

УТВЕРЖДАЮ:

Врио директора

Института металлургии УрО РАН,

кандидат технических наук

Чесноков Ю.А.

«22» января 2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Холкиной Анны Сергеевны по теме: «Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi в смеси хлоридов калия и свинца», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Ужесточение требований экологической безопасности обязывает металлургические предприятия проводить модернизацию существующих технологий и используемого оборудования. В настоящее время традиционно используются два способа переработки свинцового сырья – пирометаллургическое рафинирование и электролиз в водных растворах. Эти способы имеют существенные недостатки: низкая производительность, высокие энергозатраты и повышенные токсичные выбросы. В диссертационной работе Холкиной А.С. предложен способ электрохимического рафинирования свинца от сурьмы и висмута в расплавленных солях. Применение расплавов хлоридных солей (эвтектическая смесь хлоридов калия и свинца) и нового конструктивного решения (пористая керамическая диафрагма) для переработки свинцового сырья исключает недостатки традиционно используемых технологий. Процесс рафинирования металлов в хлоридном расплаве $KCl-PbCl_2$ протекает без существенных кинетических затруднений и при относительно низких температурах.

Диссертация Холкиной А.С. посвящена научному обоснованию способа переработки свинецсодержащих материалов (сплавов), позволяющего получить товарную продукцию – марочный свинец и сплавы с высоким содержанием сурьмы и висмута. Работа лежит в русле приоритетных направлений научных исследований, связанных с ресурсосбережением и охраной окружающей среды.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа выполнена в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Диссертация изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка, 27 таблиц и приложения. Основному содержанию каждой из трех глав предшествует анализ литературных источников по рассматриваемой проблеме, из которого закономерно вытекают поставленные цели и решаемые задачи. Отдельные главы между собой логически связаны, хорошо структурированы, каждая заканчивается выводами. В заключении проведено обобщение полученных результатов. Список использованной литературы состоит из 96 источников, отражающих последние достижения в области исследования технологических процессов получения свинца из расплавленных сред (47 % составляют литературные источники, опубликованные после 2000 гг.), а также включает публикации автора по теме диссертации.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Актуальность темы. Актуальность диссертационной работы Холкиной Анны Сергеевны определяется необходимостью разработки научных основ и технологий электрохимического рафинирования свинца и его сплавов, обеспечивающих утилизацию свинцовых отходов (аккумуляторный лом, висмутовые дрoссы, отходы предприятий цветной металлургии). Создание новых технологий, в том числе электрохимических, позволит комплексно перерабатывать свинецсодержащее сырье и отходы и повысить извлечение при рафинировании металлов, а также решать экологические проблемы, касающиеся использования и хранения вредных

реагентов, образования токсичных газов.

Научная новизна. Впервые показана принципиальная возможность отделения от свинца с сурьмы и висмута электрохимическим методом в хлоридном расплаве. Для достижения, поставленной цели, в диссертационной работе были решены следующие теоретические и экспериментальные задачи:

- измерены равновесные электрохимические потенциалы сплавов свинец-сурьма-висмут в смеси эквимольного расплава $KCl-PbCl_2$. Рассчитаны термодинамические функции для псевдодвойной металлической системы $Pb-SbBi$;

- определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$, необходимые для термодинамической оценки коэффициентов разделения двойных сплавов $Pb-Sb$ и $Pb-Bi$ в хлоридном расплаве;

- изучено влияние температуры и концентраций висмута, сурьмы и свинца на анодное растворение сплавов $Bi-Sb-Pb$ в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$. Установлено, что процесс анодного растворения сплавов $Bi-Sb-Pb$ протекает в диффузионном режиме. Диффузионная кинетика процесса растворения сплавов подтверждена математическим моделированием анодной поляризационной кривой сплава $Pb-Bi$ в хлоридном расплаве;

- разработана конструкция электролизёра с использованием пористой керамической диафрагмы, в котором проведено электрохимическое разделение сплавов $Pb-Sb-Bi$ в хлоридном расплаве;

- изучены свойства пористых керамических изделий и предложен режим изготовления пористой керамической диафрагмы с заданными свойствами;

- установлена возможность эффективного разделения тройных сплавов $Pb-Sb-Bi$.

В результате электролиза черного свинца, за одну технологическую стадию процесса разделения сплава, на катоде получают марочный свинец, а на аноде лигатуру, обогащённую по сурьме и висмуту.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций.

Полученные на основе экспериментальных данных концентрационные зависимости равновесных потенциалов и термодинамических функций тройных сплавов позволили количественно оценить параметры электролитического рафинирования сплавов Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца, а также рассчитать коэффициенты разделения сплавов Pb-Sb и Pb-Bi. На основе исследования кинетики анодного процесса определены оптимальные параметры рафинирования сплавов.

Предложено конструктивное решение электролизера для рафинирования сплавов, особенностью которого является вертикальное расположение параллельных жидкометаллических электродов, которые разделены пористым диэлектриком, пропитанным электролитом. Результаты исследований предполагается использовать на предприятиях, обладающих технологиями получения чистых металлов, а также в НИИ и вузах химического и химико-технологического профиля.

Публикации. Результаты работы достаточно полно представлены в печати в 30 публикациях. Среди них 5 статей в российских журналах, включенных в Перечень ВАК («Расплавы», «Известия вузов. Цветная металлургия», «Цветные металлы»), 3 статьи в зарубежных изданиях (Chimika Techno Acta, Journal Electrochemical Society, International Journal of Technology) и 22 публикациях в сборниках Российских и Международных конференций.

Замечания и вопросы по содержанию работы:

1. Пирометаллургическая переработка свинецсодержащих отходов характеризуется, в большинстве случаев, образованием черного свинца с широким колебанием содержания примесей. Было бы целесообразно, в рамках представленного исследования, предложить режимы рафинирования таких сплавов и оценить качество выделяемых продуктов.

2. Каким образом предполагается масштабирование предложенной

технологии? Для каких металлургических предприятий она может быть рекомендована и в чем будет состоять от ее использования эффект?

3. Взаимосвязь выполненных теоретических исследований и выбора технологических параметров прослеживается не явно. Например, определены закономерности изменения равновесных потенциалов и стандартные потенциалы системы Pb-Sb-Bi при различных условиях, но не указано каким образом полученные данные определяют последующий выбор условий проведения электролиза сплава Pb-Sb-Bi.

4. На стр. 93 п.3.3.1 озаглавлен «Определение влияния плотности тока и температуры на условия эксперимента». Плотность тока и температура сами по себе являются условиями.

Сделанные замечания и вопросы не снижают ценности представленной работы, а являются следствием интереса к представленным результатам.

Оценка качества оформления работы. Диссертация написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. Текст диссертации тщательно выверен, но встречаются отдельные опечатки и стилистические неточности.

Согласно формуле 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 рафинирование расплавов при утилизации свинецсодержащих отходов.

Заключение. Диссертация Холкиной А.С. «Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi в смеси хлоридов калия и свинца» является законченной научно-квалификационной работой. Поставленная автором цель выполнена: методами термодинамических расчетов и экспериментального моделирования разработаны научные основы электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве. По критериям актуальности, новизны, достоверности полученных

соискателем результатов, а также научной и практической значимости работа соответствует требованиям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней по Постановлению Правительства РФ № 842 от 24.09.2013. Холкина Анна Сергеевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Работа: обсуждена на расширенном семинаре лаборатории пиromеталлургии цветных металлов, протокол № 41 от 18.01.18, отзыв одобрен на заседании Ученого совета Института металлургии УрО РАН, протокол № 1 от 22 января 2018 г.

Председатель научного семинара, доктор технических наук,
заведующий лабораторией пиromеталлургии цветных
металлов Института металлургии
УрО РАН

Селиванов Евгений Николаевич

Секретарь научного семинара, кандидат технических наук,
старший научный сотрудник лаборатории пиromеталлургии
цветных металлов Института металлургии
УрО РАН

Уполовникова Алена Геннадьевна
22.01.2018

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН).

Телефон: (343) 232-91-09

e-mail: pcmlab@mail.ru

Подпись Селиванова Е.Н. и Уполовниковой А.Г. удостоверяю

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН
кандидат химических наук



Пономарев Владислав Игоревич