

ОТЗЫВ

Дополнительного члена ДС.ТПУ.21 **Ивашкиной Елены Николаевны**
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.

На протяжении уже более 10 лет резко возросла потребность в конструкционных материалах, применяемых в авиационной и ракетной технике, медицинской и других отраслях промышленности, к которым предъявляются жесткие требования по механической, коррозионной и температурной стойкости.

Процессы химической переработки ильменитовых концентратов являются одними из определяющих этапов создания технологии синтеза как титановых порошков, используемых для получения компактных изделий из титана, так и композитных материалов, например, карбида и нитрида титана, получивших в последнее время самое широкое распространение. Этот этап является одним из основных для получения как титановых порошков, так и изделий из титана, от содержания примесей в которых зависят свойства синтезируемых материалов и технико-экономические показатели технологии их синтеза. Бурное развитие технологий, использующих материалы, для работы в условиях повышенных механических нагрузок, давлений и температур (в так называемых «жестких» условиях) привело к резкому росту спроса на высокопрочные материалы на основе титановых композитов.

По этой причине все исследования, связанные с разработкой новых химических технологий синтеза титана, основанные на различных его свойствах – высокой скорости взаимодействия с элементарным фтором, способности восстановления в расплаве фторидных солей щелочных металлов являются чрезвычайно **актуальными** и своевременными.

Научная новизна выполненных в диссертации исследований состоит в том, что:

– установлено, что фторирование ильменитовых концентратов элементарным фтором необходимо проводить при 700 °С в течение 5-7 мин, а рутиловых концентратов при 550 °С в течение 3-5 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 мин⁻¹, а значения энергии активации (E_a) равны 24,6 и 37,6 кДж/моль соответственно.

– при взаимодействии тетрафторида титана с расплавом фторидной эвтектики LiF (0,465 M)–NaF (0,115 M)–KF (0,42 M) показано, что образуются комплексные

фторидные соли Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 . При увеличении концентрации тетрафторида титана от 2,58 до 7,75 % (от 1 до 3 % в пересчете на Ti) выходе по току 47,2-48,5 % достигается при 540-590 °С, катодной плотности тока 4,2-6,3 А/см² и количестве пропущенного электричества 22,9 А·ч.

– показано, что при проведении отмывки катодного осадка от фторидных солей электролита безводным HF с фторидами Li, Na и K образуются устойчивые гидрофториды. При –40 °С гидрофториды Li, Na и K находятся в жидкой фазе, а титановый порошок не взаимодействует с HF и остается в твердом состоянии. В отмывом титановом порошке содержится меньше примесей, чем в титановой губке, полученной методом Кролла.

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

Достоверность полученных в работе результатов исследований 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). На основании этого выводы, сделанные в работе, не вызывают сомнений.

Научная и практическая значимость работы состоит в уточнении условий проведения процессов фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов элементарным фтором, электролитического восстановления тетрафторида титана в расплаве фторидных солей электролита, отмывки титанового порошка от фторидных солей щелочных металлов, определении технологических параметров этих процессов и экспериментальном подтверждении выбранных условий.

Синтезирован титановый порошок высокой степени чистоты, содержание примесей в котором не превышает 0,042 % по сравнению с 0,26 % по сравнению с титановой губкой, полученной методом Кролла. Разработаны аппаратурно-технологические схемы процессов фторирования, электролитического получения титанового порошка из его тетрафторида и отмывки полученного порошка от фторидных солей электролита. Преимущество предлагаемого процесса состоит в многократном рецикле элементарного фтора и безводного фтороводорода, позволяющее обеспечить высокую эффективность фторидного процесса.

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 завершенное 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.

В первой главе диссертантом проведен детальный аналитический обзор методов получения металлического титана. Наряду с широко распространенными методами термического восстановления тетрахлорида и диоксида титана описаны методы его электролитического восстановления, протекающие как на катоде, так и на аноде с использованием соответственно катода и анода из Ti-содержащего материала. Интерес вызывают также методы электролитического восстановления, в которых применяются электроды, изготовленные из материалов, не содержащих титан. Необходимо отметить, что среди методов термического восстановления наиболее перспективны процессы деоксигенации (удаление кислорода) твердых растворов Ti-O.

Вторая глава посвящена изучению объекта и методов исследования. Подробно описан химический состав ильменитовых концентратов, полученных в результате обогащения вьетнамских и российских ильменитовых руд, приведены характеристики оборудования, используемого в процессе электролитического выделения титана и приборов аналитического контроля, применяемых в ходе анализа проб, получаемых в процессах фторирования, электролиза и выделения титана из катодного осадка, полученного в ходе электролиза. Подробно описаны конструкции установок, применяемых в используемых в диссертационной работе процессах. Значительное место уделено конструкции электролизера для восстановления титана из его тетрафторида в расплаве фторидных солей.

В третьей главе описаны особенности осуществления процесса фторирования титановых концентратов. Проведены термодинамические расчеты процесса фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов безводным фтороводородом и элементарным фтором, на основании которых выбран фторирующий реагент – элементарный фтор. Значительное место уделено изучению кинетических особенностей процесса фторирования рутиловых и ильменитовых концентратов. Показано, что кинетика этих процессов определяется диффузионными факторами, т.е. скоростью подвода и отвода реагентов, а не скоростью самой химической реакции. Это позволяет регулировать скорость процесса фторирования за счет изменения удельной поверхности (гранулометрического состава) твердого продукта и разбавления газообразного компонента – элементарного фтора инертным газом – аргоном. Это очень важно при разработке конструкции реактора фторирования промышленного масштаба.

Четвертая глава диссертации посвящена применению процессов электролиза для синтеза титановых порошков. Показаны преимущества использования фторидных сред перед хлоридными, определяющиеся как простотой осуществления процесса разделения образующихся фторидов, так и затратами на его проведение. Достаточно убедительно обоснован выбор состава фторидной эвтектики при проведении электролитического восстановления тетрафторида титана. Показано, что наиболее важно проводить этот процесс при минимально возможной температуре. Этому условию отвечает фторидная эвтектика, состоящая из фторидов лития, натрия и калия. Значительное место уделено методике приготовления фторидной эвтектики. Показано, что для ее приготовления используются фториды лития и натрия, а фторид калия необходимо вводить в виде его гидрофторида, поскольку он является

гигроскопичным соединением. При проведении самого процесса электролиза подробно исследовано влияние количества добавляемого в расплав тетрафторида титана (от 1 до 3 % в пересчете на Ti). Показано, что при увеличении концентрации тетрафторида титана падает напряжение поляризации, что оказывает положительное влияние на процесс. Изучены особенности электролиза при добавлении тетрафторида титана непосредственно в ходе процесса. При изучении влияния выхода по току от катодной плотности тока и от количества пропущенного электричества показано, что выход по току сначала возрастает, а затем уменьшается, т.е. на зависимостях имеются максимумы. Это очень важно для выбора оптимальных условий электролиза. При изучении протекающих в расплаве процессов показано, что восстановление тетрафторида титана протекает через стадию образования трехвалентного титана и этот процесс является лимитирующим. В ходе исследований вольтамперных зависимостей многокомпонентных титановых фторидных расплавов расчетным и экспериментальным путями показано, что при увеличении концентрации тетрафторида титана его напряжение падает.

В пятой главе диссертации описаны результаты проведения образовавшегося в ходе электролиза титанового порошка от солей электролита в катодном осадке. Проведено сравнение 2-х технологий: кислотной отмывки и отмывки безводным фтороводородом. Показаны преимущества использования безводного фтороводорода в этом процессе. Наиболее важное преимущество использования безводного фтороводорода состоит в возможности многократного его рецикла, что наиболее важно для разработки промышленного процесса и минимизации количества отходов.

В шестой главе диссертации рассмотрены предлагаемые технологические схемы фторидной технологии получения высокочистых титановых порошков. Показано, что технологическая схема состоит из четырех основных линий: запуска процесса, фторирования, электролитического получения титана и отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита из катодного осадка.

Заключение и выводы посвящены описанию основных полученных результатов, на основе которых сформулированы положения, выносимые на защиту.

Предложенные в пятой главе рекомендации по разработке технологической схемы фторидной переработки ильменитовых и рутиловых концентратов должны заинтересовать и использоваться при разработках новых проектов ведущими научно-исследовательскими институтами во Вьетнаме, например Институтом технологии радиоактивных и редкоземельных элементов (ИТРРЭ) Вьетнамского института по Атомной энергии (ВИНАТОМ), а также научно-исследовательскими и проектными институтами в России.

Апробация результатов диссертационной работы выполнена в достаточном объеме. Достоверность результатов диссертации Овсянниковой Надежды Владимировны подтверждена на семинарах и конференциях, а также в научных публикациях автора. Представленные в работе научные результаты нашли свое отражение в 4-х статьях в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Scopus, и 2-х статьях в изданиях, входящих в перечень журналов из списка ВАК.

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.

В качестве **замечаний** по диссертационной работе хотелось бы отметить следующие:

– в главе 2 на рис. 2.4 и на рис. 2.6 при изучении кинетики фторирования приведены конструкции 2-х реакторов фторирования соответственно рутиловых и ильменитовых концентратов. Необходимо объяснить почему используются две конструкции этих реакторов, а не одна универсальная;

– в главе 3 в уравнении (3.29) и в уравнении (3.35) степень превращения α определяется по разным уравнениям. Необходимо объяснить почему используются два разных уравнения для определения степени превращения α при фторировании рутилового и ильменитового концентратов;

– в главе 4 при проведении исследований по электролитическому получению титанового порошка в эвтектику фторидных солей лития, натрия и калия добавляется тетрафторид титана. Необходимо объяснить почему количество добавляемого тетрафторида титана варьируется в диапазоне 2,58-7,75 % по TiF_4 (или 1-3 % в пересчете на Ti) (таблица 4.4) и почему при добавлении TiF_4 резко уменьшается напряжение поляризации (рис. 4.2).

Указанные замечания не снижают значимость диссертационной работы Овсянниковой Надежды Владимировны, выполненной на высоком научно-техническом уровне. Данная диссертационная работа является законченной, соответствует требованиям паспорта специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и вносит существенный вклад в технологию химической переработки рутиловых и ильменитовых концентратов.

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 ученым 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, Ивашкина Елена Николаевна, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Ивашкина Елена Николаевна

доктор технических наук,

профессор Отделения химической инженерии,

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

Россия, 634050, г. Томск,

пр. Ленина, д. 43а; учебный корпус № 2 ТПУ, офис 135

Телефон +7 (3822) 606337.

Эл. почта: ivashkinaen@tpu.ru

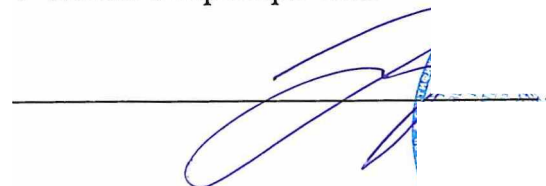
24.10.2023

 Е.Н. Ивашкина

Подпись доктора технических наук

Ивашкиной Е.Н. удостоверяю

Ученый секретарь ТПУ



Е.А. Кулинич