-1} , указывают на присутствие в катионной части экстрагируемых комплексов неравноценных по характеру координации ио-

нов гидроксония. Это может быть связано с различным числом молекул воды и спирта, участвующих в его сольватации.

Проведенные исследования показывают, что экстракция тантала и ниобия октанолами из фторидно-сульфатных кислых растворов протекает по гидратно-сольватному механизму с образованием комплексов состава $[H_3O^+(H_2O)_n \cdot mROH] \cdot [MeF_6]$. Отмеченный механизм хорошо вписывается в общую закономерность экстракции металлокислот нейтральными кислородсодержащими соединениями.

Глава 6. Практическое применение

Проведенные систематические исследования экстракционных свойств спиртов и их смесей с кетонами и фосфорорганическими эфирами позволили найти условия для селективного извлечения тантала и отделения его от ниобия и большого числа сопутствующих примесных элементов. Полученные результаты использовали для:

- разработки технологической схемы извлечения и разделения тантала и ниобия и на ее основе способа получения высокочистых соединений тантала;
- устранения мешающего влияния Та-матрицы при анализе сложных по составу Та-объектов спектроскопическими методами.

Разработка технологической схемы извлечения и отделения тантала от ниобия

Выбранная схема селективной экстракции тантала предусматривает стадии преимущественной экстракции тантала, устранения от соэкстрагируемого ниобия и примесных элементов из экстракта путем промывки водой или разбавленной серной кислотой, полной реэкстракции чистого тантала.

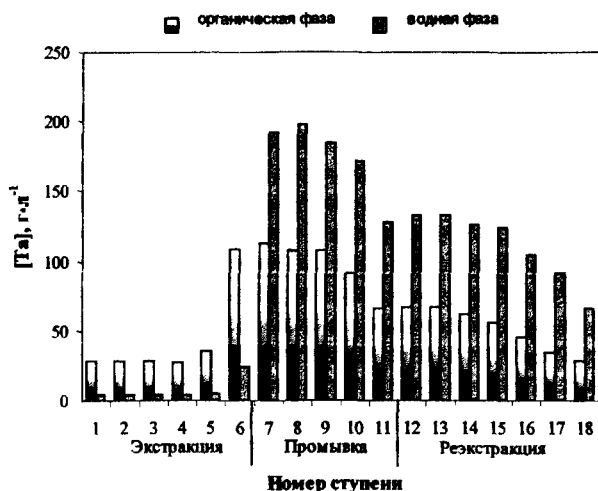


Схема экстракции тантала октанолом-2 (см. также рис. 7 и табл. 2)

Условия экстракции тантала были выбраны так, что они обеспечивали возможность достижения в органической фазе необходимой концентрации тантала и минимально допускаемой концентрации мешающих металлов, а также соответствующей полноты их извлечения. Условия промывки обеспечивают полноту удаления соэкстрагированных ниобия и примесных элементов при минимуме потерь тантала. В схеме принята промывка водой при

$V_o:V_w = (15+7):1$. Конкретное значение указанного соотношения, как и число ступеней промывки определяется требованиями к качеству и полноте выделения тантала в конечную продукцию. Чем меньше это соотношение и больше число ступеней промывки, тем больше вымывается тантала из органической фазы. Получающийся промывной раствор объединяется с исходным и после проведения корректировки состава по HF и H_2SO_4 направляется на экстракцию. Такая организация процесса экстракции минимизирует потери тантала на этой операции. Можно из промывного раствора выделять тантал в виде гидроксида, который затем направлять в начало процесса. Из промывного экстракта тантал реэкстрагируют водой соответствующего качества. Органическая фаза освобождается от тантала до такой степени, что остаточная его концентрация не мешает извлечению из исходного раствора на стадии экстракции. Получаются достаточно концентрированные по танталу реэкстракты. Они направляются на извлечение тантала в виде фтортанталата калия или гидроксида.

Отработку условий проведения экстракционного отделения тантала от ниобия проводили на лабораторной экстракционной установке типа смеситель-отстойник, используя водный раствор, полученный после растворения гидроксида тантала (масс %, Ta_2O_5 - 96,54; Nb_2O_5 - 2,05; Ti - 0,16; Fe - 0,34). В качестве экстрагента использовали ОКЛ-2, а также 60 об. % смесь МИБК с ОКЛ-1 и 80 об. % смесь ТБФ с ОКЛ-1. Распределение тантала между ячейками при экстракции октанолом-2 приведено на рис. 7.



86 г·л⁻¹ Ta;
3M H₂SO₄

Рис. 7. Распределение тантала по ступеням между водной и органической фазами.

Сравнительная характеристика показателей процесса экстракции указанными экстрагентами представлена в табл. 1.

Таблица 1.

Основные показатели процесса разделения тантала и ниобия

Показатель	Экстрагенты		
	80% об. ТБФ и 20% об. ОКЛ-1	60% об. МИБК и 40% об. ОКЛ-1	ОКЛ-2
Экстракция			
Число ступеней противотока	6	6	6
Отношение объемов фаз О:В	1,2:1	1,1:1	1,2:1
Содержание тантала в рафинате, г·л ⁻¹	0,50	0,52	2,1
Извлечение тантала в экстракт, %	99,1	99,0	98,5
Коэффициент разделения, $\beta_{Ta/Nb}$	150	200	120
Промывка			
Состав промывного раствора	Вода	Вода	Вода
Число ступеней противотока	5	5	5-6
Отношение объемов фаз О:В	(12-7):1	(12-7):1	(10-5):1
Потери тантала на стадии промывки, %	5-6	3-4	2-3
Резэкстракция			
Состав резэкстрагирующего раствора	Вода	Вода	Вода
Число ступеней противотока	7	7	6-7
Отношение объемов фаз О:В	3:1	3:1	3:1
Содержание тантала в резэкстракте, г·л ⁻¹	85	90	139
Общее извлечение Та из исходного раствора, %	95,5	96,8	96,5

После двукратной экстракции на установке был получен резэкстракт содержащий 140-164 г·л⁻¹ тантала. Из него в качестве конечного продукта выделяли оксид тантала. Для этого проводили осаждение гидроксида тантала раствором аммиака, который отделяли, промывали на фильтре, сушили при 373-393 К в течение 4 часов и затем прокаливали на воздухе при 1233 К в течение 1 часа. Полный состав полученного таким образом оксида тантала представлен в табл. 2.

Таблица 2.

Типичный состав Ta₂O₅, получаемого с применением экстракции октанолом-2 и смесями МИБК и ТБФ с октанолом-1

Компонент	Содержание, мкг·г ⁻¹	Компонент	Содержание, мкг·г ⁻¹
Ta ₂ O ₅ *	99,995*	Mg	< 10
Nb	10	Na	15
Al	12	P	< 7
Ca	10	Si	< 10
Co	< 5	Ti	< 2
Fe	< 1	W	< 10

Выполненный эксперимент показывает, что октанол-2 и смесями МИБК и ТБФ с октанолом-1 можно использовать для отделения тантала от ниобия и сопутствующих элементов и получения его чистого оксида. Найденные условия и режимы можно рекомендовать для использования на промышленных установках.

* Содержание выражено в масс. %.

Экстракционная подготовка танталовых объектов к анализу методом ICP-AES

Та-содержащие объекты (Та-объекты) чрезвычайно разнообразны. Даже самые современные высокочувствительные многоэлементные методы (AAS, XRFs, ICP-AES, ICP-MS и NAA) не всегда могут быть использованы для их анализа. В значительной мере это обусловлено матричным эффектом. Часто из-за этого возникают проблемы с правильностью и чувствительностью анализа. Только после удаления Та-матрицы становится возможным достоверное количественное определение следовых концентраций других элементов (от $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ до $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$). Применяемые для решения этой задачи известные методы недостаточно универсальны, возможность их применения во многом ограничена составом и агрегатным состоянием анализируемого или перерабатываемого объекта. Для их реализации требуются труднодоступные или недостаточно устойчивые реагенты. Они многостадийны, часто приходится выполнять сложные и длительные операции по изменению состава водного раствора, что, как правило, является источником значительной неопределенности данных. Кроме того, они недостаточно эффективны и плохо сочетаются с широко распространенной фторидной и фторидно-сульфатной схемами переработки и получения тантала и ниобия.

Существует потребность в разработке простых и универсальных схем анализа, при реализации которых использовались бы легкодоступные эффективные экстрагенты, не мешающие проведению аналитических измерений и не ухудшающие качество конечной Та-продукции.

Принимая во внимание ранее полученные результаты, изучали возможность отделения танталовой матрицы октанолом-2, и смесями октанола-1 с ИАС и МИБК. Критерием применимости экстрагента считали степень извлечения тантала и полноту сохранения первоначального содержания элементов примесей в водном растворе после проведения полного цикла подготовки раствора к анализу.

Все три изученных экстрагента обеспечивают практически полную экстракцию тантала, однако при этом в органическую фазу переходит ~ 10-25% многих примесных элементов. В случае октанола-2 однократная промывка водой при соотношении объемов фаз $V_o:V_v = (10\div11):1$ позволяет перевести извлеченные примеси полностью обратно в водный раствор. В объединенном водном растворе их содержание составляет 98-100% от содержания в исходном водном растворе тантала. В случае смесей ОКЛ-1 с МИБК и ИАС однократная промывка экстракта не приводит к полному извлечению Nb, Cu, Fe, Mo и Zn. Двукратная промывка практически обеспечивает количественное извлечение всех примесей.

На основе известных приемов пробоподготовки и полученных экспериментальных данных разработана схема экстракционной подготовки Та-образца к анализу на содержание примесей. Эта схема включает следующие этапы:

- вскрытие образца и переводение определяемых элементов во фторидный или фторидно-сульфатный раствор;

- корректировка состава анализируемого раствора для создания оптимальных концентраций серной кислоты и фторид-иона;
- отделение Ta-матрицы путем экстракции тантала 40% смесью октанола-1 или изопентанола с метилизобутилкетонем;
- промывка полученного экстракта водой при соответствующем соотношении объемов;
- объединение рафината от экстракции и промывного водного раствора; анализ полученного объединенного раствора.

Таблица 3.

Результаты анализа сертифицированных Ta-продуктов методом ICP-AES с применением экстракции смесью 40% октанола-1 в МИБК

М	Металлический тантал, мкг·г ⁻¹				Ta ₂ O ₅ (TaO-I), мкг·г ⁻¹	
	ТУ 95 20578		ТУ 95 25188		ТУ 48 -4- 40878	
	Сертиф.	Найдено	Сертиф.	Найдено	Сертиф.	Найдено
Ta*	≥ 99,7	99,7±0,2		99,8±0,1		99,96±0,05
Nb	≤2500	2400±50	≤1000	1050±70	≤200	158±10
Mo	≤10	7±1	≤10	6±1	≤0,5	< 0,3
W	≤30	19±3	≤30	< 15	≤1	< 0,6
	(≤30+30 ^{**})±1	58±3	(≤30+30 ^{**})±1	46±3		
Ti	≤10	6±1	≤8	< 4	≤1	< 0,3
Fe	≤50	51±4 (48±3) ^{***}	≤20	18 ± 3	≤5	4±1
	(≤50+30 ^{**})±1	82±4	(≤20+30 ^{**})±1	57±6		
Al	≤10	< 8	≤3	< 1	≤5	3±1
	(≤10+30 ^{**})±1	36±2	(≤3+30 ^{**})±1	31±2		
Cr	≤6	4±1 (3±1,1) ^{***}	≤5	3±1	≤0,5	< 0,1
Mn	≤3	< 2 (1,3±0,5) ^{***}	≤3	< 2	≤0,1	< 0,5
Ni	≤1	< 0,6	≤5	2±1	≤0,2	< 0,3
Cu	≤5	3±1 (2,6±0,7) ^{***}	≤10	8±1		
Ca	≤20	19±2 (18±1,5) ^{***}	≤20	16±1		
Mg	≤3	< 2,5	≤3	4±1		

Методика экстракционно-ICP-AES определения примесей в Ta-образцах.

Руды, концентраты, оксиды. 0,5-1 г. образца помещают в стеклоглеродную чашку, обрабатывают 5 мл смеси HF : HNO₃ (HClO₄) : H₂SO₄(H₂O) = 8:1:1 при нагревании до 373-393 К. Добавляют 1-1,5 мл H₂SO₄ (конц.) и упа-

* содержание выражено в масс. %.

** Дополнительно введено в виде стандартного раствора.

*** Значение определено атомно-абсорбционным методом

ривают до появления густых белых паров. Раствор охлаждают, добавляют необходимый объем H_2SO_4 (конц.) и HF (конц.), количественно переносят в мерную полиэтиленовую колбу и разбавляют деионизованной водой. Концентрация H_2SO_4 в приготовленном растворе должна составлять 2,0-2,8 М, соотношение $\Sigma(\text{Ta}+\text{Nb}) : \text{F} = 1 : (5,9-6,2)$. Отбирают аликвотный объем приготовленного раствора, добавляют равный объем (0,9-1,2) экстрагента (ОКЛ-2, смесь ИАС или ОКЛ-1 в МИБК), встряхивают в течение 5 минут. После этого дают смеси отстояться до полного просветления или центрифугируют, после чего фазы разделяют. Если необходимо, повторно проводят экстракцию свежей порцией экстрагента из полученного при первой экстракции рафината. Экстракты объединяют и 1-2 раза промывают деионизованной водой при соотношении $V_0 : V_{\text{в}} = (10-16) : 1$. Промывные воды вместе с последним рафинатом переносят в мерную колбу, разбавляют 2М H_2SO_4 и анализируют методом ICP-AES.

Раствор. Перед операцией по отделению танталовой матрицы проводят корректировку состава анализируемого раствора. Регулирование содержания свободного фторид-иона проводят путем добавления карбоната лантана (иттрия) или фторида натрия (фтороводородной кислоты), а кислотности - добавлением H_2SO_4 или гидрата аммония.

Эффективность предлагаемой методики была проверена на сертифицированных образцах металлического тантала и его оксида (табл.3). Правильность определения некоторых элементов (W, Fe и Al) была дополнительно проверена методом «введено - найдено» путем введения их в систему перед началом проведения вскрытия образца. Правильность методики была проверена путем сравнения средних значений, полученных методом ICP-AES и методом AAS для Ca, Cu, Cr, Fe и Mn.

Полученные данные свидетельствуют об эффективности разработанной схемы экстракционной подготовки танталосодержащих образцов к анализу методом ICP-AES. Она обеспечивает необходимую полноту отделения примесных элементов от тантала, требуемую воспроизводимость и правильность анализа.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое изучение экстракции тантала, ниобия и сопутствующих элементов из слабокислых фторидно-сульфатных растворов алифатическими спиртами, циклогексанолам и их смесями с нейтральными кислородсодержащими соединениями. Установлено, что по совокупности физико-химических и экстракционных свойств, растворимости и доступности, наиболее приемлемыми для практического применения являются октанола-1 и изопентанола с метилизобутилкетонами сопоставимы с лучшим представителем октанолов - октанолом-2.

2. Обнаружен синергетический эффект для тантала и антисинергетический для ниобия при экстракции смесями октанола-1 и кетонов. Разделяющая способность смесей возрастает в ряду: метилизобутилкетон < октанон-2 <

циклогексанон < дибутилкетон. Для экстракции тантала целесообразно применение 40-60% смесей октанолов и пентанолов с МИБК. Смесь циклогексанола с кетонами обеспечивает групповое извлечение тантала и ниобия.

3. Найдены оптимальные условия селективной экстракции тантала в присутствии ниобия и большого числа других элементов. Экстрагент – октанол-2 и смеси октанола-1 или изопентанола с метилизобутилкетонам (60:40) и трибутилфосфатом (20:80). Водная фаза – 2-3 М серная кислота, соотношение $Me: F = 1: (6 \div 6,2)$. Изучено распределение примесных элементов при экстракции и реэкстракции наиболее эффективными экстрагентами и найдены оптимальные условия их отделения от тантала.

4. Методами распределения, ИК и ЯМР-спектроскопии, элементным анализом изучен состав экстрагируемых комплексов.

5. Предложена экстракционная схема выделения и отделения тантала от ниобия и сопутствующих элементов для анализируемых и технологических растворов с применением октанола-2 и смесей октанола-1 с кетонами. Проверена ее эффективность на модельных и реальных объектах. Предложен экстракционный способ удаления танталовой матрицы при подготовке танталосодержащих образцов к анализу на содержание следовых количеств примесных элементов методом ICP-AES. Разработана методика экстракционно-ICP-AES определения примесей в Ta-образцах. Методика проверена на сертифицированных образцах сравнения.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Травкин В.Ф., Агулянский А.И., Глубоков Ю.М., Карамушко Е.В. Экстракционная технология извлечения тантала. // Цв. Metallургия. – 1998. - № 8-9. - С. 18-22.
2. Травкин В.Ф., Агулянский А.И., Глубоков Ю.М., Карамушко Е.В. Экстракционная технология извлечения ниобия. // Цв. Metallургия. - 1999. - № 4. - С. 19-22.
3. Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф., Ильин Е.Г., Ковалев В.В., Карамушко Е.В. Экстракция тантала и ниобия алифатическими спиртами. // Цв. Metallургия. - 2001. - № 10. - С.23-27.
4. Карамушко Е.В., Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М. Экстракционный процесс разделения тантала и ниобия. // Сборник научных трудов химических кафедр естественнонаучного факультета МИТХТ. - 2000. - С 92-96.
5. Карамушко Е.В., Емельянов В.И., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Экстракция тантала и ниобия из фторидно-сульфатных кислых растворов алифатическими спиртами. // Тез. докл. 35 Всероссийская науч. конф. по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. М.: РУДН, 2000. - С.2.
6. Карамушко Е.В., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Экстракция тантала и ниобия октанолами различного строения. // Тез. докл. 12 Российская конференция по экстракции.: Изд-во РХТУ, 2001.- С. 36.

7. Коваль Е.В., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Экстракционная технология разделения тантала и ниобия. // Тез. докл. 10 Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии-2004».: Издательство «Политехник», ВолгГТУ, 2004. - Т.1. - С. 370-371.
8. Коваль Е.В., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Место и роль алифатических спиртов среди экстрагентов тантала и ниобия. // Материалы заочной электронной конференции «Приоритетные направления развития науки, технологии и техники (15-20 марта 2005 г.). Успехи современного естествознания. - 2005. - №6. - С.35-36.
9. Коваль Е.В., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Спирты и их смеси в качестве экстрагентов тантала и ниобия. // Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2005». М.: МГУ, 2005. Секция Химия. - Т.1. - С.22.
10. Коваль Е.В., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Спирты и их смеси с другими нейтральными экстрагентами в технологии тантала и ниобия.// Тез. докл. Первая научно-техническая конференция молодых ученых «Наукоемкие технологии». М.: МИГХТ, 2005г.- Т.2. - С. 13-14.
11. Коваль Е.В., Румянцев П.Г., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Влияние природы равновесных фаз на распределение спиртов и кетонов. // Каталог докладов. 3 Международная конференция «Экстракция органических соединений « ЭОС-2005» Воронеж.: ВГТУ, 2005 г. - С.102.

Патенты:

1. Коваль Е.В., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Способ экстракционного разделения тантала и ниобия из кислых фторидно-сульфатных растворов. // Патент RU № 2245305 выдан 27 января 2005.
2. Коваль Е.В., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Способ экстракционного разделения тантала и ниобия из кислых фторидно-сульфатных растворов. // Патент RU №2269582 выдан 10 февраля 2006.

Отпечатано в ООО «Компания Спутник+»

ПД № 1-00007 от 25.09.2000 г.

Подписано в печать 10.03.06

Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,38

Печать авторефератов (095) 730-47-74, 778-45-60

2006A
5976

- 5976