

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Масленникова Александра Николаевича: «Получение тетрахлорида титана из титанового сырья Ярегского месторождения хлорированием в кипящем слое», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Автор диссертационного исследования представил результат разработки ресурсосберегающей и экологически чистой технологии получения тетрахлорида титана из наиболее перспективного российского титанового сырья Ярегского месторождения.

Автор обоснованно выбрал для своего исследования важнейшее в России Ярегское нефтетитановое месторождение, открытое в 1940 г. и с тех пор практически постоянно изучаемое геологами, химиками, технологами. Издано множество научных трудов, посвященных изучению и описанию происхождения, минерального, фазового и химического состава лейкоксена, среди которых труды академиков РАН Н.П. Юшкина, Г.П. Швейкина, Л.И. Леонтьева и др. В монографии Игнатъева В.Д. и Бурцева И.Н. «Лейкоксен Тимана: Минералогия и проблемы технологии» (Наука, 1997 г.) обобщены результаты изучения минерального, морфологического строения ярегского лейкоксена, технологий его переработки.

Данная работа является интересным и важным продолжением исследования этого природного сырья, и автор представляет результат разработки технологии получения тетрахлорида титана на его основе на современном уровне.

Диссертационная работа Масленникова А.Н. является актуальной. На основе подробного описания сырьевых источников титана, анализа методов получения концентратов соединений титана и значения тетрахлорида титана для получения ценных технических продуктов сформулирована актуальность экспериментального исследования процессов хлорирования полиминеральных композиций - кварц-лейкоксеновых концентратов.

Автор обосновал цель работы - исследование процессов хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов Ярегского месторождения, выбор перспективного сырья и разработка принципиальной технологической схемы узла хлорирования в реакторе кипящего слоя.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

Впервые проведено сравнительное исследование процессов хлорирования титаносодержащих продуктов с низким (около 50 масс.%) исходным содержанием титаноксидных компонентов на примере концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения в реакторе кипящего слоя.

Впервые определена энергия активации реакции хлорирования диоксида титана, содержащегося в ярегских концентратах. Предложен механизм процесса хлорирования TiO_2 .

Впервые исследован процесс хлорирования редких металлов - тантала, ниобия, ванадия и циркония, содержащихся в виде примесей в титановом сырье.

Практическая значимость работы состоит в определении оптимальных условий хлорирования титановых концентратов в реакторе кипящего слоя; обосновании перспективности 50-%-ного концентрата для процесса получения тетрахлорида титана в реакторе кипящего слоя, высоком внедренческом потенциале полученных результатов.

Наряду с важными научно-технологическими результатами к достоинствам работы следует отнести большое количество экспериментального материала, последовательность и логичность в проведении исследований, привлечение современных методов физико-химического анализа. Экспериментальные результаты соотнесены с теоретическими представлениями о возможных механизмах протекания процессов хлорирования соединений сложных оксидных (полиминеральных) композиций.

Диссертационная работа изложена на 136 страницах, содержит 40 рисунков и 28 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка из 99 литературных источников.

Во введении дается представление о предмете исследования, обсуждается актуальность, сформулированы цель, научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных сведений, касающихся вопросов переработки титаносодержащих руд и концентратов. Автор заостряет внимание на низком качестве отечественной сырьевой базы титана в целом, Россия практически не имеет собственного титанового сырья, пригодного для переработки хлорным методом по известным технологическим схемам, где преимущественно перерабатывается сырье с содержанием TiO_2 85—95 масс.%. Информация о возможности использования в процессе хлорирования титановых концентратов, по составу аналогичных ярегским, отсутствует. На основании этого Масленников А.Н. делает вывод о необходимости разработки соответствующей ресурсосберегающей и экологически чистой технологии. Это является основной задачей диссертационной работы.

Далее в работе представлен анализ факторов, влияющих на полноту и скорость конверсии оксидных компонентов при хлорировании в шахтном хлораторе, в расплавах солей, в реакторах кипящего слоя. Среди них в качестве наиболее существенных определены: температура, размер частиц, соотношение диоксида титана и углерода в шихте, парциальное давление хлора, конструктивные особенности реактора.

Автором отмечено отсутствие единого мнения о механизме протекания процесса хлорирования диоксида титана.

Важным аспектом работы является обозначение и решение проблемы комплексной переработки сырья Ярегского месторождения, в котором помимо диоксида титана содержатся соединения циркония, ванадия, тантала, ниобия, оксиды редкоземельных металлов цериевой группы.

Во второй главе представлены данные об исходных материалах, схемы лабораторных установок, подробные методики проведения эксперимента. Для

исследования структуры и состава материалов использованы: минералогический анализ, электронномикроскопический, рентгенографический, методы химического анализа (спектральные, титрометрический, хроматографический).

В третьей главе приведены экспериментальные данные, полученные диссертантом. Объекты представляют собой сложные минеральные образования, что обуславливает необходимость поиска особых подходов и оптимизации процессов для наиболее полного и эффективного извлечения и разделения ценных компонентов. Образцы исходного концентрата были рассеяны на узкие фракции, определены выходы фракций, а также их химический состав. Исследования процесса хлорирования образцов кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения проводили в зависимости от мольного соотношения углерод – диоксид титана (табл.3.4 и 3.13), размера зерен кокса (табл.3.5), начального размера (фракций) концентрата (табл.3.6 и 3.14), температуры (табл.3.7 и 3.15), начального парциального давления хлора (табл.3.8), времени контакта шихты (табл.3.9).

В четвёртой главе проведено обсуждение полученных результатов.

Для процесса хлорирования диоксида титана в присутствии углерода предложен механизм образования через промежуточный оксихлорид титана. Достижением автора является экспериментальное установление режима стабильного псевдооживления реакционной массы, состоящей из полидисперсных частиц разной плотности.

Анализируя процесс хлорирования кварц-лейкоксенового концентрата, автор обращает внимание на присутствие соединений редких металлов (тантала, ниобия). Учитывая высокую степень конверсии этих оксидов, в работе предложен оригинальный способ получения концентратов для дальнейшего производства этих металлов.

Справедливо меньшее внимание в работе уделено изучению конверсии автоклавного концентрата. Хотя значения оптимальных соотношений углерод/диоксид титана, длительности процесса конверсии, максимальная степень конверсии для этих продуктов совпадают или близки, а температура процесса для автоклавного концентрата при той же степени конверсии на 100 градусов ниже, автор подчеркивает, что себестоимость автоклавного концентрата и количество агрессивных отходов при его производстве значительно выше.

В заключении сформулированы основные научные и технологические результаты работы, среди которых наиболее важные: определены оптимальные условия проведения процессов хлорирования и конверсии диоксида титана в кварц-лейкоксеновом концентрате (92 %) и в автоклавном концентрате (95 %); исследованы реакции хлорирования соединений редких металлов, содержащихся в ярегских концентратах; разработана принципиальная технологическая схема узла хлорирования кварц-лейкоксенового концентрата в реакторе кипящего слоя, рассчитаны материальный баланс схемы и тепловой баланс реактора хлорирования, определены расходные коэффициенты сырья и материалов. Разработан эскиз реактора хлорирования (рис.4.29). Для сырья с низким содержанием диоксида титана (около 50 масс.%) это сделано впервые и заслуживает высокой оценки.

Важным практическим результатом проведенного исследования является разработка и выдача ОАО "ЯрегаРуда" исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки хлорирования титанового концентрата мощностью 480 тонн в год.

Достоверность полученных результатов подтверждена автором, продемонстрировавшим умение использования стандартных методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Основные результаты работы обсуждены на международных научных и научно-технических конференциях, опубликованы в шести статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

При знакомстве с диссертационной работой возник ряд вопросов и замечаний:

1. Автор провел тщательное исследование состава, строения и конверсии при хлорировании кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения. Однако, в тексте работы недостаточно информации о происхождении этого продукта. По высокому содержанию диоксида титана это флотоконцентрат. Строго говоря, автоклавный концентрат, содержащий остаточный кварц, также является кварц-рутиловым концентратом.

В тексте работы автор описывает и использует несколько разных по химическому составу образцов кварц-лейкоксового концентрата (табл. 3.2, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7), с содержанием диоксида титана от 50,08 до 66,14 масс.%. Такое различие по составу может влиять на ход некоторых из изучаемых процессов, однако, автор это обстоятельство не комментирует.

2. Автор использовал методику разделения кварц-лейкоксового концентрата по плотностям, однако, в работе не приведены результаты химического анализа легкой и тяжелой фракций. На рис.4.1. не обозначены тяжелая и легкая фракции.
3. Автор, приводя собственные данные об изучении минерального, фазового и химического состава зерен лейкоксена, несколько преувеличил их значение как пионерских исследований (с.5 диссертации). При этом не сформулирована необходимость исследования микроструктуры, а роль интерстиций (связок) в зернах лейкоксена в обсуждении результатов прослеживается в неявном виде.
4. За рамками обсуждения конверсии кварц-лейкоксового концентрата остался второй основной компонент лейкоксеновых зерен – кварц. В работе не объяснено отсутствие данных о хлорировании диоксида кремния в условиях описываемых экспериментов.
5. В описании результатов работы нет данных о составе отходящих газов (газообразных хлоридов), собираемых в абсорбционной колонне и/или о контроле чистоты получаемого тетрахлорида титана.
6. На с.86 объяснение об аномальной конверсии ванадия (точнее должно быть

указано «соединений ванадия») аргументировано постоянным поступлением его из нефтяного кокса. Однако данных о химической природе соединений ванадия в коксе и продуктах пиролиза нефти не приведено и поведение соединений ванадия при высоких температурах хлорирования строго не доказано.

7. На рис.4.13 приведен пример использования «метода начальных скоростей» для конверсии диоксида титана в шихте на основе концентрата. Как соотносятся полученные величины $E_{\text{акт}}$ и константы скорости аналогичным параметрам для реакций хлорирования чистого диоксида титана?
8. В процессе хлорирования частицы лейкоксена уменьшаются по массе за счет конверсии твердых оксидов. При сохранении скорости (и давления) подачи газа в реактор кипящего слоя возможно увеличение уноса «облегченных» частиц. Каким образом учитывается и регулируется снижения технологических потерь целевого компонента?
9. При оформлении диссертации автором допущен ряд технических ошибок: в оглавлении страницы некоторых параграфов (3.1 - 4.3) указаны неверно, на рис. 2.2 (с.38) подписи не соответствуют номерам на схеме лабораторной установки.

Приведенные замечания не снижают научную ценность диссертационной работы. Диссертация оформлена в соответствие с действующим стандартом. Автореферат и публикации полно отражают содержание диссертационной работы.

По своему содержанию диссертационная работа Масленникова Александра Николаевича: «Получение тетрахлорида титана из титанового сырья Ярегского месторождения хлорированием в кипящем слое» соответствует паспорту научной специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности «Редкие элементы (как геохимическое и технологическое понятие)» и области исследования «Способы разложения сырья различных видов с переводом целевых компонентов в подвижное (удобное для дальнейшей переработки) состояние. Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Диссертация А.Н. Масленникова представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи получения тетрахлорида титана, имеющей существенное значение для развития технологии редких элементов.

По своей актуальности, научной новизне, научно-практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата наук. Масленников Александр Николаевич заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией керамического
материаловедения Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук



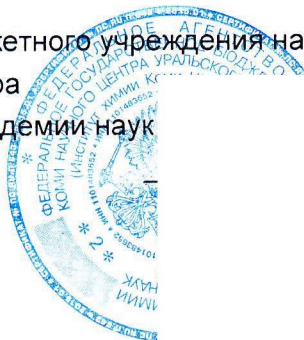
Ю.И.Рябков

167000 Сыктывкар, ул.Первомайская, 48
Институт химии Коми НЦ УрО РАН
ryab2012@gmail.com
тел. 8-9128649367



Подпись Рябкова Юрия Ивановича удостоверяю:

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института Химии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук



_____ И.В.Клочкова
п.