

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК.

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 09 октября 2019 г., № 18
о присуждении **Архипову Павлу Александровичу**, гражданину РФ,
ученой степени доктора химических наук.

Диссертация “Электрохимическое рафинирование свинца в хлоридных расплавах” по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» принята к защите 08 июля 2019 г., протокол № 15 диссертационным советом Д 004.002.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Архипов Павел Александрович 1958 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук “Электроосаждение молибдена из низкотемпературных электролитов” защитил в 1991 году в диссертационном совете Д 004.002.01 на базе ИВТЭ УрО РАН, работает старшим научным сотрудником лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН.

Научный консультант - доктор химических наук **Зайков Юрий Павлович**, профессор, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Кушхов Хасби Билялович**, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова;

2. **Бамбуров Виталий Григорьевич**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник лаборатории химии соединений редкоземельных элементов Института химии твердого тела УрО РАН;

3. **Мастюгин Сергей Аркадьевич**, доктор технических наук, главный технолог технического отдела АО «Уралэлектромедь»,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН в своём положительном заключении, подписанном Селивановым Евгением Николаевичем, доктором технических наук, заведующим лабораторией пирометаллургии цветных металлов и старшим научным сотрудником той же лаборатории кандидатом технических наук Ключниковым Александром Михайловичем, отметила актуальность поиска новых экологически и экономически эффективных технологий получения марочного свинца и указала на фундаментальный характер, безусловную теоретическую и практическую ценность результатов диссертационной работы.

Соискатель имеет более 120 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации **26 статей** в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, 1 монографию, 6 патентов, около 80 тезисов докладов на конференциях. Вклад автора во всех случаях составляет 30–70%.

Наиболее значимые научные работы:

1. Arkhipov, P. A. Phase Equilibria and Interaction Between the CsCl–PbCl₂–PbO System Components / P. A. Arkhipov, I.D. Zakiryanova, A.S. Kholkina, A.V. Bausheva, A.O. Khudorozhkova. // Z. Naturforsch. –2015. – 70a. – P.851-858.
2. Arkhipov, P.A. EMF Measurements in the Liquid Pb|PbCl₂-KCl|Pb-Sb-Bi System / P. A. Arkhipov, A. S. Kholkina, Yu. P. Zaykov // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V. 163(2). – P. H30-H35.
3. Arkhipov, P. Electrolytic Refining of Lead Molten Chloride Electrolytes / P. Arkhipov, Yu. Zaykov, Yu. Khalimullina, A. Kholkina // International Journal of Technology. – 2017. – Vol. 8. – № 4. – P. 572-581.

На автореферат диссертации прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Яценко С.П.**, главный научный сотрудник лаборатории химических соединений рассеянных элементов Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург. Задан вопрос, сделано замечание:
– Почему не подходит фторборатный электролит для рафинирования отходов?
– Целесообразно предусмотреть в электролизере нижний слив жидкого свинца.
2. Доктор химических наук **Хохряков А.А.**, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:

– Почему в получаемом свинце нет примесей щелочного металла?

3. Доктор технических наук **Паньшин А.М.**, технический директор ООО «УГМК-Холдинг», г.Верхняя Пышма:

– Каким образом предполагается поддерживать температурный режим?

– Какова продолжительность использования электролита?

4. Доктор химических наук **Омельчук А.А.**, член-корреспондент НАНУ, заведующий отделом электрохимии и технологии неорганических материалов Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины, г. Киев:

– Какова степень извлечения свинца из исходного сплава?

– Влияет ли состав электролитной смеси на качество рафинирования свинца?

– Учитывалась ли конвекция металла на аноде при расчетах?

5. Доктор технических наук **Михаленко М.Г.**, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева:

– Нет обоснования проведения эксперимента с применением CsCl.

– Отсутствует обоснование введения в расплавленный электролит PbO.

– Какой физический смысл автор вкладывает в ионные потенциалы.

– Не приводится обоснование выбора температуры.

– Как определяли энергию активации электропроводности?

– Температура корпуса электролизера $-(45-50^{\circ}\text{C})$ внутренняя или наружная?

6. Доктор технических наук **Лебедь А.Б.**, заведующий кафедрой металлургии Технического университета УГМК, г. В.Пышма:

– Каков химический состав черного свинца?

– Каков состав анодного сплава? Какая технология подходит для его переработки?

– Какой показатель извлечения свинца достигнут при укрупнённых испытаниях?

7. Доктор технических наук **Колесников В.А.**, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева», г. Москва:

– Пункты 6 и 7 раздела «Научная новизна и теоретическая значимость работы» следовало поместить в раздел «Практическая значимость работы».

– Не понятно, как катод и анод можно расположить между пористой перегородкой.

– На с. 18 автор противоречит сам себе в отношении оценки поляризации.

– Имеются некоторые немногочисленные опечатки.

8. Доктор технических наук **Сабирзянов Н.А.**, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

– Не приведены в явном виде полученные аналитические уравнения.

– Уравнение (1) на стр.9 не является уравнением прямой, как утверждает автор.

– На рис.2 и 3 (стр.17) не указана температура изолиний.

– В чем заключается новизна методики определения электропроводности?

9. Доктор химических наук **Шабанов О.М.**, профессор кафедры физической и органической химии Дагестанского государственного университета, г. Махачкала:

– Можно ли разделить сурьму и висмут электрохимическим способом?

– Как влияют растворимые оксихлоридные комплексы на катодный процесс и возможна ли пассивация твердыми продуктами электролиза?

– Какова концентрация электроположительных компонентов в конечном сплаве?

– Какова суть «новой методики» определения электропроводности?

– Не приводится методика расчета электропроводности и плотности.

– Непонятны выводы из Табл.2 и 3.

– Неудачны выражения о поведении свойств расплавленных смесей; о катоде и аноде, расположенных между пористой перегородкой (с. 7).

10. Доктор химических наук **Попова С.С.**, профессор Энгельсского технологического университета:

– Отсутствует раздел методологии, не обоснован выбор методов исследования.

– Не указан предел допустимых погрешностей.

– Не обоснован выбор температурных интервалов измерений.

Выбор ведущей организации и официальных оппонентов.

Официальные оппоненты являются признанными специалистами в области электрохимического, синтеза функциональных и конструкционных материалов (Х.Б. Кушхов), технологии получения новых соединений редкоземельных элементов, переработки техногенных минеральных ресурсов (В.Г. Бамбуров), электрохимических и гидрометаллургических процессов комплексной переработки техногенного сырья (С.А. Мاستюгин). В ведущей организации Институте металлургии УрО РАН проводятся исследования в области строения и физико-химических свойств металличе-

ских и оксидных расплавов, твердых растворов, термодинамики, кинетики и механизмов химических реакций.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны научные основы ресурсосберегающей технологии электрорафинирования свинца в хлоридных расплавах, включающие определение физико-химических свойств солевых систем, термодинамических свойств металлических систем, особенностей электродных процессов на жидкометаллических сплавах, кинетических параметров электрорастворения металлов из сплавов, разработку конструкции электролизера и испытание технологии в укрупненных масштабах;

предложены математические модели для описания основных закономерностей влияния оксида свинца на температуру ликвидуса, электропроводность и плотность в расплавленных оксидно-хлоридных системах $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ и $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ при температурах 733-923 К;

доказана возможность получения марочного свинца из свинецсодержащих промпродуктов рафинированием в электролизерах четырех оригинальных конструкций с жидкометаллическими электродами и хлоридными расплавами в качестве электролита.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано, что растворение оксида свинца в расплавленной смеси хлоридов цезия и свинца протекает с поглощением тепла по химическому механизму и сопровождается появлением группировок $[\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}]^+$;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования (кондуктометрия, измерение ЭДС концентрационных цепей, снятие поляризационных кривых, спектроскопия комбинационного рассеяния света *in situ*, определение температуры ликвидуса и плотности расплавов, построение электрического поля ячейки с динамическим зондовым электродом);

изложены доказательства диффузионных затруднений при доставке электроотрицательного металла в зону анодной реакции из объема сплава свинца, сурьмы и висмута на границу с хлоридным расплавом;

изучены полные интегральные термодинамические свойства тройного сплава Pb-Sb-Bi, указывающие на хорошую смешиваемость компонентов;

раскрыто влияние различных факторов (температуры, уровня катодного и анодного металлов, состава электролита) на распределение постоянного тока в объеме электролита электролизера типа “тигель в тигле”, с учетом которого могут быть выбраны условия для минимизации нежелательного увеличения или уменьшения плотности тока на отдельных участках жидкометаллических электродов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и испытаны конструкции электролизеров с горизонтальными жидкометаллическими электродами и хлоридным расплавленным электролитом, позволяющие получать из вторичного свинца на катоде товарный продукт – свинец марки С1 с содержанием примесей менее 0,001 мас.%, а на аноде – сплавы Pb-Sb и Pb-Bi;

определены пределы технологических режимов электрорафинирования свинца в хлоридных расплавах (плотность тока 0,5-1,0 А/см², температура 480 – 530 °С, содержание электроположительных компонентов в свинце 8 – 50 мол. % для сурьмы в сплаве Pb-Sb и 19 – 65 мол. % для висмута в сплаве Pb-Bi);

создан на производственной площадке электролизер с вертикальными жидкометаллическими электродами, разделенными диэлектрической диафрагмой с заполненными электролитом порами, на котором при токовой нагрузке 3500 А получены опытные партии марочного свинца.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты получены на прецизионном и сертифицированном оборудовании ЦКП ИВТЭ УрО РАН “Состав вещества” (оптический эмиссионный спектрометр Optima 4300DV, дифрактометр D-MAX 2200, растровый электронный микроскоп JSM 5900LV, потенциостаты IPC-Pro и Autolab 203N, оптический микроскоп Альта-ми MET 1M);

установлено количественное совпадение результатов, полученных с использованием различных методов исследования и соответствие их теоретическим принципам и фундаментальным представлениям;

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных данных: программа “Fullprof” для полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Ритвельда; программное обеспечение HSC Chemistry версия 7.0 для термодинамического моделирования химических реакций, Альтами MET 1М для анализа свойств пористой керамической диафрагмы, программное обеспечение Mathcad и Excel для обработки массива экспериментальных данных и решения аналитических уравнений поляризационных зависимостей и полиномов для определения термодинамических свойств сплавов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследований, выборе объектов изучения, проведении или непосредственном участии в проведении экспериментов, вычислении термодинамических свойств, разработке конструкций электролизеров и их испытаний на производственных площадках, обобщении и анализе полученных данных, а также подготовке публикаций.

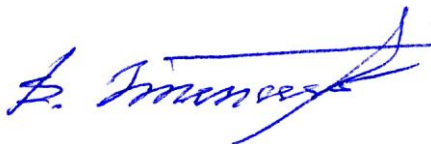
В соответствии с **паспортом специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»** в работе изучены электродные процессы на границах жидкий электрод-солевой расплав, транспорт ионов в объеме электролита при электрорафинировании свинца и способы управления этими процессами, разработаны и проведены испытания электролизеров.

Диссертационный совет считает, что совокупность экспериментальных результатов и теоретических положений работы, **направленных на разработку технологии электрорафинирования свинецсодержащих продуктов в электролизёрах с применением хлоридных расплавленных смесей, можно квалифицировать как крупное научное достижение**, охватывающее теоретические основы электрохимических процессов получения чистого свинца, технологию электрорафинирования вторичного свинца, разработку оборудования и реализацию электрохимической технологии на производственном участке.

На заседании **09 октября 2019 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Архипову П.А.** ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человек, из них **8** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **21**, против **0**, недействительных бюллетеней **0**.

Заместитель председателя совета
доктор химических наук



Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук



Кулик Нина Павловна

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю

ИО ученого секретаря ИВТЭ УрО РАН К.С.Н.



Н.М. Поротникова

10.10.2019