

Утверждаю

И.о. проректора по науке
и стратегическим проектам

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

А.С. Гоголев

» _____ 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

Диссертация «Разработка фторидной технологии получения титана высокой степени чистоты» выполнена в отделении ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

В период подготовки диссертации соискатель Овсянникова Надежда Владимировна обучалась в очной аспирантуре по направлению подготовки 14.06.01 Ядерная, тепловая и возобновляемая энергетика и сопутствующие технологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». В аспирантуру ТПУ Овсянникова Надежда Владимировна была переведена после окончания 2-го года обучения в аспирантуре Санкт-Петербургского Горного университета (Справка об обучении № 11/09 от 18.03.2019).

Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» выдан диплом об окончании аспирантуры 107004 0024643 регистрационный номер А-1-704 от 4 июля 2022 г. по направлению подготовки 14.06.01 Ядерная, тепловая и возобновляемая энергетика и сопутствующие технологии.

Научный руководитель – Егоров Николай Борисович, кандидат химических наук, доцент отделения ядерно-топливного цикла инженерной школы ядерных технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Обсуждение проходило на научном семинаре отделения ядерного топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий 30 июня 2023 г.

На семинаре присутствовали:

1. Горюнов А.Г., д.т.н. (2.3.3), доцент ОЯТЦ ИШЯТ;
2. Егоров Н.Б., к.х.н. (2.6.8), доцент ОЯТЦ ИШЯТ;
3. Шагалов В.В., к.х.н. (2.6.8), доцент ОЯТЦ ИШЯТ;
4. Карелин В.А., д.т.н. (2.6.8), профессор ОЯТЦ ИШЯТ;
5. Кантаев А.С., к.т.н. (2.6.8), доцент ОЯТЦ ИШЯТ;
6. Ворошилов Ф.А., к.т.н. (2.6.8), доцент ОЯТЦ ИШЯТ;
7. Журавков С.П., к.х.н. (2.6.8), доцент ОЯТЦ ИШЯТ;
8. Леонова Л.А., к.т.н. (2.6.8), доцент ОЯТЦ ИШЯТ;
9. Андреев А.А., к.т.н. (2.6.8), старший преподаватель ОЯТЦ ИШЯТ;
10. Смороков А.А., старший преподаватель ОЯТЦ ИШЯТ;

По результатам доклада были заданы следующие вопросы:

1. На слайде 17 представлена зависимость изменения $\ln k$ от обратной температуры. Как определялось значение энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя k_0 для рутиловых концентратов?

2. На слайде 10 показана установка фторирования рутиловых концентратов. За счет чего происходит передача тепла и нагрев смеси для фторирования?

3. На слайде 16 показаны зависимости изменения степени превращения от времени фторирования. Почему при 780-830 К необходимо фторировать рутиловые концентраты в течение 4-5 минут?

4. На слайде 16 какой гранулометрический состав и массу имеет порошок, применяемый в процессе фторирования рутиловых концентратов?

5. Какой избыток фтора необходим в процессе фторирования?

6. На слайде 21 в представленных зависимостях почему тетрафторид титана подавали в расплав через 15 минут, а не через меньшее или большее время?

7. На слайде 26 объясните: образуются ли гидрофториды натрия и калия при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$?

8. На слайде 20 показано, что электролиз проводится при 490-590 $^{\circ}\text{C}$. Почему диапазон изменения температуры составляет 100 $^{\circ}\text{C}$?

9. На слайде 29 почему в схеме приведен состав только ильменитовых концентратов? Что происходит с образующимися нелетучими фторидами?

10. На слайде 29 какая стоимость фтора, образующегося в процессе электролиза?

11. На слайде 11 почему необходимо использовать статический и ротационный смесители?

12. На слайде 18 в чем измерялась скорость реакции (степень превращения или степень реагирования)? Как она определялась?

13. На слайде 29: из каких технологических процессов состоит предлагаемая технология и в чем ее преимущество перед существующим хлоридным процессом?

14. В чем состоит личный вклад автора?

15. Какие преимущества применения фторидной эвтектики, состоящей из фторидов лития, натрия и калия, перед другими эвтектическими смесями?

16. Как определялась степень превращения при фторировании рутиловых и ильменитовых концентратов? По одной зависимости или по разным?

17. Почему при улавливании и очистке газов от фторсодержащих веществ предлагается использовать двухступенчатую очистку?

18. Почему сначала в процессе санитарной очистки фторсодержащих газов сначала применяется раствор карбоната натрия, а затем гидроксид натрия, а не наоборот?

19. Какие реакции протекают в процессах очистки газов с применяемыми поглотителями?

20. Возможно ли применение твердых поглотителей при улавливании фтора и фторидов из фторсодержащих газов?

21. Как приготавливалась эвтектика из фторидов лития, калия и натрия для проведения процесса электролиза? Почему нужно использовать эвтектику, а не индивидуальные соли?

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы. Диссертационная работа Овсянниковой Надежды Владимировны на тему «Разработка фторидной технологии получения титана высокой степени чистоты» является законченной научной работой, выполненной на актуальную тему, содержит новые результаты, опубликованные в научной печати, является достоверной и обоснованной, выполнена по итогам исследований, проведенных автором.

Личное участие соискателя в получении результатов. Автором сформулирована постановка задачи, методологический подход к решению проблемы, проведены исследования по определению основных параметров процессов фторирования титановых концентратов, электролитического разложения тетрафторида титана в расплаве фторидных солей щелочных металлов и выделения титанового порошка из полученного катодного осадка.

Лично автору принадлежат результаты, изложенные в разделах «Научная новизна», «Теоретическая и практическая значимость», «Положения, выносимые на защиту», «Выводы» диссертационной работы.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Полученные в работе результаты исследований являются достоверными, поскольку при определении основных параметров процессов использованы приборы, прошедшие государственную поверку: магнитный секторный масс-спектрометр высокого разрешения JMS-700 (производство JEOL Ltd Япония); масс-спектрометр ELAN DRC-II (производитель Perkin-Elmer); спектрофотометр КФК-3 (производитель «ЗОМЗ» Россия). Количество проанализированных проб и образцов соответствует технической степени надежности (коэффициент Стьюдента 0,95).

Новизна и практическая значимость исследований. Заключается в следующем:

– Установлено, что фторирование ильменитовых концентратов необходимо проводить при 700 °С в течение 4-5 мин, а рутиловых концентратов при 550 °С в течение 3-4 мин. Фторирование ильменитовых концентратов элементарным фтором 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 соответственно. Значения энергии активации (E_a) равны 24,6 и 37,6 Дж/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) электролиз необходимо проводить 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 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 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.

Описанные в работе условия фторирования ильменитовых и рутиловых концентратов, электролитического восстановления тетрафторида титана в расплаве фторидных солей электролита и отмывки титанового порошка от фторидных солей щелочных металлов позволили решить ряд научно-практических задач: синтезировать титановый порошок высокой степени чистоты, разработать технологические схемы фторидной переработки ильменитовых и рутиловых концентратов.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Овсянниковой Надежды Владимировны по своей цели, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 2.6.8 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» и отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах.

Основные результаты диссертации опубликованы в 14 работах, из них 2 статьи в рецензируемых периодических изданиях из перечня ВАК, 4 статьи в журналах, индексируемых базой данных Scopus, 8 тезисов в материалах конференций.

Статьи в рецензируемых периодических изданиях по перечню ВАК РФ, в которых изложены основные положения:

1. Карелина Н.В. Исследование напряжения разложения системы K_2TiF_6 – LiF – NaF – KF / В.А. Карелин, Н.Б. Егоров, Х.Ш. Ле, Т.Б. Киеу, Х.Т.М. Ле // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т.71. – №8. –С. 51-58.

2. Ле Ш.Х. Особенности обогащения вьетнамских ильменитовых руд методом магнитной сепарации / Т.Б. Киеу, В.А. Карелин, И.И. Жерин, А.А. Смороков, Н.В. Карелина // Вестник КузГТУ. – 2021. - №4. – С. 41-48.

Статьи в рецензируемых периодических изданиях, входящих в базу данных Scopus:

3. Karelin V.A. Thermodynamics and Kinetics Research of the Fluorination Process of the Concentrate Rutile / V.A. Karelin, Son Hai Le, N.V. Karelina, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, Huong M.T. Le // Metals. – 2021. – V. 12, Issue 1. – Article Number 34.

4. Карелин В.А. Процессы электростатической сепарации и флотации в обогащении ильменитовых руд из Вьетнама и химическая переработка полученных концентратов / Карелин В.А., Ле Ш.Х., Карелина Н.В., Ле Х.Т.М. / Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов – 2022. – Т. 333. – № 2. – С. 38-52.

5. Karelin V.A., Voroshilov F.A., Strashko A.N., Sazonov A.V., Karelina N.V. Fluorination of rutile, electrochemical reduction of titanium fluoride to titanium, and its separation from the electrolyte salts melt // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. – V. 55. – № 5. – P. 1111-1119.

6. Karelin V.A., Strashko A.N., Sobolev V.I., Sazonov A.V., Karelina N.V. Titanium powder segregation out of cathode deposit of titanium electrolyzers //

Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – V. 53. – № 5. – P. 856-863.

Апробация работы. Основные положения, результаты и рекомендации, отражающие исследования автора, докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (2020-2021 г.), X Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» (2020 г.), VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (2020-2021 г.), X Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (2020 г.), Вьетнамской конференции по ядерной науке и технологиям (Вьетнам, Куанг Нинь, 2019 г.).

Рассматриваемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, содержит важные научные и практические результаты. В работе приведены новые технические решения, позволяющие с высокой эффективностью перерабатывать ильменитовые и рутиловые концентраты и получать титан, содержание примесей в котором значительно ниже, чем в титановой губке, получаемой по хлоридной технологии. Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 2.1-2.5 «Порядок присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете» от 28 декабря 2021 г. № 362/од.

Диссертация «Разработка фторидной технологии получения титана высокой степени чистоты» Овсянниковой Надежды Владимировны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Заключение принято на научном семинаре Отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

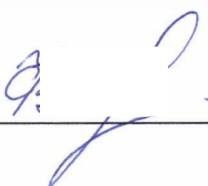
Присутствовало на научном семинаре - 10 чел. Результаты голосования: «за» - 7 чел., «против» - 3, «воздержалось» - нет.

Протокол № 71 от «30» июня 2023 г.

Председатель научного семинара
Заведующий кафедрой-руководитель
Отделения ядерно-топливного цикла
на правах кафедры
Инженерной школы ядерных технологий
Национального исследовательского
Томского Политехнического
университета, д.т.н.

 Горюнов А.Г.

Секретарь научного семинара

 Федотова В.В.