

## ОТЗЫВ

официального оппонента **Пашкевича Дмитрия Станиславовича**  
на диссертационную работу Овсянниковой Надежды Владимировны «Разработка  
фторидной технологии получения титана высокой степени чистоты»  
по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов на  
соискание ученой степени кандидата технических наук

### **Актуальность темы диссертации.**

Титан имеет самое широкое применение в современной промышленности. Электровакуумная техника и полупроводниковая электроника, атомная энергетика, авиация и ракетостроение, химическое машиностроение, производство специальных сталей, твердых, жаропрочных и коррозионностойких сплавов – это далеко не полный перечень областей техники, в которых широко используют титан, его сплавы и соединения. Российская титановая промышленность представляет собой одну из наиболее передовых, динамично развивающихся отраслей металлургии.

В диссертационной работе выполнены исследования по разработке научных основ промышленной технологии получения титана из его концентратов с применением элементного фтора, поэтому диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

В настоящее время в промышленности применяют в основном металлотермическое восстановление тетрахлорида титана металлическим магнием, называемое Кролл-процессом. Однако этот метод, разработанный в 1928 г., обладает рядом существенных недостатков, главный из которых состоит в образовании значительного количества токсичных хлорсодержащих отходов, сильно загрязняющих окружающую среду. Несмотря на множество предложенных в последнее время способов получения металлического титана, Кролл-процесс до сих пор остается основной промышленной технологией его получения. В связи с этим разработка принципиально новой технологии получения металлического титана является чрезвычайно актуальной задачей.

### **Научная новизна:**

– показано, что фторирование ильменитовых концентратов элементным фтором с целью получить  $\text{TiF}_4$  необходимо проводить при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4-5 мин, а рутиловых концентратов - при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3-4 мин. Фторирование ильменитовых концентратов наиболее полно описывается уравнением Яндера (величина достоверности аппроксимации  $R_2=0,9383$ ). Для описания фторирования рутиловых концентратов лучше всего использовать уравнение Гистлинга ( $R_2=0,9581$ ). Величины предэкспоненциального множителя для ильменитовых и рутиловых концентратов составляют  $3,063$  и  $0,81\text{ мин}^{-1}$ , а значения энергии активации ( $E_a$ ) равны  $24,6$  и  $37,6\text{ кДж/моль}$  соответственно;

– при взаимодействии тетрафторида титана с расплавом фторидной эвтектики  $\text{LiF}$  ( $0,465\text{ M}$ )- $\text{NaF}$  ( $0,115\text{ M}$ )- $\text{KF}$  ( $0,42\text{ M}$ ) показано, что образуются комплексные фторидные соли  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  и  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ . При увеличении концентрации тетрафторида титана от  $2,58$  до  $7,75\text{ \%}$  (от  $1$  до  $3\text{ \%}$  в пересчете на  $\text{Ti}$ ) электролиз необходимо проводить при  $540\text{--}590\text{ }^\circ\text{C}$ , катодной плотности тока  $4,2\text{--}6,3\text{ А/см}^2$  и количестве пропущенного электричества  $22,9\text{ А}\cdot\text{ч}$ , в этом случае выход по току составляет  $47,2\text{--}48,5\text{ \%}$ ;

– установлено, что при проведении отмывки катодного осадка от фторидных солей электролита безводным  $\text{HF}$  при  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  образуются жидкие гидрофториды  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ , а титановый порошок не взаимодействует с  $\text{HF}$  и остается в твердом состоянии. В отмытом

HF титановом порошке содержание примесей в 5-6 раз меньше, чем в титановой губке, полученной методом Кролла;

– впервые разработаны общая принципиальная схема предлагаемой технологии с использованием элементарного фтора в качестве фторирующего реагента, схемы процессов фторирования титаносодержащих концентратов, электролитического восстановления титана из его тетрафторида и отмывки титанового порошка из фторсодержащего катодного осадка.

**Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации,** подтверждается использованием приборов, прошедших поверку: магнитного секторного масс-спектрометра высокого разрешения JMS-700 (производство JEOL Ltd Япония); масс-спектрометра ELAN DRC-II (производитель Perkin-Elmer); спектрофотометра КФК-3 (производитель «ЗОМЗ» Россия). Количество проанализированных проб и образцов соответствует технической степени надежности (коэффициент Стьюдента 0,95).

**Научная и практическая значимость полученных автором результатов** состоит в экспериментальном уточнении условий проведения процессов фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов элементарным фтором с целью получить  $TiF_4$ , экспериментальном определении близких к оптимальным условий электролитического восстановления тетрафторида титана в расплаве фторидных солей щелочных металлов и отмывки титанового порошка от фторидных солей щелочных металлов фторидом водорода.

Синтезирован титановый порошок высокой степени чистоты, содержание примесей в котором не превышает 0,042 % по сравнению с 0,26 % в титановой губке, полученной методом Кролла. Разработаны принципиальные технологические решения для процессов фторирования титановых концентратов фтором, электролитического получения титанового порошка из  $TiF_4$  и отмывки полученного порошка от фторидов щелочных металлов, компонентов электролита, фторидом водорода. Преимущество предлагаемого процесса состоит в многократном рецикле элементарного фтора и безводного фтороводорода, позволяющее сократить количество отходов и обеспечить высокую эффективность фторидного процесса.

Диссертация изложена на 162 страницах, включая 55 рисунков, 28 таблиц, состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы из 126 названий работ Российских и зарубежных авторов и 2-х приложений.

**Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям.**

Во **введении** подробно обоснована актуальность проблемы, определены цели и задачи исследования.

В **первой главе** выполнен обзор литературы по существующим методам химической переработки титановых концентратов для получения металлического титана. Эти методы ограничиваются двумя группами процессов – металлотермическим восстановлением тетрахлорида титана с использованием в качестве восстановителей щелочных и щелочноземельных металлов и процессами электролиза, с использованием как катода или анода из титаносодержащего материала, так и электродов из материалов, не содержащих титан.

Во **второй главе** дана характеристика объекта и методов исследования. Приведен химический состав ильменитового концентрата, полученного из руды месторождения Ха

Тинь (Вьетнам) и Тарского месторождения титановых концентратов (Россия, Омская область), а также состав рутиловых концентратов Кусинского месторождения (Украина). Описаны характеристики оборудования, используемого при проведении процессов и приборы для выполнения анализа получаемых в экспериментах веществ. Представлены схемы установок и отдельных аппаратов для проведения процессов фторирования, электролиза и отмывки полученного катодного осадка.

**Третья глава** посвящена изучению процесса фторирования титановых концентратов. Проведен термодинамический анализ химических реакций взаимодействия фторирующих реагентов с рутиловым и ильменитовым концентратами. В качестве фторирующих реагентов рассмотрены безводный фтороводород и элементный фтор. Обоснован выбор элементного фтора в качестве фторирующего реагента. При выполнении кинетических исследований фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов элементарным фтором изучены зависимости изменения степени превращения во времени в температурном диапазоне 400-700 °С. Определены значения кажущейся энергии активации для рутиловых концентратов 24,6 кДж/моль, для ильменитовых концентратов – 37,6 кДж/моль и величин предэкспоненциального множителя для рутиловых концентратов 3,063 мин<sup>-1</sup>, а для ильменитовых концентратов – 0,81 мин<sup>-1</sup> в кинетических уравнениях Гистлинга и Яндера.

В **четвёртой главе** выполнены исследования по электролитическому получению титанового порошка в диапазоне концентраций тетрафторида титана 2,58-7,75 % (1-3 % в пересчете на Ti<sup>4+</sup>) в расплаве эвтектики фторидов лития, натрия и калия. Показано, что электролиз протекает в 2 этапа. На 1-ом этапе образуются соединения K<sub>2</sub>NaTiF<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>TiF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>TiF<sub>6</sub>, в которых титан находится в трехвалентном состоянии (Ti<sup>3+</sup>); на 2-ом этапе выделяется металлический Ti. Выход по току зависит от катодной плотности тока и от количества пропущенного через расплав электричества, имеет оптимальное значение, изменяющееся в пределах 47,2-48,5 %, и достигается при катодной плотности тока от 4,2 до 6,3 А/см<sup>2</sup> и количестве электричества 22,9 А·ч. При взаимодействии TiF<sub>4</sub> с NaF и KF одновременно протекают процессы диссоциации и восстановления Ti<sup>4+</sup> с образованием Ti<sup>3+</sup> в виде комплексного аниона – TiF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Скорость образования K<sub>2</sub>NaTiF<sub>6</sub> резко возрастает при пропускании тока через расплав фторидных солей.

**Пятая глава** посвящена исследованию двух технологий отмывки титанового порошка от фторидов щелочных металлов, компонентов электролита – «кислотной» отмывки и отмывки безводным HF. Применение безводного HF обеспечивает практически полное исключение выбросов твердых, жидких и газообразных химически вредных веществ в окружающую среду. Основной реагент (безводный HF) многократно используется за счет его рецикла в ходе отмывки. В получаемом титановом порошке содержание примесей после отмывки от фторидной эвтектики не превышает 0,1 %, что до 5 раз ниже, чем в титановом порошке марки ТГ-Тв, получаемом с помощью Кролл-процесса. Обеспечивается эффективность очистки как от металлических примесей, так и от примесей неметаллов – углерода, кислорода и азота, что особенно важно, поскольку при низком их содержании обеспечивается ключевое свойство титана – его пластичность и возможность использования в процессах изготовления деталей, работающих в «напряженных» условиях. Полученный титановый порошок, соответствует требованиям к материалу для изготовления изделий из компактного титана и его сплавов.

В **шестой главе** приведены принципиальные схемы предлагаемой фторидной технологии и схемы процессов запуска технологии, фторирования и отмывки титанового



порошка из полученного катодного осадка. При проведении этих процессов реализуется рецикл элементного фтора на стадиях «фторирование-электролиз» и безводного фтороводорода при отмывке катодного осадка. Это позволяет сократить количество используемых в технологии реагентов и уменьшить количество промышленных отходов.

**В заключении и выводах** приведены основные результаты диссертационной работы. Обоснована возможность применения процессов фторирования титановых концентратов фтором с получением  $TiF_4$ , электролитического получения титана из  $TiF_4$  в расплаве фторидов щелочных металлов и разделения полученного титана и компонентов электролита отмывкой фторидом водорода. Предлагаемый фторидный процесс позволяет получить не только высококачественный конечный продукт – титановый порошок, но и обеспечить минимальное загрязнение окружающей среды.

Основные положения, результаты и рекомендации, отражающие результаты исследований, автор докладывал на восьми Международных и Всероссийских научно-технических конференциях. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Scopus. Указанные материалы подтверждают достаточность проведенной апробации результатов выполненной диссертации и личного вклада диссертанта Овсянниковой Надежды Владимировны.

Предложенные в шестой главе технологические решения фторидной переработки ильменитовых и рутиловых концентратов могут быть использованы при разработке новых проектов обогащения ильменитовых руд в научно-исследовательских и проектных организациях.

#### **Личный вклад автора.**

Автором сформулированы основные задачи исследований, проведено теоретическое обоснование и экспериментальное изучение кинетических закономерностей получения тетрафторида титана. На лабораторной установке выполнены исследования по определению основных параметров процесса фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов. На экспериментальной установке определены условия проведения процесса электролитического разложения тетрафторида титана в расплаве эвтектики фторидных солей щелочных металлов. Найдены условия выделения титанового порошка из катодного осадка, полученного в процессе электролитического восстановления титана.

#### **Соответствие автореферата основному содержанию диссертации.**

Текст автореферата полностью отражает основное содержание диссертации.

#### **Замечания по диссертации.**

1. Название диссертации представляется не очень удачным. Правильнее было бы говорить о разработке нового, фторидного, метода получения титана из рутилового и ильменитового концентратов или о научных основах технологии, а не о самой технологии.

2. Известно, что фтор является достаточно дорогостоящим и относительно малотоннажным продуктом, по крайней мере, по сравнению с хлором – мировое производство хлора в сотни раз превышает мировое производство фтора. И хотя авторы вполне резонно говорят о рецикле фтора в технологии, но это касается в основном рутила. При применении же ильменита (а также других титановых руд, например, титанита) нужно будет решать вопрос о возвращении в производственный цикл фтора, который расходуется на образование фторидов металлов, отличных от титана, для ильменита – фторида железа. Этот вопрос авторами освещён недостаточно. Особенно с учётом того,

что природные запасы ильменита в 10 раз превышают аналогичный показатель для рутила.

3. В главе, посвящённой кинетическому исследованию, сказано, что режим фторирования образцов титановых концентратов переходит из стационарного теплового (близкого к изотермическому) в нестационарный тепловой режим (режим горения). Если это действительно происходит (не вполне ясно, как автор фиксировал факт воспламенения), то полученные в режиме горения результаты нельзя использовать для построения кинетической модели по использованной методике, применение которой возможно только для изотермического режима фторирования.

4. При электролитическом восстановлении титана показано, что выход по току составляет около 50%. Связано ли это с протеканием побочных электролитических реакций восстановления других фторидов, входящих в состав электролита? Если нет, то на что расходуется половина количества электричества, подаваемого в электролизёр?

6. В главе, посвящённой разделению восстановленного титана и компонентов электролита, рассматривают два способа отмывки – «кислотный» и с помощью фторида водорода. При этом не ясно, для чего использовать «кислотный» метод, например с применением хлорида кальция и соляной кислоты, если в этом случае все компоненты электролита переходят в хлориды, а весь фтор находится в виде дифторида кальция, который выводят из процесса? Ведь в случае со фторидом водорода извлекаемые фториды щелочных металлов могут быть вновь направлены на приготовление электролита и фтор, таким образом, не теряется.

7. Автор применяет формулировки типа «аппаратурно-технологическая схема». Правильно было бы говорить о принципиальных технологических решениях или блок-схеме. Аппаратурно-технологическая схема – это обычно гораздо более глубоко проработанный документ, чем описано в диссертации.

Следует отметить, что указанные выше замечания не меняют общей положительной оценки представленной диссертации и научной работы по актуальной теме. Таким образом диссертационная работа Овсянниковой Надежды Владимировны выполнена на актуальную тему на высоком научно-техническом уровне, является законченным научным исследованием, соответствует требованиям паспорта специальности 2.6.8 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов». Использование научно обоснованных технологических решений, полученных диссертантом, позволит внести существенный вклад в ускорение научно-технического прогресса при решении проблемы глубокой химической переработки ильменитовых и рутиловых концентратов с получением титановых порошков высокой степени чистоты как во Вьетнаме, так и в России.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.**

Диссертационная работа соответствует п.п. 2.1-2.5 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», утвержденного приказом ректора ТПУ 362-1/од от 28.12.2021г. (dis.tpu.ru).

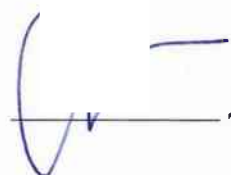
**Заключение.**

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация Овсянниковой Надежды Владимировны «Разработка фторидной технологии получения титана высокой степени чистоты» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Диссертация является

законченной научно-квалификационной работой, а Овсянникова Надежда Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Я, Пашкевич Дмитрий Станиславович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Пашкевич Дмитрий Станиславович  
доктор технических наук,  
старший научный сотрудник,  
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский  
политехнический университет Петра Великого»,  
профессор Высшей школы  
прикладной математики  
и вычислительной физики  
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург,  
ул. Политехническая, д. 29.  
Телефон +7 9  
Эл. почта: [pashkevich-ds@yandex.ru](mailto:pashkevich-ds@yandex.ru)

 Д.С. Пашкевич

Подпись доктора технических наук  
Пашкевича Д.С. удостоверяю  
И.О. проректора по научной работе СПбПУ  
В.В. Сергеев



24.10.2023

*Печать организации*

  
(подпись)