

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»**

Актуальность выбранной темы.

В связи со снижением запасов руд и содержания в них металлов потребность различных отраслей в цветных металлах все больше удовлетворяется за счет их производства из вторичного сырья. Так, свыше 50 % свинца производится в мире путем переработки ломов и отходов. Все острее встает проблема повышения эффективности и экологической безопасности такой переработки. В связи с этим представляет интерес использование ионных расплавов, в среде которых химические и электрохимические процессы протекают быстро и без существенных связанных с кинетикой энергетических потерь. Плотность тока при электролизе в ионных расплавах может достигать 10 А/см^2 , тогда как для водных растворов эта величина не превышает $0,03 \text{ А/см}^2$. Электрохимические методы в отличие от пирометаллургических обладают минимальной опасностью в экологическом отношении, поскольку позволяют создавать замкнутые технологические схемы.

В связи с этим диссертационная работа Архипова П.А., посвященная разработке теоретических и практических основ технологии электрорафинирования свинецсодержащих продуктов в электролизерах с применением хлоридных расплавленных смесей для получения свинца товарной продукции, является своевременной и актуальной.

Диссертационная работа Архипова П.А. выполнена в соответствии с планом НИР ИВТЭ УрО РАН согласно программе ФНИ РАН, по теме: «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получения металлов», в рамках ФЦП Минобрнауки РФ (ГК № 02.515.12.5004, ГК № 16.525.12.5005; программы Президиума РАН № 24) «Научные основы эффективного природопользования, развитие материально-сырьевых ресурсов, освоение техногенного сырья» (Проект 09-П-3-1001), программ совместных с предприятиями реального сектора экономики: «Разработка научных основ технологии электрохимического получения высокочистого свинца

электроосаждением из хлоридных расплавов» (12-3-006 УГМК); гранта РФФИ (№ 15-03-00368а «Ионные расплавы как среды для управления реакционной способностью оксидных материалов»).

Новизна результатов

К началу выполнения диссертационной работы Архипова П.А. в литературе имелись сведения о систематических исследованиях по электрохимическому выделению свинца из ионных расплавов $\text{PbCl}_2\text{-PbO}$, выполненные украинскими электрохимиками под руководством Ю.К. Делимарского. Однако в научной литературе не было сведений о физико-химических свойствах солевых систем $\text{PbCl}_2\text{-PbO}$, содержащих хлорид щелочного металла, в которых растворимость металлического свинца значительно меньше. Для определения оптимального состава рабочего электролита электрохимического рафинирования черного свинца диссертантом были проведены комплекс исследований физико-химических свойств расплавленных смесей хлоридов калия, цезия и свинца с оксидом свинца. Автором впервые измерена температура ликвидуса расплавленных смесей KCl-PbCl_2 (1:1)- PbO (0÷20 моль%), CsCl (18,3 моль %) - PbCl_2 (81,7 моль %) и CsCl (71,3 моль %) - PbCl_2 (28,7 моль %) с содержанием PbO от 0 до 20 моль %, Измерена плотность, электропроводность этих систем, определены термодинамические характеристики растворения оксида свинца в соответствующих хлоридах. Диссертантом впервые выявлено изменение структуры расплава в процессе растворения оксида свинца в расплавленной смеси хлоридов цезия и свинца. Показано образование сложных катионов $\text{Pb}_3\text{O}_2^{2+}$ и ионных группировок $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$.

В литературе имеется определенная информация о термодинамических свойствах двухкомпонентных металлических сплавов Pb-Sb , Pb-Bi , Sb-Bi , однако отсутствовали такие сведения для тройных жидких сплавов Pb-Sb-Bi . П.А. Архипов впервые определил парциальные термодинамические характеристики свинца в этих сплавах, рассчитал их избыточные и полные интегральные термодинамические свойства. Небольшие значения избыточных интегральных функций указывают на хорошую смешиваемость во всех частях системы Pb-Sb-Bi и высокую избирательность процесса анодного растворения свинца из сплавов.

Диссертантом установлено, что анодное растворение свинца, висмута, сурьмы из их двух Pb-Sb , Pb-Bi , Sb-Bi и трёхкомпонентных сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl_2 в интервале плотности тока 0,07-2,00 A/cm^2 протекает в

условиях диффузионного режима и лимитируется стадией доставки более электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода. По значениям предельных токов анодного растворения металлических компонентов сплава рассчитаны толщины диффузионного слоя в жидкометаллическом электроде. На основании величин коэффициентов разделения сделан прогноз о возможности глубокого избирательного разделения свинца от сурьмы и висмута. Это очень важные для науки и практики результаты.

Оригинальными являются разработанные диссертантом четыре варианта конструкций электролизёров с горизонтальными жидкометаллическими электродами. Весьма важен установленный на основе изучения распределения электрического тока в межэлектродном пространстве вывод о нецелесообразности применения конструкции электролизера «тигель в тигле». Лучшие показатели обеспечивает электролизер с диэлектрической проницаемой диафрагмой между анодом и катодом, поры которой заполнены электролитом. В целом, конструкционное решение, предложенное диссертантом, позволяет эффективно разделять сплавы с получением марочного свинца и в четыре раза меньшим удельным расходом энергии по сравнению с электролизером конструкции ящичного типа.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

В теоретическом отношении важны полученные в работе сведения о физико-химических свойствах и структуре хлоридно-оксидных расплавленных систем $\text{MeCl}-\text{PbCl}_2-\text{PbO}$, предложенный механизм взаимодействия оксида свинца с хлоридным расплавом, произведенные вычисления термодинамических функций металлических систем.

Практическая значимость работы состоит в разработке ресурсосберегающей технологии электролитического рафинирования, которая позволяет без применения дополнительных реагентов получать марочный свинец из свинецсодержащих промпродуктов. Кроме того, создана не имеющая аналогов энергосберегающая конструкция электролизёра, которая обеспечивает равномерное распределение силовых линий в межэлектродном пространстве. Оригинальный способ электрохимического разделения в хлоридном расплаве сплавов Pb-Sb-Bi в электролизере с пористой керамической диафрагмой может быть использован для рафинирования и других цветных металлов.

Полученные Архиповым П.А. результаты соответствуют поставленной цели и задачам, содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертаций, а содержание диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ. Материалы диссертации широко представлены и обсуждены на международных и российских конференциях и в достаточной степени опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК. Опубликовано 114 научных работ, в том числе 30 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК (26 статей), и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science (7 статей), 6 патентов РФ. В материалах и тезисах российских и международных конференций опубликовано 78 тезисов докладов.

Тема диссертации **соответствует паспорту заявленной специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»** и отрасли науки. Согласно формуле специальности, в работе изучены «превращения вещества на межфазных границах жидкий электрод-солевой расплав и в объеме различных фаз при электрорафинировании сплавов свинца, а также способы управления этими процессами». Область исследования соответствует пунктам 1 и 5 паспорта специальности.

В целом диссертационная работа Архипова П.А. представляет собой законченное исследование, результатом которого является решение важной и актуальной научной проблемы извлечения чистого свинца из промышленных и бытовых вторичных материалов. Поставленные цели и задачи диссертации достигнуты и полностью решены.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие замечания по содержанию и оформлению:

1. Впечатляет проведённое диссертантом комплексное исследование физико-химических свойств, термодинамических характеристик, а также структуры хлоридно-оксидных систем $\text{MeCl-PbCl}_2\text{-PbO}$. Необходимость проведения такого рода исследований соискатель обуславливает тем, что содержащий в сырье оксид свинца будет накапливаться в электролизной ванне и влиять на процесс электрорафинирования. Тогда не совсем понятно, почему диссертант не изучил анодное растворение сплавов в хлоридно-оксидном расплаве и не выяснил влияние оксида свинца на эффективность протекания процесса электрорафинирования.

2. К сожалению, не рассчитаны значения плотности тока обмена, являющиеся критерием обратимости стадии переноса заряда и диффузионного контроля электродного процесса.

3. Наклон поляризационных кривых анодного растворения сплавов Pb-Sb-Bi в координатах I-E (рисунок 2.14) выше плотности тока 0,1 А/см² меняется, причем с уменьшением концентрации свинца в сплаве - более существенно. Вместе с тем анализ поляризационных кривых, приведённых (рисунок 2.16) в координатах $E-\ln i$ в широком интервале плотностей тока 0,001÷1,5 А/см² даёт прямолинейную зависимость.

4. В диссертационной работе встречается ряд неудачных выражений: «ионы низшей валентности» (стр.92), «квадратно волновая функция» (стр.93), названия рисунков 2.11, 2,12, «стекловидных углеродных электродах» (стр. 116) и т.д.

5. Имеется ряд опечаток технического характера на страницах 24., 71, 103, 132, 137.

Заключение

Считаю, что диссертационная работа Архипова П.А. по объему и содержанию является законченным научным исследованием и выполнена на высоком научном уровне. Результатом работы является решение важной научной проблемы актуального направления в электрохимической технологии разделения лома и отходов цветных металлов с использованием хлоридных расплавов. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные, а технологические и конструкционные разработки будут иметь большое практическое и научное значение для развития предприятий цветной металлургии.

Таким образом, по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г., № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а её автор - Архипов Павел Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,

заведующий кафедрой неорганической и физической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»



Хасби Билялович Кушхов

27.09.2019

360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Тел. 89287196727

hasbikushchov@yahoo.com

Подпись Кушхова Х.Б. заверяю

Ученый секретарь КБГУ



И.В. Ашинова