

В диссертационный совет
Д 004.002.01 при Институте
высокотемпературной
электрохимии УрО РАН

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации 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.

Общая характеристика работы

Диссертация выполнена на кафедре технологии электрохимических производств Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Работа отражает высокий современный уровень технического и научного развития кафедры, а также соответствует профилю кафедры – электрохимические исследования и разработки. Диссертационная работа изложена достаточно лаконично, экспериментальные данные представлены в виде графиков и таблиц, имеются рисунки, описывающие ячейки для проведения экспериментов и схемы электролизёра для электрорафинирования, что помогает достаточно полно вникнуть в принципы работы устройств и методы исследования процессов. Литература представлена 96 источниками, половина из которых раскрывают достижения в исследуемой области за последние 20 лет. По структуре и объёму работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. В конце каждой главы имеются отдельные выводы. В целом представленная работа характеризуется последовательностью изложения и внутренним единством, содержит весь необходимый материал для понимания не только существа, но и

деталей исследования. Полученные результаты отвечают поставленным целям и задачам. Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают ее содержание.

Актуальность темы и направления исследования

В мире наблюдается постоянный устойчивый спрос на свинец, вместе с тем за последние годы было закрыто большое количество предприятий по его производству из минерального сырья. Поэтому в настоящее время рециклинг свинцовых отходов может занять прочную позицию в направлении получения свинца и его сплавов. Источниками вторичного свинца являются отработанные аккумуляторные батареи, а также различные свинец-содержащие отходы машиностроительного, металлургического, химического и других производств, которые частично перерабатываются совместно с аккумуляторным ломом. Во вторичном сырье содержатся в основном свинец, сурьма и висмут. Реализация технологии утилизации отходов экономически и экологически выгодное мероприятие, при этом производятся товарные продукты, имеющие высокий спрос и увеличивающие долю импортозамещения металлических свинца, сурьмы и висмута на территории России.

В связи с этим, работа А.С.Холкиной по созданию научных основ электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах с получением чистого свинца и его сплавов с сурьмой и висмутом, своевременна и весьма актуальна. Автором показано, что предлагаемый способ разделения сплавов с использованием пористой керамической диафрагмы позволяет получить марочный свинец на катоде, а на аноде сконцентрировать сурьму и висмут в широких концентрационных пределах.

Научная новизна

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы можно выделить следующее:

- установлены концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов системы Pb-Sb-Bi при различных температурах;
- экспериментально определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂;
- исследовано анодное растворение сплавов Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂, проведен анализ и моделирование анодных поляризационных кривых. Подвод электроотрицательного свинца из объема сплава к поверхности электрода является лимитирующей стадией процесса анодного растворения тройного сплава свинец-сурьма-висмут;
- предложено конструкционное решение электролизера для электролитического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве, основанное на использовании пористой керамической диафрагмы из оксида алюминия;
- определены технологические параметры разделения тройных сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с получением марочного свинца и его сплавов.

Степень обоснованности научных выводов и практическая ценность работы

Работа производит хорошее впечатление, прежде всего благодаря своей цельности. Автор достиг поставленную в работе цель – разработка научных основ электрохимического разделения сплавов свинец-сурьма-висмут. В результате исследований определено, что тройная система Pb-Sb-Bi имеет незначительные отрицательные отклонения от идеальности; с помощью установленных температурных зависимостей условных стандартных потенциалов показана высокая термодинамическая возможность разделения свинца от сурьмы и висмута; на основании проведенных поляризационных исследований и моделирования установлен диффузионный режим процесса анодного растворения жидкометаллических сплавов; усовершенствован способ электролитического рафинирования металлов за счет использования химически стойкую и механически прочную пористую керамическую диафрагму с

заданными свойствами; проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволили определить оптимальные технологические параметры процесса электрохимического рафинирования сплавов. Такое построение работы, безусловно, является ее достоинством. Многосторонность исследования потребовала от автора работы использовать различные электрохимические методы: определение равновесных потенциалов, поляризационные измерения, проведение электролиза. Для проведения этих экспериментов были сконструированы оригинальные экспериментальные установки. Автор работы не только свободно ориентируется в методических особенностях использованных методов, но и корректно интерпретирует результаты исследований.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы сомнений не вызывает, так как они базируются на фундаментальных представлениях электрохимической кинетики и термодинамики, и не противоречат известным сведениям в этой области знаний.

Фундаментальное значение работы заключается не только в получении новых данных, но и в экспериментальном подтверждении возможности электролитического рафинирования сплавов свинец-сурьма-висмут в хлоридном расплаве. Из этого вытекает и главная практическая ценность представленной работы. Автором получен конкретный практический результат – разработана конструкция электролизёра с использованием пористой керамической диафрагмы.

Замечания по содержанию работы

При анализе диссертационной работы Холкиной А.С. возникли следующие вопросы и замечания:

1. Чем обусловлен выбор в качестве электролита эквимольной смеси хлоридов калия и свинца? Рассматривались ли альтернативные варианты солевых смесей?

2. На основе избыточных характеристик энтальпий растворения сделано

предположение (стр.43) о химическом взаимодействии хлорида сурьмы/хлорида висмута с эквимольным расплавом $KCl-PbCl_2$. Что еще может свидетельствовать о таком взаимодействии и что может быть его продуктом?

3. Представленное на стр.45 уравнение для расчета коэффициента разделения (1.47) выражает $\ln \Theta$, а все последующие расчеты (рис. 1.19, табл. 1.8-1.9) проведены для десятичного логарифма. Таким образом, итоговые значения коэффициентов разделения 10^7 , 10^8 для висмута и сурьмы от свинца вызывают некоторое сомнение, тем более реально полученные в гл.3 результаты электрорафинирования (табл. 3.11) заметно ниже.

4. Обсуждение процессов анодной поляризации двойных и тройных сплавов $Pb-Sb-Bi$ в хлоридном расплаве (п.2.3. главы 2) носит преимущественно констатирующий и описательный характер. Было бы интересно узнать, в частности, причину заметного отличия поляризационной кривой 4 (для состава $Pb-Bi(0,5-99,5)$) от кривой 9 (для висмута) в области малых плотностей тока на рисунке 2.2.

5. Из анализа поляризационных кривых сделано предположение о диффузионном характере протекания анодного процесса на исследуемых жидкометаллических сплавах в расплаве $KCl-PbCl_2$, лимитирующей стадией которого является недостаточная скорость доставки электроотрицательного компонента сплава $Pb-Sb-Bi$ в зону реакции из глубины жидкометаллического электрода. А какова при этом роль диффузии в прилегающем к аноду слое электролита?

6. Оценивалось ли в работе химическое взаимодействие металлического свинца с хлоридом свинца в электролите?

7. Какие еще способы, кроме плазменного напыления, могут быть использованы для изготовления пористых керамических диафрагм? Могут ли оказать влияние на процесс электролиза капиллярные и поверхностные эффекты в порах диафрагмы? Какова производительность электролизёра, основанного на методе тонкослойного электролиза?

8. Можно ли на основе проведенных исследований предложить способ

полного разделения сплава Pb-Sb-Bi с получением не только чистого свинца, но также и чистых сурьмы и висмута? Можно ли дать рекомендации об условиях проведения процесса, позволяющих увеличить конечное содержание висмута в анодном сплаве, а также получать сплавы с контролируемым содержанием висмута и сурьмы?

9. Какие электроотрицательные примеси в рафинируемом свинцово-висмутовом сплаве могут отрицательно повлиять на качество получаемого катодного свинца? Каковы их допустимые концентрации в свинцово-висмутовом сплаве?

10. Имеются небольшие погрешности и недочеты в оформлении рукописи. Так, для ряда уравнений в тексте не приведен полный список обозначений коэффициентов и переменных. В ряде подрисуночных подписей имеются фактические ошибки (см. напр. рис. 2.2).

Высказанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе, которая представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике.

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 30 работах. В том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах, в тезисах 22 докладов на международных и российских конференциях.

Предложения по расширенному использованию

С результатами работы рекомендую ознакомить специалистов, работающих в области электрохимии, электролитического рафинирования металлов и их сплавов, в частности, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова, НИТУ «МИСиС», СПбГИИ(ТУ), предприятия и организации цветной металлургии, занимающиеся получением марочного свинца и его сплавов из вторичного свинцового сырья, такие как

ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, ООО «КЭЗ», г. Екатеринбург, и др., а также предприятия атомной промышленности, разрабатывающие ядерные энергетические установки с применением жидкометаллических теплоносителей, например ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт» им. А.И. Лейпунского, г. Москва, ООО «Обнинский центр науки и технологий», г. Обнинск.

Заключение

С учетом актуальности выбранного направления, научной обоснованности, оригинальности и новизны технических разработок, а также их значения для разработки технологии электролитического рафинирования сплавов Pb-Bi-Sb в хлоридном расплаве можно сделать вывод, что диссертационная работа Холкиной А.С. содержит все необходимые квалификационные признаки, соответствующие требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Холкина А.С. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент, доктор технических наук,
заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН

Сабирзянов Наиль Аделевич

21.01.2018г.

620990, г.Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru,
тел. (343)3623461

Подпись Сабирзянова Н.А. заверяю,
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.



Т.А. Денисова