

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.21 **Юсубова Мехмана Сулеймана оглы** 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 играет особую роль в химической промышленности, так как имеет высокую прочность и коррозионную стойкость во многих агрессивных средах, удовлетворительно обрабатывается резанием, давлением и хорошо сваривается. В химическом машиностроении применяется, как правило, технически чистый титан. Его широко используют в качестве коррозионностойкого материала в производстве химических реагентов, а также для изготовления аппаратуры и оборудования гидрометаллургических цехов предприятий цветной металлургии и редких металлов.

Титан применяют и в тех агрессивных средах, где коррозионностойкая (нержавеющая) сталь подвергается язвенной коррозии и коррозионному растрескиванию в условиях коррозии под напряжением. Высокая прочность титана и его сплавов в сочетании с небольшой плотностью позволяет применять этот металл для изготовления деталей, испытывающих большие ускорения.

Актуальность диссертационной работы Овсянниковой Надежды Владимировны определяется необходимостью разработки современного наиболее экономичного и безопасного способа фторидной переработки ильменитовых и рутиловых концентратов, необходимостью изучения особенностей процессов фторирования, электролиза и отделения титанового порошка от фторидных солей электролита обогащения, являющихся ключевым фактором при выборе технологической схемы технологической схемы химической переработки таких концентратов.

Ключевыми процессами титановой технологии получения металлического титана являются процессы химической переработки ильменитового и рутилового концентратов. За последнее десятилетие предложено множество технологий получения титановых порошков, в основе которых лежит электролитический процесс его восстановления в основном из диоксида титана в расплавах смесей хлоридных солей щелочных и щелочно-земельных элементов. Однако такие процессы имеют ряд важных технологических недостатков, связанных как с загрязнением примесями получаемого титанового порошка и электролита, так и с высоким коррозионным разрушением материала оборудования, применяемого в этих процессах. По этим причинам новые технологии получения титана в промышленном масштабе не внедряются в производство и на протяжении почти 100 лет единственным промышленным процессом получения металлического титана является американская магнийтермическая технология восстановления титана из его тетрахлорида, так называемый Кролл-процесс.

Предлагаемая диссертантом технология получения титановых порошков, основанная на процессах фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов, электролитическому получению титана из его тетрафторида в расплаве фторидных солей и отмывке титанового порошка от солей электролита свободна от указанных недостатков. К сожалению, в научной литературе практически отсутствуют сведения по фторидным процессам переработки титановых концентратов с использованием элементного фтора. Диссертационная работа Овсянниковой Надежды Владимировны связана с разработкой научных решений сложной технической задачи по разработке способа и технологии химической переработки ильменитовых и рутиловых концентратов, полученных из месторождений, расположенных в России и Вьетнаме.

Исследования, выполненные в диссертационной работе, определяют ее научную новизну:

- 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 М)–NaF (0,115 М)–KF (0,42 М) показано, что образуются комплексные фторидные соли Na₂TiF₆ и K₂TiF₆. 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;

- установлено, 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 отмытом титановом порошке содержится меньше примесей, чем в титановой губке, полученной методом Кролла;

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

Степень достоверности 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).

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.

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.

Во введении обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

В первой главе описаны современные методы получения титана периодическим и непрерывным металлотермическим восстановлением тетрахлорида и диоксида титана, деоксигенацией (удалением кислорода) из твердых растворов $Ti-O$, электролизом с катодом из титансодержащего материала, электролизом с анодом из титансодержащего материала и электролизом с использованием электродов из материалов, не содержащих титан.

Во второй главе приведены сведения об объекте исследования, представлены характеристики и особенности конструкции выпрямителя переменного тока (импульсного блока питания), используемого в процессе электролиза, а также технические характеристики спектрофотометра КФК-3, применяемого при проведении химического анализа получаемого титанового порошка. Концентрации основных компонентов ильменитового концентрата, полученного из руды месторождения Ха Тинь (Вьетнам) – TiO_2 (51,74 %), FeO (23,31 %), Fe_2O_3 (16,73 %) и CaO (2,9 %). Концентрации основных компонентов рутилового концентрата Тарского месторождения (Россия, Омская область) – TiO_2 (93,2 %), SiO_2 (1,8 %), FeO (1,5 %), Fe_2O_3 (1,2 %) и CaO (1,0 %).

Представлены схемы лабораторных установок фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов, электролитического выделения титанового порошка в расплаве фторидных солей лития, натрия и калия, отмывки образовавшегося титанового порошка от катодного осадка указанных фторидных солей. Описаны конструкции основных аппаратов вышеуказанных технологических схем.

В третьей главе проведен термодинамический анализ химических реакций взаимодействия фторирующих реагентов с рутилом и ильменитом. В качестве фторирующих реагентов рассмотрены безводный фтороводород и элементарный фтор.

Изучены кинетические особенности процессов фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов.

В четвертой главе приведены результаты исследований электролитического выделения титанового порошка из его тетрафторида во фторидной эвтектике LiF (0,465 М)– NaF (0,115 М)– KF (0,42 М). Из полученных результатов следует, что при взаимодействии TiF_4 с расплавом электролита на начальном этапе электролиза за счет восстановления Ti^{4+} в Ti^{3+} образуется K_2NaTiF_6 . Значительная устойчивость соединения K_2NaTiF_6 определяется высокой энтальпией его образования. Однако из-за близких значений энтальпий K_2TiF_6 и Na_2TiF_6 реакция протекает с низкой скоростью. При пропускании тока через расплав скорость процесса резко возрастает. Таким образом фторотитанат калия диссоциирует и восстанавливается с образованием Ti^{3+} . Диссоциация Na_2TiF_6 протекает по такой же схеме.

В пятой главе описан процесс отмывки титанового порошка от солей фторидного электролита. Отмывку проводили двумя способами: растворением предварительно измельченного катодного осадка в неорганических кислотах с их фильтрацией и сушкой «кислотная отмывка», а также растворением катодного осадка в безводном HF с последующей его регенерацией. Для каждого из этих процессов определены оптимальные условия их проведения. Представлены химический и гранулометрический составы образующегося титанового порошка.

В шестой главе приведена укрупненная технологическая схема фторидной технологии синтеза титанового порошка из титановых концентратов и описаны схемы процессов фторирования, электролитического выделения титана и отмывки катодного осадка. Важным обстоятельством представленных технологических схем является организация рециклов двух основных реагентов – элементного фтора в процессе фторирования и безводного фтороводорода в процессе отмывки. За счет этого минимизируется количество образующихся отходов и на высоком уровне сохраняется экологическая обстановка вокруг предприятия, которое в дальнейшем будет использовать предложенную схему для получения титановых порошков.

В заключении и выводах представлены результаты, на основе которых сформулированы положения, выносимые на защиту.

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 полностью соответствует содержанию диссертации.

В диссертационной работе Овсянниковой Надежды Владимировны имеется ряд вопросов, из которых можно указать следующие.

1. В главе 2 на рис. 2.6 приведена схема реактора фторирования ильменитовых концентратов элементарным фтором. В качестве фторирующего реагента используется смесь фтора с азотом. Необходимо объяснить, почему конструкцией реактора предусмотрена подача аргона в нескольких местах, а не в одном месте?

2. В главе 3 на рис. 4.2 показаны зависимости силы тока, напряжения на ячейке и напряжения поляризации до и после добавления TiF_4 в расплав $LiF-NaF-KF$. Почему при добавлении TiF_4 через 15 минут после начала электролиза сила тока в ячейке резко возрастает (верхний график), а напряжение поляризации, наоборот, резко падает?

3. В работе имеются орфографические опечатки и некоторые неудачные многословные формулировки и предложения.

Указанные недостатки не снижают научной и практической значимости диссертационной работы Овсянниковой Надежды Владимировны.

В целом диссертационная работа Овсянниковой Надежды Владимировны выполнена на актуальную тему на высоком научно-техническом уровне, является законченной, 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 в решение проблемы переработки ильменитовых и рутиловых концентратов.

Результаты диссертационной работы Овсянниковой Надежды Владимировны могут быть использованы при разработке рабочих проектов по химической переработке ильменитовых и рутиловых концентратов в России и Вьетнаме ведущими проектными и исследовательскими организациями, например акционерным обществом «Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт энергетических технологий «Атомпроект» (Санкт-Петербург) Госкорпорации РОСАТОМ, Институтом технологии радиоактивных и редких элементов (ИТРРЭ) Вьетнамского института по Атомной энергии (ВИНАТОМ).

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, Юсубов Мехман Сулейман оглы, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Юсубов Мехман Сулейман оглы
доктор химических наук,
главный научный сотрудник,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
профессор Исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий
Россия, 634050, г. Томск,
пр. Ленина, д. 30.
Телефон +7 (3822) 606119.
Эл. почта: yusubov@tpu.ru
20.10.2023

 М.С. Юсубов

Подпись доктора химических наук, профессора
Юсубова М.С. удостоверяю

Ученый секретарь ТПУ




Кулинич Е.А.