

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

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 07.02. 2018 г., № 1

О присуждении **Холкиной Анне Сергеевне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi в смеси хлоридов калия и свинца» по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» принята к защите 01 декабря 2017 г., протокол № 10, диссертационным советом Д 004.002.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Холкина Анна Сергеевна 1987 года рождения, в 2010 году окончила ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (УрФУ); в 2017 г. окончила аспирантуру там же; работает младшим научным сотрудником кафедры технологии электрохимических производств УрФУ.

Диссертация выполнена на кафедре технологии электрохимических производств УрФУ.

Научный руководитель – *Зайков Юрий Павлович*, доктор химических наук, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств Химико-технологического института УрФУ.

Официальные оппоненты:

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

Сабирзянов Наиль Аделевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела УрО РАН;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве,

подписанном Селивановым Евгением Николаевичем, доктором технических наук, заведующим лабораторией пирометаллургии цветных металлов, указала, что совокупность полученных соискателем экспериментальных результатов и проведенных теоретических расчетов позволила разработать научные основы электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве.

Соискатель имеет 42 опубликованные работы, в том числе 30 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликованы **8 статей**.

Наиболее значимые научные работы:

1. Архипов, П.А. Получение свинца с использованием расплавленных хлоридных электролитов / П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, **А.С. Холкина**, Н.Г. Молчанова // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 8-12.

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 Electrochemical Society. 2016. V. 163(2). 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. V. 8, № 4. P. 572-581.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Рублинецкая Ю.В.**, заведующая кафедрой «Аналитическая и физическая химия» и доктор химических наук **Гаркушин И.К.**, заведующий кафедрой «Общая и неорганической химия» Самарского государственного технического университета. Задан вопрос и сделаны замечания:

- Что такое «степень валентности» (стр.10)?

- В формуле 13 (стр. 10) нет расшифровки коэффициентов *n*, *m*.

- Какие температуры плавления имеют изученные сплавы системы Pb-Sb-Bi?

2. Член-корреспондент РАН **Ярославцев А.Б.**, заведующий лабораторией ионики функциональных материалов Института общей и неорганической химии РАН, г. Москва:

- Почему столь различны потенциалы поляризации близких по составу сплавов?

- Пункт 2 заключения сформулирован не очень аккуратно.

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

- Каков смысл понятия «равновесный потенциал»?
- Определяли ли коэффициенты активности ионов Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} в электролите?
- Не приведены сведения о структуре сплава и расплавленного электролита.

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

- Что означают коэффициенты разделения 10^8 ?
- Как изготовить диафрагму большого диаметра для промышленного электролизёра?
- Можно ли получать чистый висмут по предложенной технологии?

5. Кандидат технических наук **Цурика А.А.**, старший мастер опытного цеха ОАО «Соликамский магниевый завод»:

- Почему отдано предпочтение эвтектике $KCl-PbCl_2$?
- С чем связано различие коэффициентов разделения сплава $Pb-Bi$ и $Pb-Sb$?
- Как можно перерабатывать анодный продукт?
- За счёт чего снижается напряжение на ванне и расход электроэнергии?

6. Доктор технических наук **Мастюгин С.А.**, главный технолог технического отдела АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма:

- Сравните Ваш метод разделения с дистилляцией и огневым рафинированием?
- Какова перспектива дальнейшей переработки получаемого анодного продукта?

7. Кандидат технических наук **Суханов Л.П.**, руководитель Центра ответственности «Объединённый проект: Разработка базовых технологий переработки ОЯТ и обращения с РАО», г. Москва:

- Каково ожидаемое качество получаемого катодного свинца?
- Можно использовать диафрагмы для фильтрации Pb и солевых расплавов?

8. Кандидат технических наук **Асхадуллин Р.Ш.**, доцент, заместитель директора Отделения физико-химических технологий по науке, АО «Государственный научный центр РФ – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского, г. Обнинск:

- В автореферате не освещена практическая направленность НИР.
- П.7 в «Заключении» можно представить, как оформление заявки на изобретение.

9. Доктор технических наук **Лебедь А.Б.**, заведующий кафедрой «Металлургия» Технического университета УГМК, г. Верхняя Пышма:

- Какая предполагается технология переработки конечного анодного сплава?

- Были ли предварительно удалены из исходного черного сплава Те и Cu?

- Оцените влияние теллура и меди на качество марочного свинца?

10. Доктор химических наук **Васин Б.Д.**, профессор кафедры редких и наноматериалов УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина и кандидаты химических наук, доценты той же кафедры **Волкович В.А.** и **Половов И.Б.**, г. Екатеринбург:

- Каким образом определяли величины равновесных потенциалов сплавов?

- Как выполняли моделирование анодного процесса? Параметры моделировали?

- По каким параметрам проводили оптимизацию параметров разделения?

- Каким образом определяли радиус пор и с какой точностью?

- Не совсем удачны выражения: «степень валентности», «потенциалы потенциалов».

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

- Поясните определение «условный стандартный равновесный потенциал»?

- Почему в качестве электрода сравнения выбран свинец?

- Что на рисунке 4 указывает на диффузионный режим процесса?

- Почему использовали хлоридный электрод сравнения для Pb и Bi?

- В тексте встречаются опечатки (с. 5, 9, 10)

- Опишите метод моделирования анодного процесса и его результат.

12. Доктор химических наук **Кузнецов С.А.**, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии и кандидат химических наук **Долматов В.С.**, научный сотрудник той же лаборатории Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра, г. Апатиты:

- Был ли проведен анализ процесса образования Bi^+ , наличия химической реакции.

- Учтено ли в расчетах появление в расплаве катионов Bi^{3+} и Sb^{3+} ?

- Почему анодная и катодная плотности тока были одинаковы?

- Есть опечатки, перепутаны позиции элементов ячейки на рис.6.

13. Кандидат технических наук **Ильин К.И.**, заместитель директора по научной и инновационной деятельности Института реакторных материалов, г. Заречный:

- Чем объясняется величина коэффициентов разделения порядка 10^7 - 10^8 ?

- Возможно ли применение Вашего способа для получения высокочистого свинца?

14. Доктор химических наук *Вигдорович В.И.*, главный научный сотрудник лаборатории коррозии Всероссийского НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов:

- Что произошло с образцом 2 в ходе эксперимента?
- Выход по току равен 99% (стр. 17). Может быть, это ошибка эксперимента?
- Технологические параметры должны быть указаны в пределах интервалов.

15. Доктор технических наук *Прошкин А.В.*, начальник лаборатории углеродных и футеровочных материалов ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск:

- Как определяли радиусы пор диафрагмы?

16-17. Доктор технических наук *Немчинова Н.В.*, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов ИРНИТУ, г. Иркутск; Кандидат химических наук *Черник Александр Александрович*, заведующий кафедрой химии Белорусского государственного университета, г. Минск. Без вопросов и замечаний.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области высокотемпературной электрохимии (Х.Б. Кушхов), физико-химических процессов переработки вторичного сырья и отходов металлургических производств (Н.А. Сабирзянов). Ведущая организация Институт металлургии Уральского отделения РАН известна научному сообществу своими исследованиями физико-химических процессов в металлургии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработаны научные основы электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца: рассчитаны с использованием измеренных равновесных потенциалов коэффициенты активности компонентов для 20 составов сплавов в интервале температур 723-893 К, вычислены интегральные и избыточные термодинамические характеристики жидкометаллической псевдодвойной системы Pb-SbBi, установлен механизм растворения в расплавленной солевой среде свинца, висмута, сурьмы и их тройных сплавов;

предложена математическая модель анодного растворения сплава, основанная на методе последовательных приближений, которая с высокой точностью позволила

описать экспериментальную поляризационную кривую растворения сплава $Pb_{0,6}Bi_{0,4}$ в расплаве $KCl-PbCl_2$ и оценить толщину диффузионного слоя при электролизе (600 мкм со стороны металлической фазы и 70 мкм со стороны расплава);

доказана возможность получения свинца чистотой 99,99% и сплавов $Sb-Bi$ с содержанием основных компонентов до 93% электрорафинированием тройных сплавов $Pb-Sb-Bi$ в галогенидном расплаве в одну стадию.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано, что лимитирующей стадией анодного растворения тройных сплавов свинца, висмута и сурьмы является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого металла к поверхности электрода;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов, в том числе электрохимических экспериментальных методик (измерение ЭДС, метод отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, гальваностатический электролиз с контролируемым потенциалом анодного металла), метод эмиссионного спектрального анализа и математических расчетов для определения термодинамических характеристик компонентов сплава;

изложены результаты теоретических расчетов коэффициентов разделения сплавов $Pb-Sb$, $Pb-Bi$ в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$ по методу В.А. Лебедева, величины которых (10^7-10^8) свидетельствуют о высокой термодинамической вероятности этого процесса;

изучены факторы, определяющие эффективность электрохимического рафинирования тройных сплавов: состав сплавов, температура, плотность тока, пористость диафрагмы.

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

разработана оригинальная конструкция электролизёра с пористой керамической диафрагмой и вертикальным расположением электродов, при использовании которой для разделения сплава $Pb-Sb-Bi$ в хлоридном солевом расплаве удельный расход энергии уменьшается в 4 раза по сравнению со стандартными электролизерами ящичного типа;

определены оптимальные параметры электролитического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂: температура процесса 753-793 К, начальная катодная и анодная плотности тока 0,5 А/см², пористость диафрагмы из оксида алюминия 30 % при среднем диаметре пор 20 мкм;

создана лабораторная модель электролизёра для разделения тройных сплавов с применением пористой керамической диафрагмы.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании (потенциостат IPC-Pro, оптический эмиссионный спектрометр Optima 4300DV, оптический микроскоп Альтами МЕТ 1М, сканирующий электронный микроскоп JSM-5900LV) с проведением необходимой калибровки измерительных приборов, что обеспечило хорошую воспроизводимость и согласованность данных;

идея базируется на обобщении передового опыта ведущих ученых в области создания технологий электрохимической переработки свинцового сырья в расплавленных солях с получением готовой продукции;

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных данных – программное обеспечение HSC Chemistry версия 7.0 для термодинамического моделирования химических реакций, Альтами МЕТ 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.

установлено количественное согласие авторских результатов с имеющимися в мировой научной литературе данными о термодинамических свойствах компонентов сплавов Pb-Sb и Pb-Bi.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении лабораторных экспериментов, обработке полученных экспериментальных данных и выполнении математических расчетов, непосредственном участии в разработке конструкции электролизера, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций.

В соответствии с паспортом специальности **05.17.03** – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» в работе изучены превращения вещества на границе жидкометаллический электрод - солевой расплав и способы управления этими процессами при электролитическом рафинировании сплавов Pb-Sb-Bi. Областью исследования является утилизация свинецсодержащих отходов.

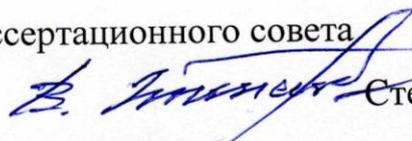
Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная задача технологии электрохимических производств – разработаны научные основы электролитического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве, позволяющего получить свинец марок С1 и С1С по ГОСТ 3778-98 и его сплавы, обогащенные сурьмой и висмутом.

На заседании 7 февраля 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Холкиной А.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 20, «против» - 1, недействительных бюллетеней - 2

Заместитель председателя диссертационного совета

доктор химических наук



Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



Кулик Нина Павловна

08.02.2018

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

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН к.х.н.



А.О.Кодинцева