

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Суздальцева Андрея Викторовича
«Электродные процессы при получении алюминия и его лигатур в расплавах на
основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ », представленную на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических
процессов и защита от коррозии

Актуальность избранной темы

Диссертационная работа Суздальцева А.В. посвящена разработке научно-практических основ новых технологий производства алюминия и его лигатур. Для существующего производства алюминия характерны низкая энергоэффективность и короткий срок службы электролизеров из-за использования в качестве электролита химически агрессивного криолит-глиноземного расплава с рабочей температурой выше $950^{\circ}C$. Производство лигатур алюминия механическим смешением элементов или посредством алюминотермического синтеза сопровождается значительными потерями ценных компонентов. Все эти факторы обуславливают высокую стоимость алюминия и его лигатур.

Одним из направлений совершенствования действующего производства алюминия является замена криолит-глиноземного расплава на легкоплавкие электролиты на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$. В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН активно проводятся исследования физико-химических свойств таких расплавов, электродных процессов и стойкости конструкционных материалов в их среде. Диссертационная работа Суздальцева А.В. фактически представляется завершающим этапом этих научных исследований, поскольку ее цель заключалась в определении параметров электролиза расплавов на основе $KF-AlF_3-Al_2O_3$, необходимых для дальнейшей реализации новой технологии производства алюминия. На базе установленных закономерностей и параметров электролиза расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3$ с различными добавками диссертантом впервые предложено получать не только алюминий, но и лигатуры на его основе с использованием оксидного сырья, присутствующего во вторичных отходах и природных ресурсах.

Актуальность диссертационной работы Суздальцева А.В. подтверждается ее соответствием утвержденным тематикам: бюджетной темы «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов» (№АААА-А16-116051110162-3), проекта РФФИ 13-03-00829 («Исследование анодного процесса при электролизе алюминий-содержащего фторидно-оксидного расплава»), федеральных целевых программ Минобрнауки РФ при выполнении соглашений №2012-1.5-14-000-2025-007 («Физико-химические основы ресурсо-сберегающих, 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»), №14.607.21.0146 («Разработка новой энергоэффективной технологии пуска и работы алюминиевого электролизера»), №05.604.21.0239 («Исследование и разработка предсказательной математической модели растворения и распределения глинозема для повышения эффективности алюминиевых электролизеров»).

Обоснованность выбора методов исследования, достоверность результатов

Диссертантом выбраны современные физико-химические методы анализа: независимые электрохимические методы (стационарная поляризация, хронопотенциометрия, вольтамперометрия, гальваностатический электролиз) для изучения электрохимических параметров исследуемых систем электрод-электролит; физические методы (атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, микрорентгеноструктурный анализ, карботермический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света) для определения состава и структуры исследуемых расплавов и продуктов электролиза.

Комплекс использованных методов позволил диссертанту получить качественные и достоверные результаты, позволяющие полноценно проанализировать изучаемые процессы и установить их закономерности. Это подтверждается положительными результатами электролитического получения алюминия и его лигатур.

Научная новизна результатов

В ходе выполнения исследований Суздальцевым А.В. были получены следующие научные результаты:

1) Предложены новые конструкции электродов сравнения для электрохимических измерений в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Впервые в широком диапазоне температур измерены потенциалы электродов предложенных конструкций алюминиевого и газового CO/CO_2 электрода, установлена обратимость газового CO/CO_2 электрода в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах в диапазоне температур от 700 до 960°C.

2) Впервые установлены закономерности электродных процессов в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Определено влияние материала электрода, температуры, режима электролиза, мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавок солей (NaF) и концентрации Al_2O_3 в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на кинетические параметры (перенапряжение, плотность тока) электродных процессов. Предложены схемы

анодного процесса на углероде и платине, катодного процесса на углероде и вольфраме.

3) На основании экспериментальных поляризационных зависимостей разработаны математические модели анодного процесса на углероде и платине, протекающих в стационарном и нестационарном режиме в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате сопоставления экспериментальных и расчетных поляризационных зависимостей показана работоспособность моделей для обоснованного прогнозирования кинетических параметров анодного процесса в исследуемых системах при варьировании параметров электролиза.

4) Впервые установлены закономерности и определены параметры совместного электроосаждения алюминия и легирующего элемента на стеклоуглероде и вольфраме из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками B_2O_3 , SiO_2 , Sc_2O_3 и ZrO_2 при 750°C . Впервые установлены закономерности синтеза лигатур алюминия в условиях алуминотермического восстановления соединений легирующего элемента и при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 и ZrO_2 при $750\text{-}800^\circ\text{C}$.

Степень обоснованности и достоверности положений и выводов

Все выводы и выносимые на защиту положения в диссертационной работе сформулированы четко и обоснованно. Они не вызывают сомнений, поскольку сделаны на основании анализа достоверных, воспроизводимых и согласованных результатов. Установленные закономерности электродных процессов в расплавах на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ расширяют и логично вписываются в представления о физико-химических процессах, протекающих в оксидно-галогенидных расплавленных электролитах, а научно-практические основы разрабатываемых технологий производства лигатур алюминия при электролизе исследуемых расплавов основаны на большом объеме реальных экспериментальных результатов.

Значимость выводов и рекомендаций для науки и практики

В литературе имеется достаточно много сведений о физико-химических процессах, протекающих при электролизе криолит-глиноземного расплава ($\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) в области температур от 950°C , в то время как аналогичные результаты для систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах $700\text{-}800^\circ\text{C}$ практически отсутствуют. В связи с этим, полученные Суздальцевым А.В. результаты и сделанные выводы вносят существенный вклад в фундаментальные представления об электрохимии расплавленных солей. В частности, установлены закономерности ранее неизученных анодных процессов на газогенерирующих электродах, а также катодных процессов при индивидуальном электровосстановлении ионов алюминия и совместном электровосстановлении ионов алюминия и легирующего элемента.

В плане практической значимости можно отметить, что разработанные конструкции электродов сравнения, определенные с их помощью достоверные параметры анодного и катодного процесса при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также модельные представления об анодных процессах на газогенерирующих электродах несомненно будут полезными при проектировании новых опытно-промышленных электролизеров для производства алюминия. При этом алюминиевый электрод сравнения может быть использован для контроля потенциала катода в ходе электролиза во избежание формирования твердых оксидно-солевых осадков на катоде.

Важнейшим практическим достижением работы можно считать разработанные способы электролитического получения лигатур алюминия из оксидного сырья при электролизе расплавов на основе легкоплавкой системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Полученные Суздальцевым А.В. результаты и рекомендации максимально близки к тому, чтобы апробировать новые технологии производства лигатур в опытно-промышленном масштабе. Учитывая тот факт, что в России в настоящее время производство лигатур алюминия практически отсутствует, предлагаемые в диссертационной работе технологии являются не только эффективными и ресурсосберегающими, но и импортозамещающими.

Полученные Суздальцевым А.В. результаты соответствуют поставленной цели и задачам, содержание автореферата и опубликованных работах полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Материалы диссертации представлены на международных и российских конференциях и в научных журналах, рекомендованных ВАК. Содержание диссертации опубликовано в 32 статьях, из которых 20 проиндексированы в Web of Science и Scopus, 7 патентах РФ, 1 Международной заявке на изобретение, а также в более 75 тезисах докладов.

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.

В целом диссертационная работа Суздальцева А.В. представляет собой последовательное, логически выстроенное и законченное исследование, результатом которого является решение важных и актуальных задач, включая установление закономерностей электродных процессов в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и разработку научно-практических основ новых технологий

производства лигатур алюминия при электролизе данных расплавов. Поставленные цели и задачи диссертации достигнуты и решены в полном объеме.

Вопросы и замечания:

1. При представлении результатов экспериментов практически нигде в диссертации не указаны погрешности измерений, в частности потенциометрических.

2. Как меняются характеристики электродов сравнения при переходе с криолитглиноземного расплава на калийфтористый?

3. Если газовый электрод CO/CO₂ превосходит по своим характеристикам алюминиевый, то почему его и не оставили в качестве единственного? Вообще, по мнению оппонента, обсуждению известных электродов сравнения (гл.1) уделено слишком много места.

4. Как снижение температуры расплава влияет на свойства образующегося шлака в электролизной ванне? На распределение температурных полей в электролизере?

5. По какому принципу для изучения закономерностей синтеза были выбраны лигатуры алюминия с бором, кремнием, цирконием и скандием? Изменяются ли параметры электролиза при аналогичном синтезе лигатур, например, с титаном, ванадием, стронцием?

6. В работе уделено внимание катодному процессу в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками оксидов (B₂O₃, SiO₂, Sc₂O₃ и ZrO₂), но влияние этих оксидов на анодный процесс на стеклоуглероде или платине не рассмотрено.

7. Как заявляет диссертант, использованием расплава KF-AlF₃-Al₂O₃ при электролитическом производстве алюминия и лигатур позволяет использовать так называемые кислородвыделяющие аноды и смачиваемые алюминием катоды. В таком случае, почему в электролизных испытаниях использованы традиционные материалы – графит и алюминий? Каким образом автор предлагает решать всем известную проблему интеркаляции калия в графитовые катоды? Вообще, по мнению оппонента, следовало бы уделить больше внимания анодным процессам на инертных анодах из металлов, керамики и металлокерамики, в частности на железо-медно-никелевой основе. Также, стоило бы обсудить конструкционные варианты анодов – щелевых с улучшенным газоотведением, вертикально ориентированных, смачиваемых и пр.

8. В рекомендованных параметрах электролиза расплавов на основе систем KF-AlF₃-Al₂O₃ при получении алюминия и его лигатур присутствует допустимая катодная плотность тока, но ничего не сообщается об анодной. Каким образом скажется замена твердого катода на жидкометаллический на величине допустимой катодной плотности тока?

9. В работе отсутствуют данные о свойствах полученной лигатуры Al-Sc, также как и о параметрах получения с ее помощью алюминиевых сплавов. Эти результаты были бы важны с практической точки зрения.

Имеющиеся замечания не снижают общего положительного впечатления о работе.

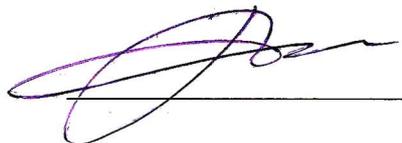
Заключение

Диссертационная работа Суздальцева А.В. по объему изложенного материала является законченным высококвалифицированным научным исследованием, в котором на основании выполненных автором исследований установлены закономерности физико-химических процессов, протекающих в оксидно-фторидных расплавах при производстве алюминия и его лигатур. Результатом работы является решение важной проблемы, заключающейся в разработке научно-практических основ новых энергоэффективных, ресурсосберегающих и импортозамещающих технологий получения лигатур алюминия при электролизе расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃. Их реализация в производстве обеспечит конкурентоспособность и опережающее развитие отечественных металлургических предприятий и существенно расширит список потребителей новой более дешевой продукции.

По своей актуальности, новизне и качеству результатов, научной и практической значимости диссертационная 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 технических наук,
заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов
ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН



/ **Наиль Аделевич Сабирзянов** / 10 марта 2022

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru
Тел. +7-343-362-34-61

Подпись Сабирзянова Н.А. заверено
Уч. секретарь ИХТТ УрО РАН



/ Е.А. Богданова /