

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Архипова Павла Александровича** «Электрохимическое рафинирование свинца в хлоридных расплавах», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Актуальность темы диссертационной работы.

В настоящее время масштабы вовлечения природных ресурсов в производство таковы, что становятся очевидны пределы возможности природы как системы жизнеобеспечения человека, и явственнее проявляются признаки экологической и сырьевой проблем, приобретающих глобальный характер. Создание экологически чистых технологий комплексного извлечения компонентов минерального сырья в готовую продукцию особенно важно для горно-промышленных районов, в том числе Урала, сталкивающихся с ухудшением качества сырья и, соответственно, с накоплением значительных объемов техногенных отходов. Для металлургии свинца это особенно актуально по причине практического отсутствия в России сырьевой базы полиметаллических руд и их промышленной переработки. В этих условиях вовлечение в переработку вторичного и сложного техногенного сырья предопределяет разработку и использование таких технологических решений, которые позволяют глубоко разделять близкие по свойствам металлы и их соединения, снижать их безвозвратные потери при условии минимального воздействия на окружающую природную среду. Разработка таких решений невозможна без глубокого анализа состояния вопроса, научного обоснования предлагаемых вариантов, расчета термодинамических свойств системы и других необходимых параметров как теоретического, так и прикладного характера.

В настоящее время обращает на себя особое внимание электролиз расплава металлов с использованием галогенидных солей в качестве электролита. Основными достоинствами технологий высокотемпературного электролиза являются высокая избирательность и скорость процесса и связанная с этим компактность аппаратного оформления процесса, минимизация расходных реагентов с естественным сокращением отходов производства. Немаловажным фактором при этом является снижение вредного воздействия процесса на рабочие места и окружающую природную среду.

С этих позиций диссертационная работа Архипова П.А., посвященная научному обоснованию и созданию технологических основ электрохимического рафинирования свинца в хлоридных и хлоридно-оксидных расплавах, является весьма актуальной. Представленная работа привлекает внимание глубиной исследования, основательностью проработки вопроса, как в теоретическом плане, лабораторных экспериментах, так и в опытно-промышленных испытаниях.

Работа выполнена в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН и входит в комплекс разработок, выполняемых институтом согласно Программы ФНИ РАН, по теме: «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов». Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы Министерства образования и науки РФ, программы Президиума РАН № 24 «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения техногенного сырья», а также совместных программ с предприятиями реального сектора экономики: «Разработка научных основ технологии электрохимического получения высокочистого свинца электроосаждением из хлоридных расплавов». Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-00368а «Ионные расплавы, как среды для управления реакционной способностью оксидных материалов»).

Обоснованность выбора методов исследования, достоверность получаемых результатов.

Работа выполнена с применением современных подходов к исследованию сложных многокомпонентных систем. Структурные и морфологические параметры определены с использованием рентгеновской дифракции, электронной микроскопии.

Для проведения исследований физико-химических свойств хлоридных и оксидно-хлоридных систем использовались общепринятые в научной мировой практике методы определения параметров расплавов: температуры ликвидуса и плотности. С целью повышения достоверности получаемых результатов, в частности, по определению температуры ликвидуса расплавов, были применены три различных методики. Погрешность используемых методик достаточно высока и определяется точностью используемых приборов – калиброванных термопар, мультиметров и термо-анализатора STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH, для определения электросопротивления (электропроводности) смеси расплавленных солей – гальваностат-потенциостат Avtolab 302N. К сожалению, не приведены конкретные паспортные данные по погрешности в определении параметров в используемых приборах.

Использовалась новая методика определения измерения электропроводности хлоридно-оксидных расплавов, позволяющая проводить более точные измерения электропроводности в широком интервале температур.

Определение плотности солевых расплавов проводилось по надежному и часто применяемому в аналогичных исследованиях методу Архимеда. При описании данной методики была проведена оценка получаемых результатов плотности расплава хлорида свинца по сравнению со справочными данными – расхождение не превысило 0,9 % для значения плотности и 0,3 % для температурных коэффициентов. Оценка суммарной систематической погрешности данного метода в определении плотности, по мнению автора, составляет 1,2 %. Необходимо отметить, что в данном случае при расчете погрешности следовало бы использовать не суммарную арифметическую погрешность ряда операций (взвешивание, калибровка прибора, определение

температуры, химический анализ электролита), а принятый в математике среднеквадратичный показатель, равный квадратному корню из суммы квадратов погрешностей отдельных операций. В таком варианте достигаемая погрешность снижается примерно до 0,64 %.

Научная новизна

проведенного Архиповым Павлом Александровичем исследования заключается в получении новой или углублении существующей информации по хлоридным и оксихлоридным солевым системам $MeCl-PbCl_2-PbO$ ($Me = K, Cs$) – физическим (плотность, температура ликвидус, электропроводность), термодинамическим и другим параметрам расплавленных смесей.

Разработана новая методика определения измерения электропроводности хлоридно-оксидных расплавов, заключающаяся в непрерывном измерении импеданса (комплексного сопротивления цепи) ячейки с жидкометаллическими свинцовыми электродами с учетом температурной зависимости константы, что позволяет проводить более точные измерения электропроводности в широком интервале температур.

Получены новые сведения о структуре оксидно-хлоридных систем: впервые исследовано изменение структуры солевого расплава в процессе взаимодействия оксида свинца с расплавленными системами хлоридов цезия и свинца. Показано, что основу образующихся группировок составляют сложные катионы $Pb_3O_2^{2+}$ – подобные звеньям цепочечной структуры оксихлорида свинца $Pb_3O_2Cl_2$. Установлен вероятный механизм взаимодействия оксида свинца и расплава двойной соли $CsCl-PbCl_2$ с образованием окси-хлоридных ионных группировок $PbCl_3O_2Cl^+$.

Изучено анодное растворение сплавов на основе свинца в расплавах $KCl-PbCl_2$ при температурах 773-873 К при различных плотностях тока; по опытным данным равновесных потенциалов для сплавов $Pb-Sb$, $Pb-Bi$ и температур 748-873 К рассчитаны коэффициенты разделения двойных систем, составляющие: $6,5 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^8$ за одну стадию для разделения свинца от висмута и сурьмы соответственно и 5,5-6,5 для разделения сурьмы от висмута.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов подтверждается большим количеством согласующихся между собой экспериментальных данных, соответствие или близость полученных результатов данным других авторов. В работе использовалась статистическая обработка результатов измерений с определением достоверности аппроксимации.

При проведении расчетов использованы фундаментальные законы термодинамики. Интегральные свойства системы $Pb-Sb-Bi$ определяли при помощи решения уравнения Гиббса-Дюгема по методу Даркина.

Исследования проводились с привлечением независимых физических и электрохимических методов, взаимодополняющих друг друга. Обоснованность заключений и выводов подтверждена данными химического, рентгенофазового

и инструментального анализом, а также результатами опытно-промышленных испытаний.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций

Полученные на основании экспериментальных данных зависимости равновесных потенциалов и термодинамических функций от состава солевых и металлических систем позволяют прогнозировать возможность и эффективность электролитического рафинирования свинца от сурьмы и висмута. На основе исследования кинетических особенностей анодного процесса обоснованы параметры рафинирования (интервал температур, область анодных плотностей тока, оптимальный состав расплава электролита, максимально возможные концентрации примесей в анодном сплаве).

Разработана и запатентована конструкция электролизера с пористой диэлектрической диафрагмой между анодом и катодом, поры которой заполнены соевым электролитом. Конструктивные особенности данного агрегата позволяют минимизировать межэлектродное расстояние при электролизе расплава, достичь максимально эффективного использования токовой нагрузки и, соответственно, минимизации затрат процесса рафинирования свинца. Успешные опытно-промышленные испытания и рассчитанный по их результатам экономический эффект со сроком окупаемости капитальных вложений 0,6 года при рафинировании 20 000 тонн свинца и снижением себестоимости получаемого металла по сравнению с традиционным пирометаллургическим на 21 %.

Данная конструкция электролизера оригинальна и, считаю, с успехом может быть применена для рафинирования ряда металлов с различными составами электролитов, а полученные в работе результаты и рекомендации могут быть хорошей основой для выполнения технологического регламента для проектирования производственного технологического участка или цеха по электролитическому рафинированию черного свинца.

В целом результаты исследований могут найти применение на предприятиях, использующих технологии получения чистых металлов, а также в НИИ и вузах химического и химико-технологического профиля при изучении электрохимических свойств расплавов солей и металлов.

Замечания и вопросы по содержанию работы

Диссертация отличается высокой культурой оформления, детальным изложением полученных результатов, тщательным обоснованием промежуточных и основных выводов. При ознакомлении с работой возникли замечания и вопросы, которые хотелось бы адресовать диссертанту.

1. При оценке погрешности результатов исследований уместно было бы использовать не суммарную арифметическую погрешность ряда операций (взвешивание, калибровка прибора, определение температуры), а принятый в математике среднеквадратичный показатель, равный квадратному корню из суммы квадратов погрешностей отдельных операций.

2. При исследовании структуры солевых расплавов зафиксированы значимые изменения рамановского спектра системы $\text{CsCl-PbCl}_2 + 12\% \text{PbO}$ при затвердевании после выдержки при температуре 510°C (отсутствие колебательных полос $289, 385$ и 414 см^{-1}). Означает ли этот факт, что добавляемый в солевой расплав PbO полностью переходит в окси-хлоридный комплекс $\text{PbCl}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ и почему это происходит именно при затвердевании?

3. При понижении температуры солевого расплава $\text{CsCl-PbCl}_2 + 12\% \text{PbO}$ оксихлоридные группировки $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ формируют двойные цепочки, образуя твердую фазу оксихлорида свинца состава $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$: оценивалась ли скорость формирования двойных цепочек, а также параметры кристаллической ячейки на соответствие мандипиту как минеральному индивиду?

4. Какие требования предъявляются к мембранам; положительные и отрицательные черты для массопереноса. Пояснить, почему массоперенос ионов свинца через мембрану осуществляется, а перенос элементного свинца – нет?

5. Учитывая, что автором предлагается использование высокотемпературного электролиза в технологии переработки промышленных и бытовых свинецсодержащих отходов, было бы целесообразно рассмотреть в диссертации влияние на избирательность и скорость процесса рафинирования свинца не только сурьмы и висмута, но и олова, мышьяка, которые, как правило, присутствуют в составе отработанных свинцовых изделий.

6. По тексту диссертационной работы температура указана то в единицах Кельвина, то Цельсия, что не допустимо в серьезной работе.

Отмеченные недостатки не снижают ценности и важности диссертационной работы.

Заключение (выводы о работе)

В целом работа производит очень хорошее впечатление. Она посвящена решению важной для нашей страны промышленной задачи, имеет ясно выраженную практическую направленность и выполнена на хорошем, современном научном и технологическом уровне. Содержание автореферата полностью соответствует основным идеям и выводам диссертации, а содержание диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ. Важнейшей особенностью данной работы и описанной в ней технологии является то, что она прошла промышленную апробацию в пилотном и опытно-промышленном испытаниях. Диссертация написана ясным, технически грамотным русским языком. Материалы диссертации опубликованы в реферируемых изданиях, входящих в список изданий ВАК и защищены патентами РФ, статьи с материалами работы опубликованы также в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Резюмируя, можно отметить, что диссертация Архипова П.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой по совокупности результатов теоретических и экспериментальных исследований разработана и научно обоснована концепция эффективного электрохимического рафинирования металлов (в частности, свинца), имеющая большое значение для развития металлургической отрасли страны.

Представленная на соискание ученой степени доктора химических наук диссертационная работа Архипова П.А. по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г., 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:

главный технолог технического отдела АО «Уралэлектромедь»,
профессор кафедры металлургии
НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»,
доктор технических наук



Мастюгин Сергей Аркадьевич

10.09.2019

Адрес: 624091, г. Верхняя Пышма
Свердловской области,
Успенский проспект, 1.
Тел.: 8(34368) 4-66-45
E-mail: S.Mastugin@elem.ru

Подпись Мастюгина С.А.
удостоверяю

