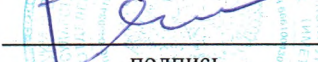


УТВЕРЖДАЮ
Директор ИМЕТ УрО РАН
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических
наук, профессор


_____ А.А. Ремпель
подпись
« 5 » сентября 2019 г.
М.П.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлургии Уральского отделения РАН
на диссертационную работу Архипова Павла Александровича
«Электрохимическое рафинирование свинца в хлоридных расплавах»,
представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по
специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита
от коррозии

Представленная диссертационная работа состоит из введения, трёх глав и заключения, изложена на 251 странице машинописного текста, содержит 98 рисунков, 28 таблиц, 5 приложений; список использованных источников включает 330 наименований.

Актуальность темы исследования

В настоящее время основным источником получения марочного свинца в России являются амортизационный лом и промышленные отходы. Одним из базовых переделов переработки указанного сырья является очистка черного свинца от примесей, проводимая путём пирометаллургического или гидроэлектрометаллургического рафинирования. Указанные методы имеют ряд недостатков, к числу которых можно отнести: многостадийность и разветвлённость технологических схем; громоздкость и капиталоемкость их аппаратного оформления; низкую интенсивность процессов; повышенные эксплуатационные расходы; необходимость переработки промежуточных продуктов, а также обезвреживания и утилизации жидких и газообразных

отходов. Всё это указывает на целесообразность поиска новых экологически и экономически эффективных технологий выделения марочного свинца.

Перспективным направлением является предложенная автором диссертационной работы технология высокотемпературного электрохимического разделения сплавов на основе свинца, проводимого в расплавленных солевых системах (эвтектическая смесь $KCl-PbCl_2$). Уникальные физико-химические свойства хлоридных электролитов позволяют вести рафинирование свинца в небольшом количестве аппаратов при повышенных плотностях тока. Систематическое изучение механизмов электродных процессов на жидкометаллических электродах, определение физико-химических свойств солевых систем, изучение термодинамических свойств металлических сплавов, а также разработка конструкций электролизеров являются актуальными направлениями науки и технологии и имеют высокую теоретическую и практическую ценность. Подтверждением актуальности темы диссертационной работы является поддержка выполненных исследований грантами ФЦП, РФФИ, Президиума РАН, а также тесное сотрудничество автора в рамках развития указанного направления с ведущими металлургическими предприятиями Урала.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа хорошо структурирована, каждая глава завершается формулировкой промежуточных выводов, что облегчает осмысление материала.

Во введении отражены актуальность темы диссертационной работы, её цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассматриваются основные методы измерения физико-химических свойств оксидно-хлоридных систем. Приводится анализ полученных экспериментальных результатов, касающихся оценки температуры ликвидуса, плотности и электропроводности оксидно-хлоридного расплава $MeCl-PbCl_2-PbO$, где $Me - K, Cs$. Представлены результаты исследований, позволившие установить

факт изменения структуры расплава в процессе взаимодействия PbO с системой $CsCl-PbCl_2$. Показано, что основу образующихся группировок составляют сложные катионы $Pb_3O_2^{2+}$, подобные звеньям цепочечной структуры оксихлорида $Pb_3O_2Cl_2$. Обоснован выбор электролита для проведения электрорафинирования свинца.

Во второй главе приведены схемы электрохимических ячеек для измерения равновесных потенциалов и анодной поляризации тройных сплавов $Pb-Sb-Bi$ в хлоридном расплаве. Представлены результаты оценки термодинамических свойств тройной системы $Pb-Sb-Bi$, на основании которых рассчитаны и оптимизированы избыточные интегральные свойства сплава. Детально исследован процесс анодного растворения сплавов $Pb-Sb-Bi$, показаны границы изменения потенциалов для ряда электрохимических реакций и зависимость коэффициентов разделения свинца, сурьмы и висмута от состава сплава.

Третья глава посвящена исследованию электрохимического рафинирования свинца в расплаве $KCl-PbCl_2$ и разработке оптимальной конструкции электролизера. Акцент на детальную оценку распределения токовой нагрузки между горизонтальными жидкометаллическими электродами позволил разработать оригинальную конструкцию электролизера с фиксированным межполюсным расстоянием. Приведены результаты полупромышленных испытаний электролизёра при установленных технологических параметрах.

Таким образом, диссертационная работа представляет собой завершённое, логически выстроенное комплексное исследование, в котором обоснован выбор объекта, поставлены цели, сформулированы основные задачи и указаны методы их достижения, а также приведены результаты апробации предложенного способа рафинирования с получением опытной партии продукции. Выводы диссертационной работы последовательны и обоснованны.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования

Несмотря на то, что оксидно-хлоридные расплавы являются весьма перспективными средами для электрохимических рафинировочных процессов, в мировой литературе не уделено достаточного внимания исследованию физико-химических свойств расплавленных оксидно-хлоридных систем, включающих смеси хлоридов щелочного и иного металла, отличающиеся повышенной растворимостью оксида последнего. Имеются лишь фрагментарные данные о температуре ликвидуса и растворимости в расплавленных хлоридах бария и кальция. На этом фоне первая глава диссертации представляет исследование, в котором новизна присутствует при решении всех поставленных в этой области задач, от определения основных свойств (температура ликвидуса, плотность, электропроводность) и установления закономерностей изменения физико-химических свойств до оценки взаимодействия оксида свинца с хлоридным расплавом.

В работе убедительно показано, что присутствие PbO изменяет структуру оксидно-хлоридного расплава и существенно влияет на его физико-химические свойства. Впервые методом регистрации (*in situ*) рамановских спектров доказано, что наряду с хлоридными группировками PbCl_3^- в расплаве образуются более сложные оксихлоридные группировки $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$. Подтверждены сделанные ранее предположения о химическом характере взаимодействия PbO с хлоридным расплавом.

Выявлены особенности сплавообразования, на основании экспериментальных данных рассчитаны избыточные и полные парциальные термодинамические свойства металлической системы Pb–Sb–Bi. Впервые проведён расчёт и осуществлена оптимизация избыточных и полных интегральных свойств сплавов Pb–Sb–Bi в концентрационном треугольнике, в том числе рассмотрены предельные случаи (три двойные системы). В широком интервале плотностей тока установлена последовательность электрохимического растворения металлов из сплавов Pb–Sb, Pb–Bi, Sb–Bi и

Pb–Sb–Bi в расплаве KCl–PbCl₂ при температурах 773–873 К, что позволило установить оптимальные режимы рафинирования свинца.

Степень обоснованности и достоверности результатов, научных положений, выводов и заключения

Защищаемые в диссертации научные положения и выводы в достаточной мере обоснованы теоретически и подтверждены экспериментальными исследованиями, апробированы на российских и зарубежных научных конференциях. Достоверность результатов обеспечена представительностью и надежностью исходных данных; использованием сертифицированного оборудования и современных методик эксперимента, применением метрологически выверенных и аттестованных методик измерений, подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов. Методики выполнения экспериментальной части работы представлены в главах, соответствующих описанию результатов эксперимента.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, разработке подходов и нахождению способов решения задач, выборе и разработке методов и методик эксперимента, создании новых технологических аппаратов, планировании, руководстве и выполнении экспериментов, в том числе крупномасштабных, проработке результатов, формулировке выводов.

Подтверждение достаточной полноты публикаций основных положений, результатов, выводов и заключения диссертации

Основные положения, результаты и выводы достаточно полно раскрыты в 30 научных работах, в числе которых 26 публикаций в рекомендованных ВАК РФ изданиях и 6 патентов на изобретение.

Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат соответствует диссертации. В нём раскрыто содержание работы, приведены доказательства научных положений, сформулированы выводы и заключение.

Оформление диссертации

Диссертация оформлена в соответствии с ГОСТ 7.0.11-2011. *Диссертация и автореферат диссертации*, содержат большое количество оригинальных авторских систематизаций, таблиц и графиков. Графические материалы созданы с применением современных компьютерных программ.

Практическая значимость исследования проявлена в обосновании режимов электролиза, а также разработке конструкции электролизера, предполагающей использование пористых керамических диафрагм и электрохимической ячейки типа «анод – электролит в пористой керамике – катод», которая характеризуется высокой производительностью, а её применение способствует существенному снижению энергетических затрат и является важным этапом решения проблемы коммерциализации подобных устройств.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Научные результаты исследования, на наш взгляд, пригодны для использования как учебно-методические материалы для подготовки магистрантов и аспирантов по направлениям «Металлургия цветных металлов» и «Химическая технология», а также могут быть полезны работникам научно-исследовательских и проектных институтов.

Технологическая часть работы содержит значительный объём достоверных сведений (конструкции электролизёров, результаты технико-экономических расчётов и т.д.), представляющих несомненную ценность для инвесторов в вопросе принятия решений о финансировании потенциальных проектов, связанных с организацией пироэлектрометаллургического рафинирования свинца в России. Реализация одного из таких проектов возможна, например, на базе Филиала «Производство сплавов цветных металлов АО «Уралэлектромедь».

Замечания и вопросы

1. В ходе описанных в работе экспериментов по электрохимической переработке свинцово-висмутовых сплавов на катоде получен марочный свинец, а на аноде – сплав свинца с сурьмой, висмутом и серебром. Каковы перспективы дальнейшего использования подобных анодных продуктов?

2. Согласно уравнению Томсона (Кельвина), химические потенциалы компонентов, растворённых в несмешивающихся жидких фазах, зависят от кривизны поверхности контакта этих фаз. Ведение тонкослойного электролиза предполагает нахождение хлоридного расплава в тонких порах и каналах диафрагмы, вследствие чего капиллярные явления способны повлиять на растворимость тугоплавкого оксида свинца в электролите. Следовало бы уделить некоторое внимание изучению этого вопроса.

3. Почему при построении силовых линий электрического поля (подпункт 3.2.5.2) катодный тигель не расположили коаксиально анодному тиглю электрохимической ячейки?

4. Какой вклад в баланс напряжения на электролизёрах с пористой диафрагмой вносит диффузионный потенциал на диафрагме?

5. Возможно ли дальнейшее масштабирование предлагаемого способа электрохимического рафинирования свинца с сохранением оптимальных технологических параметров?

Следует отметить, что все высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку рассмотренной диссертации.

Заключение

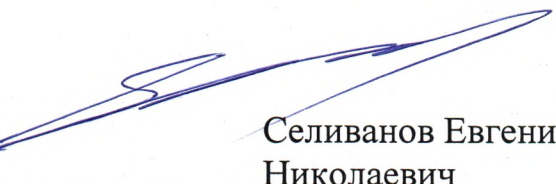
Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполнена и оформлена на высоком научном уровне, обладает внутренним единством, материал изложен грамотно, логично и квалифицированно, выводы и рекомендации достоверны и сомнений не

вызывают, научные и технологические результаты имеют фундаментальный характер и безусловную теоретическую и практическую ценность.

На основе совокупной оценки таких критериев, как актуальность избранной темы, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна, научная и практическая ценность изложенных материалов, можно утверждать, что представленная диссертационная работа полностью соответствует критериям, установленным в отношении диссертаций на соискание учёной степени доктора наук в п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а её автор, Архипов Павел Александрович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на расширенном научном семинаре лаборатории пирометаллургии цветных металлов (протокол № 50 от 19 августа 2019 г.). Настоящий отзыв одобрен на заседании Учёного совета Института металлургии УрО РАН (протокол № 8 от 20 августа 2019 г.).

Заведующий лабораторией
пирометаллургии цветных
металлов ИМЕТ УрО РАН,
доктор технических наук,
старший научный сотрудник



Селиванов Евгений
Николаевич

подпись

Старший научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии
цветных металлов ИМЕТ УрО
РАН, кандидат технических
наук



подпись

Клюшников Александр
Михайлович

« 5 » сентября 2019 г.

Сведения о ведущей организации

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН)

Контактный адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Контактный E-mail: imet.uran@gmail.com, admin@imet.mplik.ru

Контактный телефон: (343) 267-91-24, 267-91-30

Факс: (343) 267-91-86

Подписи Е.Н. Селиванова и А.М. Ключникова удостоверяю

Учёный секретарь ИМЕТ УрО
РАН, кандидат химических
наук

Долматов Алексей
Владимирович

