

ОТЗЫВ

официального оппонента диссертационного совета ДС.ТПУ.21 **Ложкомоева Александра Сергеевича** 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.

Несмотря на то, что впервые металлический титан был получен 1825 г., т.е. почти 200 лет назад, о нем имелись неверные представления как о хрупком, трудно обрабатываемом металле. Титан почти не привлекал к себе серьезного внимания исследователей ни в одной стране мира. Примерно сто лет назад во всем мире добывалось до 5 тысяч тонн ильменитового концентрата. Однако за последнее время наблюдается колоссальное развитие металлургии титана, о чем свидетельствует увеличение добычи ильменитового концентрата примерно в 1000 раз, а сам титан из лабораторной редкости превратился в конструкционный металл, производящийся сотнями тысяч тонн в год. Области применения этого металла, обладающего уникальными свойствами, постоянно расширяются.

В работе Овсянниковой Надежды Владимировны решается задача разработки основ технологии глубокой химической переработки рутиловых и ильменитовых концентратов месторождения Ха Тинь (Вьетнам) и Тарского месторождения (Россия, Омская область).

В частности определены условия проведения процессов фторирования этих концентратов элементным фтором, электролитического получения титана в расплаве фторидов лития, натрия и калия и выделения порошка металлического титана из катодного осадка фторидных солей щелочных металлов.

Последующее внедрение разработанных в диссертации основ технологии фторидной переработки титановых концентратов вышеуказанных месторождений будет способствовать развитию технологии комплексной переработки титановых руд.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки принципиально новой фторидной технологии переработки титановых концентратов с получением порошка металлического титана высокой степени чистоты, содержание примесей в котором ниже, чем в титановой губке, получаемой с помощью широко распространенного Кролл-процесса.

Необходимо обратить внимание на то, что диссертация Овсянниковой Надежды Владимировны соответствует приоритетному направлению развития науки и техники в Российской Федерации (указ Президента РФ №899 от 07.06.2011 г. и доп. согласно Указу Президента РФ от 16.12.2015 г. № 623).

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что:

– впервые показано, что процесс фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов элементным фтором необходимо проводить при 550-700 °С в

течение 3-5 мин. Этот процесс лимитируется диффузионными явлениями, а не скоростью самого процесса, поскольку величины предэкспоненциального множителя для указанных концентратов в соответствующих кинетических уравнениях составляют 3,063 и 0,81 мин⁻¹, а значения энергии активации (E_a) равны 24,6 и 37,6 кДж/моль соответственно;

– электролитическое восстановление титана в расплаве эвтектики фторидов лития, натрия и калия необходимо проводить в диапазоне концентраций тетрафторида титана от 2,58 до 7,75 % (от 1 до 3 % по Ti) при 540-590 °С, выходе по току 47,2-48,5 %, катодной плотности тока 4,2-6,3 А/см² и количестве пропущенного электричества 22,9 А·ч;

– установлено, что в ходе отмычки титанового порошка от фторидов Li, Na и K безводным HF при -40 °С эти фториды превращаются в гидрофториды, находящиеся в жидкой фазе, а титановый порошок не взаимодействует с HF и остается в твердом состоянии.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена использованием современных физико-химических и физических методов анализа, обширным набором экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения работы.

В этой связи основные выводы работы не вызывают сомнения.

Научная и практическая значимость работы состоит в том, что автором найдены конкретные условия проведения процессов фторирования титановых концентратов, электролитического выделения титанового порошка и отделения титана от полученного катодного осадка. Синтезирован титановый порошок высокой степени чистоты, содержание примесей в котором ниже, чем в титановой губке, полученной по хлоридной технологии методом Кролла.

Разработаны общая технологическая схема фторидной технологии и схемы каждого из процессов, входящих в общую схему.

При проведении исследований соискателем:

– изучено влияние времени фторирования на степень превращения титана в рутиловом и ильменитовом концентратах от температуры фторирования в диапазоне 580-830 °С и 400-700 °С; показано, что кинетика этих процессов описывается уравнениями Гистлинга и Яндера соответственно;

– при проведении исследований механизма восстановления тетрафторида титана во фторидном расплаве солей щелочных металлов установлено, что восстановление протекает через стадию образования трехвалентного титана, которая определяет скорость процесса;

– в ходе отмычки титанового порошка от фторидных солей электролита показано, что процесс необходимо проводить при -40 °С и 20 %-ном избытке HF относительно стехиометрически необходимого количества.

Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка литературы из 126 источников, 2-х приложений и представляет собой завершённое исследование. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц и 55 рисунков. Содержание и структура представленной работы соответствуют заявленной специальности и поставленным цели и задачам.

Во **введении** кратко описано состояние исследований в данной области науки и техники, обосновывается актуальность диссертации, формулируются цель и задачи исследований.

Глава 1 посвящена описанию современного состояния проблемы химической переработки титановых концентратов, определяющейся особенностями этих концентратов, их составом, а также требованиями к получаемому титановому порошку. Описаны принципиальные схемы химической переработки ильменитовых и рутиловых титановых концентратов.

Обоснованы актуальность исследований, сформулированы цель и задачи.

В **Главе 2** охарактеризован объект исследования, приведены характеристики применяемого оборудования для проведения процессов и анализа полученных материалов и описаны схемы используемых для проведения исследований технологических установок.

В **Главе 3** диссертации приведены результаты термодинамических расчетов по фторированию рутилового и ильменитового концентратов безводным фтороводородом и элементным фтором и представлены результаты кинетических исследований фторирования указанных концентратов элементным фтором, выбраны кинетические уравнения, наиболее точно описывающие процесс фторирования, определены значения энергий активации и предэкспоненциального множителя в кинетических уравнениях.

В **Главе 4** обоснованы преимущества применения тетрафторида титана в процессе электролиза по сравнению с его тетрахлоридом, выбран состав фторидной эвтектики, описаны процессы получения титансодержащего фторидного расплава и электролиза тетрафторида титана в расплаве фторидных солей, исследованы зависимости выхода по току от катодной плотности тока и от количества прошедшего через расплав электричества, изучены процессы, протекающие в расплаве, и процессы диссоциации, представлен механизм электролиза, получены вольтамперные зависимости многокомпонентных титансодержащих фторидных расплавов.

В **пятой главе** проведено обоснование выбора реагентов и условий отмывки титанового порошка от фторидных солей электролита из катодного осадка, описаны условия проведения процессов «кислотной отмывки» и отмывки безводным фтороводородом. Изучено влияние температуры отмывки безводным фтороводородом на изменение массы катодного осадка и избытка фтороводорода на скорость растворения фторидных солей катодного осадка, приведены химический и гранулометрический составы полученного титанового порошка.

В **Главе 6** представлена принципиальная схема фторидной технологии синтеза титанового порошка из ильменитового или рутилового концентратов. Также приведены схемы линий запуска процесса, фторирования, электролитического получения титана, отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита, входящих в основную схему и приведено их описание.

В **заключении и выводах** перечисляются основные полученные результаты, на основе которых сформулированы положения, выносимые на защиту.

Все основные положения и результаты диссертационной работы прошли широкую апробацию на международных и всероссийских научных конференциях, опубликованы в 2 статьях в изданиях, входящих в перечень ВАК, 4 статьях в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Scopus и могут найти применение в научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях при решении задач, связанных с разработкой технологий обогащения и переработки титансодержащих ильменитовых концентратов, а также проведения прикладных исследований в таких организациях как: ФГБУ «ВИМС» (г. Москва), АО «Гиредмет» (г. Москва), АО «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург) и др.

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.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертации:

1. В литературном обзоре недостаточно внимания уделено применению фторидной технологии (с применением элементного фтора) получения титана другими авторами (патент RU 2298589 С2, патент WO 2005/056844 А1, работы Карелина В.А.).

2. Перепутаны ссылки на таблицы 2.1, 2.2 стр. 83.

3. На стр. 94-95 при описании процесса фторирования ильменитовых концентратов указано, что выделяется «громадное» количество тепла. Вместо слова «громадное» желателен видеть численный эквивалент.

4. Обращает на себя внимание неединообразное оформление подписей к рисункам и названия таблиц. Также в тексте диссертации присутствует ряд опечаток, в целом, не влияющих на общее положительное впечатление от работы.

5. На стр. 104 указано об отсутствии сведений в литературе о получении титанового порошка из TiF_4 электролитическим методом из эвтектики $LiF-NaF-KF$, однако при беглом анализе литературы находятся работы, в которых описано применение данного метода (Karelin V. A. et al. Application of the electrolysis for the purposes of receiving titanium-based powders from fluoride fusions //Procedia Chemistry. – 2014. – Т. 11. – С. 49-55., https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:53125273).

6. Нет ссылки на источник (Карелин В. А., Каменева О. В. Фторидный метод переработки рутилового концентрата //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2006. – Т. 309. – №. 3. – С. 94-98.) при описании рисунков 3.4-3.7.

7. В выводе 1 на стр. 145 несогласовано первое предложение. Словосочетание «при изучении» следовало бы упустить.

8. В таблице 5.2 стр. 129 стоило бы указать процентное содержание Ti в полученных образцах.

9. В работе хотелось бы видеть примерную экономическую оценку от внедрения данной технологии

В целом, текст автореферата и диссертации Овсянниковой Надежды Владимировны написаны достаточно ясным языком, материал изложен в логической последовательности, а приведенные замечания не снижают общего благоприятного впечатления.

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

Диссертация Овсянниковой Надежды Владимировны является законченной научно-квалификационной работой и в полной мере соответствует паспорту специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (п.п. 4, 6, 7, 8, 11).

Диссертационная работа Овсянниковой Надежды Владимировны «Разработка фторидной технологии получения титана высокой степени чистоты», соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, 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), а ее автор, Овсянникова Надежда Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Заключение.

Диссертационная работа 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, Ложкомоев Александр Сергеевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Ложкомоев Александр Сергеевич
доктор технических наук,
заведующий лабораторией
нанобиоинженерии, ведущий
научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
физики прочности и
материаловедения Сибирского
отделения Российской академии
наук (ИФПМ СО РАН),
Россия, 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4
Телефон +7 (382-2) 28-68-25 .
Эл. почта: asl@ispms.tsc.ru


Ложкомоев Александр Сергеевич
« 30 » 10 2023 г.

Подпись Ложкомоева Александра Сергеевича заверяю,

Ученый секретарь ИФПМ СО РАН
Кандидат физико-математических наук


Н.Ю. Матолыгина