

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Архипова Павла Александровича “Электрохимическое
рафинирование свинца в хлоридных расплавах”,
представленную на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности 05.17.03 – «Технология
электрохимических процессов и защита от коррозии»

Представленная к защите диссертация посвящена разработке основ технологии электрохимического рафинирования содержащих свинец материалов, получаемых из вторичного сырья. Поставленная перед автором проблема вполне обоснованно потребовала определения физико-химических свойств солевых расплавов, термодинамических особенностей металлических систем, исследование электродных процессов на жидкометаллических сплавах, определение механизма и кинетических параметров при растворении металлов в солевых расплавах, а также разработку и создание модели электролизера для испытания технологии в укрупненных масштабах.

Актуальность исследований

В промышленных условиях черновой свинец очищают от примесей пирометаллургическим рафинированием в плавильных котлах, либо электрорафинированием из водных растворов. Основные недостатки данных методов – это длительность процессов, высокая трудоёмкость, существенные расходы реагентов, газовыделение вредных веществ, многостадийность и последовательность стадий, для каждой из которых необходим свой агрегат (рафинирование в котлах). Невысокая скорость процессов, а также пассивация свинцовых анодов и загрязнение электролита (электрорафинирование в водных растворах) усиливают отрицательные стороны этих способов, особенно в условиях постоянно ужесточающихся требованиях по охране окружающей среды. В связи с этим, становится особенно актуальной необходимость разработки более экологически чистой и ресурсосберегающей технологии переработки содержащего свинец вторичного сырья и промышленных продуктов. В качестве альтернативной технологии очистки свинца от примесей в диссертационной работе Архипова П.А. предлагается оригинальный способ электрохимического рафинирования в расплавленных солевых системах (эвтектическая смесь хлоридов калия и свинца). Солевые электролиты в расплавленном состоянии позволяют в разы увеличить скорость процесса по сравнению с водными растворами, а также проводить процесс в одном аппарате без использования реагентов в отличие от рафинирования в условиях пирометаллургии.

Результаты многостороннего системного исследования электрохимического поведения жидких металлов в солевых расплавах,

предложенные при этом механизмы протекающих электрохимических процессов, обеспечивающие рафинирование свинца, использованы автором как фундаментальная основа для разработки и создания оптимальной установки и проведения испытаний варианта технологии безусловно актуальны. Своей технологической направленностью они представляют, как практическую, так и теоретическую значимость. Не случайно поэтому, актуальность выполненных исследований подтверждена грантами ФЦП, РФФИ, Президиума РАН, а также совместными программами с предприятиями реального сектора экономики.

Научная новизна присутствует во всех разделах диссертационной работы.

Прежде всего, заметим, что в отличие от оксидно-фторидных систем, исследования физико-химических свойств, характерных для оксидно-хлоридных расплавов, в литературе освещены явно недостаточно. В частности, нет данных о расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов с хлоридом свинца, содержащих оксид этого элемента. Между тем, данные оксидно-хлоридные расплавы могут оказаться перспективными для использования в качестве электролита при электрохимическом рафинировании черновых металлов и вторичного сырья. Таким образом, научная новизна работы определяется:

- результатами термодинамического анализа процессов взаимодействия оксида свинца с хлоридными системами CsCl-PbCl_2 и KCl-PbCl_2 в расплаве;
- особенностями структуры оксидно-хлоридных систем и механизмов их взаимодействия с образованием окси-хлоридных группировок;
- условиями термодинамической оптимизации сплавов с участием системы Pb-Sb-Bi и учетом их избыточных интегральных свойств в зависимости от концентрации элементов;
- кинетикой ионизации свинца (II) и сурьмы (III) по результатам анализа электрохимических измерений;
- созданием основ новой технологии электролитического рафинирования, позволяющей без применения дополнительных реагентов получать марочный свинец из свинецсодержащих промпродуктов и техногенного сырья;
- разработкой энергосберегающей конструкции электролизера, обеспечивающей равномерное распределение силовых линий в межэлектродном пространстве и оптимальные условия для реализации процесса электрохимического рафинирования свинца.

Практическая значимость следует из каждого полученного автором результата и не вызывает сомнений. Новый способ электрохимического рафинирования свинца в электролизере оригинальной конструкции с использованием оксидно-хлоридного электролита позволяет на катоде получать товарную продукцию в виде марочного свинца, а на аноде концентрировать такие металлы как сурьма, висмут, мышьяк и серебро. Применение такого способа рафинирования заменит целый ряд переделов действующей технологии и органично впишется в производственную цепочку

переработки промышленных продуктов, содержащих свинец, сурьму, висмут и драгоценные металлы.

На защиту выносятся: (1) анализ свойств оксидно-хлоридных расплавленных смесей в условиях изменяющейся температуры и содержания компонентов смеси; (2) механизм взаимодействия оксида свинца с хлоридной системой; (3) закономерности электрохимического растворения свинцовых сплавов с сурьмой и висмутом, кинетические параметры процесса ионизации свинца(II) и сурьмы(III) из тройных сплавов; (4) термодинамические свойства тройных металлических систем Pb-Sb-Bi, включая оптимизацию избыточных интегральных свойств в концентрационном треугольнике; (5) результаты укрупненных испытаний технологии в аппаратах с вертикально расположенными электродами производительностью 300 кг свинца в сутки.

Апробация работы. Научные результаты комплексных разработок по тематике диссертации доложены на 45 зарубежных, российских и региональных научных конференциях в период 1998 - 2018 гг. Основные материалы работы опубликованы в 30 публикациях (26 статей в журналах из перечня ВАК, в том числе 7 статей в иностранных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus). В соавторстве получено 6 патентов РФ.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, выборе объектов исследования, синтезе оксихлорида свинца, определения физико-химических свойств оксидно-хлоридного расплава, термодинамических свойств металлических систем свинец-сурьма-висмут, выборе и разработке способов решения основных технологических задач, создании новых разновидностей аппаратов, планировании, руководстве и выполнении экспериментов.

Структура.

Диссертационная работа Архипова П.А. представляет собой завершённое научное исследование, изложенное на 251 странице, содержащее введение, три главы, заключение, выводы, список литературы, включающий 330 наименований, и пять приложений.

Во введении указаны краткие сведения о рафинировании свинца, сформулирована и обоснована актуальность проблемы создания новой технологии получения свинца из вторичного сырья и других продуктов, содержащих свинец и цветные металлы, представлены цель и задачи исследования, указаны его новизна и практическая значимость.

В первой главе приведены новые сведения о механизме растворения оксида свинца в хлоридном расплаве, закономерности изменения таких свойств как температура ликвидуса, плотность, электропроводность от содержания этого оксида. Впервые, с помощью регистрации рамановских спектров расплавленных оксидно-хлоридных смесей, доказано, что введение оксида свинца в хлоридный расплав существенно влияет на физико-химические свойства и приводит к структурным изменениям самих расплавленных смесей.

В второй главе детально исследованы термодинамические свойства тройной металлической системы свинец-сурьма-висмут – как объекта для

электрохимического рафинирования. Причем, автор не ограничился определением парциальных свойств первого компонента сплава (свинца) в псевдо-двойной системе свинец-(сурьма-висмут), а впервые путем расчетов оценил избыточные интегральные свойства сплавов свинец-сурьма-висмут и оптимизировал свойства в виде изолиний при изменении концентраций каждого из трех компонентов. На основе детального рассмотрения анодных процессов, протекающих на жидкометаллических электродах, определены условия и последовательность перехода металлов из сплава в расплав.

В третьей главе особенно следует отметить разработку конструкции электролизера с использованием пористых керамических диафрагм и составления электрохимической ячейки типа “анод/электролит в пористой керамике/катод”, которая характеризуется высокой производительностью при существенном снижении энергетических затрат, и является важным этапом для решения проблем коммерциализации таких устройств. Изготовление и испытание электролизера новой конструкции показало ее стабильную работу при получении опытной партии конечной продукции.

Таким образом, в диссертационной работе получен значительный объем экспериментальных, расчетных и теоретических результатов по электрохимическому поведению сплавов свинца с сурьмой и висмутом, термодинамическим свойствам как расплавленных солевых смесей, так и жидких металлических систем, кинетическим параметрам процесса растворения жидких сплавов.

Использование современных методов и подходов, реализованных в работе, а также сравнение теоретических представлений и экспериментальных результатов подтверждают достоверность полученных данных.

Представленная работа имеет несомненную практическую ценность еще и потому, что разработанные конструкции электролизеров апробированы на производственной площадке филиала ПСЦМ АО «Уралэлектромедь» с использованием в качестве сырья различных исходных материалов, содержащих свинец.

Работа обладает единством задач и решений, ее структурные разделы (главы) хорошо взаимосвязаны друг, выводы сделаны на основе достоверных экспериментальных данных, которые не противоречат основным научным закономерностям.

Выводы и общая оценка работы. Диссертационная работа является, законченным исследованием, направленным на решение важной и актуальной задачи получения чистого свинца из вторичного сырья. Работа Архипова П.А., выполненная на высоком экспериментальном уровне с использованием современных методов, оригинальных методик, представляет серьезный вклад в электрохимию расплавленных солей и технологию электрохимических производств. Полученные автором экспериментальные, расчетные и теоретические результаты соответствуют поставленным целям и задачам диссертации. Положения, выносимые на защиту, убедительны и обоснованы. Материалы диссертации в должной степени опубликованы в журналах,

рекомендованных ВАК, и прошли обширную апробацию на международных и российских конференциях.

Публикации автора и текст автореферата достаточно полно отражают содержание диссертационной работы. Тем не менее, имеется ряд следующих **замечаний и вопросов:**

1. В работе очень подробно исследованы сплавы свинца с сурьмой и висмутом. Однако было бы целесообразно раздел дополнить сведениями о порядке следования других металлов в ряду напряжений для данного электролита.

2. Повлияет ли на качество готовой продукции присутствие в исходном сырье, таких металлов-примесей, как мышьяк, сурьма, серебро и цинк?

3. Возможно ли на аноде получать сплавы с заданным содержанием электроположительного металла? Если это возможно, то какова судьба такого анодного сплава?

4. В работе предложена конструкция электролизера, состоящая из пяти катодов и одного анода. Что более целесообразно при масштабировании: увеличивать количество катодов в электролизере или количество электролизеров?

5. В тексте диссертации и автореферате встречаются стилистические погрешности, связанные с чрезмерной сложноподчиненной конструкцией предложений и не оправданным слиянием понятий в одном слове.

6. Можно ли рассматривать оксид свинца в качестве источника сортового продукта при наличии данных по его растворимости в хлоридном электролите?

7. При таком квалифицированном подходе к разработке конструкции электролизера желательно предусмотреть электромеханическую разгрузку расплавленного продукта, а не с помощью ведра, как указано в автореферате.

Заключение и общие выводы. Указанные замечания и вопросы не снижают ценности представленной работы. Диссертация хорошо структурирована, грамотно оформлена, представляет собой завершенное научное исследование по актуальной тематике. Ее содержание полностью **соответствует паспорту заявленной специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.**

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа Архипова П.А. «Электрохимическое рафинирование свинца в хлоридных расплавах» содержит новые фундаментальные и практические результаты, направленные на разработку теоретических и практических основ технологии электрохимического рафинирования содержащих свинец продуктов в электролизёрах как достойную альтернативу действующим технологиям. Эта работа полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Положением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а сам автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора

химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Главный научный сотрудник лаборатории химии соединений РЗЭ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии твердого тела» (ИХТТ УрО РАН),
доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия,
профессор, член-корр. РАН



Бамбуров Виталий Григорьевич

20.09.2019 г.

Адрес ИХТТ УрО РАН: 620990, Россия, г. Екатеринбург, ГСП-145, ул.
Первомайская, 91
тел. =7(343) 374-595

E-mail: bam@ihim.uran.ru

Подпись руки Бамбурова В.Г. удостоверяю
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук



Т.А.Денисова