

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Суздальцева Андрея Викторовича
*«Электродные процессы при получении алюминия и его лигатур в
расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃»*, представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Актуальность выбранной темы. Диссертационная работа Суздальцева А.В. посвящена решению важной научно-практической задачи – разработке основ новой низкотемпературной технологии получения металлического алюминия и синтеза алюминиевых лигатур, спрос на которые обусловлен развитием робототехники, автомобиле- и судостроения, аэрокосмической промышленности. Предлагаемый автором способ получения лигатур электролизом оксидно-фторидных расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ обладает рядом преимуществ перед традиционными вариантами их изготовления (сплавление компонентов, алюминотермическое восстановление солей). Отказ от использования дорогостоящих солей и снижение рабочей температуры на 150-200°C делает этот способ энергосберегающим и экономически эффективным. Однако представления об электродных процессах при таком электролизе в настоящее время совершенно не развиты.

Прежде всего это относится к получению алюминия электролизом легкоплавких криолит-глиноземных расплавов на основе KF-AlF₃-Al₂O₃. Недостаток сведений об электродных процессах в таких расплавах является, по-видимому, одной из причин того, что замена электролита в алюминиевых электролизерах не доведена до промышленной реализации. Диссертационная работа Суздальцева А.В., направленная на установление закономерностей электродных процессов в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃, представляется весьма актуальной с научной и практической точек зрения. Она важна для развития отечественной металлургической промышленности.

Связь работы с планами Института. В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН исследования расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ ведутся около 20 лет. К настоящему времени опубликовано много статей и написано несколько диссертаций, посвященных определению физико-химических свойств этих расплавов, устойчивости конструкционных и электродных материалов при их электролизе. Диссертационная работа

Суздальцева А.В. занимает достойное место в этом ряду: в ней изучены электродные процессы в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при электровосстановлении алюминия и синтезе его лигатур. Часть представленных автором результатов получена в ходе выполнения НИР и НИОКР в рамках бюджетной тематики Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, проекта РФФИ 13-03-00829 и ряда государственных соглашений (№ 2012-1.5-14-000-2025-007 «Физико-химические основы ресурсосберегающих, экологически чистых способов получения металлов и композиционных материалов на их основе электролизом расплавов»; № 14.515.11.0017 «Разработка оксидно-металлического композита, предназначенного для применения в качестве материала анода при электролитическом получении алюминия»; № 14.607.21.0042 «Разработка энергосберегающего способа получения алюминия, содержащего бор или скандий с использованием расплавленных солей»).

Обоснованность выбора методов исследования. Для выполнения задач и достижения цели работы диссертантом были сконструированы оригинальные электроды сравнения, проведены электрохимические измерения и электролизные испытания по получению алюминия и его лигатур в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Используются современные методы и методики электрохимического анализа, среди которых потенциометрия, стационарная поляризация, хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, а также современные физико-химические методы анализа состава и структуры исследуемых расплавов и катодных продуктов (сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой, спектроскопия комбинационного рассеяния света и другие). Все это позволило диссертанту решить поставленные задачи.

Достоверность результатов не вызывает сомнений, поскольку полученные независимыми электрохимическими методами данные дополняют друг друга, согласуются между собой и подтверждаются результатами физико-химического анализа.

Научная новизна результатов. В ходе выполнения работы диссертантом впервые получены следующие данные о закономерностях физико-химических процессов в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- в широком диапазоне температур (700-960°C) и составов оксидно-фторидных расплавов измерены потенциалы алюминиевого и газового CO/CO₂ электродов разных конструкций, в результате чего для электрохимических экспериментов в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ были предложены две новые конструкции электродов сравнения;

- определены закономерности анодного и катодного процесса в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ на основе экспериментальных данных, полученных при варьировании условий (ток, перенапряжение) электролиза, материала катода, температуры и состава расплава (мольного отношения [KF]/[AlF₃], концентрации Al₂O₃);

- для анодных процессов на углероде и платине разработаны математические модели, позволяющие изучать влияние меняющихся условий поляризации на анодные поляризационные зависимости, а также вклад той или иной составляющей анодного перенапряжения;

- выявлены закономерности совместного электроосаждения алюминия и легирующего элемента из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками B₂O₃, SiO₂, Sc₂O₃ и ZrO₂ при 750°C;

- определены параметры и установлены закономерности получения алюминия и его лигатур при электролизе расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками Sc₂O₃ и ZrO₂ при температуре 750-800°C.

Обоснованность и достоверность положений и выводов. Полученные в диссертационной работе результаты, их анализ, выводы и выносимые на защиту положения не вызывают каких-либо сомнений. Они базируются на использовании современных методов и методик физико-химического анализа с применением экспериментально подобранных электродов сравнения. Установленные закономерности не противоречат фундаментальным представлениям в области электрохимии, термодинамики и химической кинетики, а правильность и обоснованность выбранных параметров электролиза исследуемых расплавов подтверждается положительными результатами при синтезе алюминия и его лигатур.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта. Результаты измерения электродных потенциалов и установленные закономерности электродных процессов в оксидно-фторидных расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ в области температур 700-800°C с добавками оксидов разной природы расширяют

фундаментальные представления о физической химии и электрохимии расплавленных солей, поскольку ранее подобные исследования в криолит-глиноземном расплаве проводились лишь в области температур 950-1050°C. При этом в каждой из глав диссертационной работы представлены и практически значимые результаты:

- разработаны новые конструкции электродов сравнения для фторидных расплавов;

- впервые определены параметры электролиза легкоплавких расплавов на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$, которые позволят уменьшить или исключить долю побочных процессов и увеличить срок службы конструкционных материалов и электролизера в целом;

- разработаны основы совершенно новых технологий синтеза лигатур алюминия, позволяющие организовать непрерывное, энергоэффективное и ресурсосберегающее производство.

Предложенные в диссертационной работе технологии заслуживают внедрения на опытно-промышленных площадках металлургических предприятий с целью дальнейшей оптимизации технологических параметров операций и конструкционных особенностей электролизеров.

Полученные Суздальцевым А.В. экспериментальные и теоретические результаты и сформулированные на основании их анализа выводы соответствуют поставленной в работе цели и задачам. Материалы диссертационной работы в полном объеме представлены в 32 статьях, из которых 20 статей - в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 7 патентах РФ, 1 Международной заявке на изобретение, а также в более 75 тезисах докладов. Результаты апробированы на международных и российских конференциях. Автореферат соответствует диссертации.

Тема диссертации **соответствует паспорту заявленной специальности** «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Согласно формуле специальности, в работе изучены электродные процессы на границах электрод/оксидно-фторидный расплав под действием электрического тока и способы управления этими процессами, что соответствует следующим пунктам паспорта специальности: п.1 «теоретические основы электрохимических и химических процессов электролиза», и п.7 «оборудование и реализация электрохимических технологий» получения алюминия и его лигатур.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы, а также замечания по содержанию и оформлению:

1. На стационарных поляризационных зависимостях на вольфрамовом электроде (рис. 3.10) алюминий выделяется из расплавов $\text{KF} - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF} - \text{NaF}$ (10 мас.%) - $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ практически без заметного перенапряжения. А на вольтамперограмме, (рис. 3.14) на том же электроде и в тем же расплавах начало волны электровосстановления ионов алюминия отрицательнее на -0.2 В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения. С чем это связано?

2. Диссертантом утверждается, что до -0.5 В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения происходит электровосстановление оксифторидных комплексов алюминия, а при потенциалах отрицательнее -0.5 В электровосстановление фторидных комплексов алюминия. К сожалению, в диссертации практически все вольтамперные зависимости сняты до -0.5 В. Этот факт не позволяет выявить электровосстановление фторидных комплексов алюминия. Также не понятно столь высокие значения токов электровосстановления оксифторидных комплексов алюминия (0.5-1.5) A/cm^2 при столь низких концентрациях Al_2O_3 (0.1 мас.%). Допускает ли автор, что потенциалы восстановления оксифторидных и фторидных комплексов алюминия близки. В связи с этим может быть связана растянутость по оси потенциалов волны электровосстановления ионов алюминия (рис. 3.14). Наличие двух волн окисления продукта электровосстановления одной растянутой волны также может свидетельствовать о близости потенциалов электровосстановления оксифторидных и фторидных комплексов алюминия.

3. По обсуждению механизма электросинтеза Al_3Sc (стр. 177) возникают вопросы: во-первых, какую роль играют ионы AlF_4^- в реакции (4.37); во-вторых, согласно экспериментальным данным, разность потенциалов выделения скандия и алюминия составляет 0.4-0.5 В. Нам представляется, что при такой разности потенциалов электросинтез Al_3Sc будет протекать в кинетическом режиме, т.е. на предварительно выделившемся металлическом алюминии с определенной деполяризацией выделяется скандий и в результате реакционной диффузии образуется Al_3Sc .

4. Для анодных процессов в диссертационной работе разработаны математические модели, прогнозирующие поляризационные зависимости на платине и стеклоуглероде при варьировании параметров электролиза. Возможна ли разработка моделей для прогнозирования параметров также важного катодного процесса?

5. В настоящее время широко исследуется применение инертных металлических и керметных анодов для использования во фторидных расплавах, в том числе, для производства алюминия из низкоплавких расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рассматривается ли возможность применения таких анодов в разработанной технологии или преимущество отдается углероду и платине?

6. По всей видимости, автору удалось наиболее четко разделить пики электровосстановления ионов циркония и алюминия методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Почему не применен данный метод для выявления закономерностей совместного электровосстановления ионов алюминия с другими ионами?

7. В работе приведены крайне важные и интересные сведения о растворимости оксидов легирующего элемента в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, но с практической точки зрения важными также представляются данные о физико-химических свойствах образующихся электролитов (электропроводность, вязкость, межфазное натяжение, температура ликвидуса и другие). Имеются ли такие данные?

8. На мой взгляд, помимо условий получения лигатур алюминия полученные диссертантом параметры совместного электровосстановления алюминия и легирующего элемента позволяют определить условия индивидуального электроосаждения бора, кремния и даже циркония из исследуемых расплавов. Насколько перспективным может быть применение расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для извлечения этих и других электроположительных по отношению к алюминию элементов из оксидов?

9. Правильно ли я понимаю, что для производства лигатур будет использоваться электролизер с горизонтальным расположением анода и алюминиевого катода? Рассматривался ли вопрос о получении лигатур алюминия разработанным способом в электролизере с вертикальным твердым катодом?

Имеющиеся вопросы и замечания лишь указывают на интерес к работе и возможные направления ее дальнейшего научного развития, никак не влияя на общее положительное впечатление о работе.

Заключение

Диссертационная работа Суздальцева А.В. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Установленные в ней закономерности физико-химических процессов в расплавах на основе $KF-AlF_3-Al_2O_3$ вносят значимый вклад в электрохимию расплавленных солей, а разработанные научные основы энергоэффективных и ресурсосберегающих способов получения лигатур алюминия жизненно необходимы отечественной металлургии

По своей актуальности, новизне, научной и практической значимости работа соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями на 11.09.2021), а ее автор, Суздальцев Андрей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности «2.6.9. 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

03.03.2022

360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. +7-928-719-67-27
E-mail: hasbikushchov@yahoo.com



Подпись Кушхова Х.Б. заверяю,
ученый секретарь КБГУ,
доктор филологических наук, профессор



И.В. Ашинова