

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Суздальцева Андрея Викторовича на тему «Электродные процессы при получении алюминия и его лигатур в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ », представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Актуальность тематики диссертационной работы.

Исследование закономерностей электродных процессов, протекающих при электролитическом получении алюминия и его сплавов в галогенидно-оксидных расплавах продолжает оставаться важной задачей современной электрохимии. Поиск и научное обоснование новых вариантов технологий в алюминиевой отрасли, улучшающих экономические и экологические характеристики процессов электролиза, также имеют большое значение – в том числе, для научно-технологического развития РФ.

Цель диссертационного исследования - установление закономерностей электродных процессов в легкоплавких расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и разработка научно-практических основ технологии получения лигатур алюминия из оксидного сырья при электролизе. Тематика и цель работы, безусловно, являются актуальными, соответствуют Приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 г.).

Научная новизна проведенных исследований, состоит (главным образом) в следующем:

- Определены температурные зависимости потенциалов алюминиевого и газового CO/CO_2 электродов новой конструкции для проведения электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах в диапазоне температур от 700 до 960°C.

- Установлены закономерности анодных и катодных процессов на электродах из различных материалов в стационарном и нестационарном режиме в зависимости от температуры, мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавок солей LiF и NaF , а также содержания Al_2O_3 в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Объяснен механизм и предложено модельное теоретическое описание

наблюдаемых зависимостей, оценены базовые формально-кинетические параметры исследуемых процессов.

- Установлены закономерности и найдены электрохимические параметры совместного электроосаждения алюминия и легирующего элемента на твердых (стеклоуглерод и вольфрам) катодах из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками оксидов бора, кремния, циркония или скандия.

- Определены условия и параметры синтеза сплавов и лигатур алюминия в условиях алюминотермического восстановления соединений легирующего элемента, а также при электролизе расплавов на основе системы KF-AlF_3 , содержащих оксид скандия, на жидкометаллических (алюминиевых) катодах.

Практическая значимость работы:

- Разработаны и очень тщательно обоснованы новые конструкции электродов сравнения для проведения электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах. Эти электроды могут быть использованы для проведения измерений как в научных исследованиях, так и при контроле производственных процессов.

- Обоснованы составы сравнительно легкоплавких электролитов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (с различными улучшающими добавками), найдены оптимальные параметры электролиза для этих сред.

- Проведено физико-химическое и электрохимическое обоснование процессов непрерывного получения лигатуры Al-Sc при электролизе расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой Sc_2O_3 . Продемонстрирована возможность масштабирования способа при увеличении размеров и токовой нагрузки электролизера.

Практическая значимость подтверждается также многочисленными патентами РФ, полученными по результатам работы.

Достоверность полученных результатов диссертации подтверждена систематическими работами с использованием современного оборудования, методов электрохимических, структурных и металлографических исследований, а также аттестованных методик аналитического контроля. Физико-химические модели и математический аппарат, использованный в работе, обоснован и соответствует задачам исследования.

Анализ основных результатов и выводов:

В первой главе диссертации автор подробно изучает электрохимические характеристики различных электродов сравнения для фторидно-оксидных

расплавов, содержащих ионы алюминия. Им проведены расчеты термодинамических характеристик и равновесных потенциалов для электродных процессов, протекающих в данных условиях. При этом рассмотрены различные конструкции электродов – как известные из литературы, так и обоснованные, разработанные и примененные автором. Автору удалось найти решения, которые позволили ему создать электроды сравнения с достаточно стабильным во времени (для данных сред) потенциалом в широком температурном интервале.

Во второй главе работы рассмотрены электрохимические характеристики анодных процессов при электроокислении кислородсодержащих электроактивных ионов в различных фторидно-оксидных расплавах на основе KF и Al_2O_3 , а также с добавками LiF и NaF. На основании полученных экспериментальных данных автор провел модельные расчеты, получил соотношения, описывающие электрохимические и диффузионные зависимости для стационарных и динамических электродных процессов на аноде, сформулировал ряд важных обоснованных выводов об их механизме.

В третьей главе рассмотрены закономерности катодных процессов при электролизе фторидно-оксидных расплавов, содержащих алюминий. При помощи стационарной поляризации и циклической хроновольтамперометрии изучена кинетика процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах системы KF(NaF)- AlF_3 - Al_2O_3 (в зависимости от состава расплава и параметров электролиза). Рекомендованы оптимальные параметры электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов для электролитического производства алюминия при использовании вертикального твердого (в частности, вольфрамового) катода, смачиваемого алюминием.

В четвертой главе диссертации проведен сравнительный анализ имеющихся и предлагаемых способов получения лигатур алюминия с бором, кремнием, цирконием и скандием. Предложен новый способ производства лигатур при электролизе легкоплавких оксидных расплавов на основе системы KF- AlF_3 - Al_2O_3 в области температур от 750 до 800°C.

В пятой главе работы найдены оптимальные параметры электролитического получения алюмоскандиевой лигатуры. Выполнена серия экспериментов по электролизу расплава KF-NaF- AlF_3 с 4 и 6 масс.% Sc_2O_3 с использованием жидкометаллического алюминиевого катода. Отработан

порядок технологических операций для осуществления непрерывного получения лигатуры Al-Sc с заданным содержанием скандия (~ 2 масс.%).

Диссертационная работа содержит большой массив экспериментальных результатов, касающихся особенностей конструкций электродов сравнения во фторидно-оксидных расплавах, содержащих ионы алюминия. Автор очень тщательно обосновал и разработал конструкции таких электродов, которые отличаются относительной простотой исполнения, и в то же время обеспечивают стабильные и воспроизводимые результаты измерений. Разброс значений потенциалов алюминиевого и газового CO/CO₂ электродов новой конструкции для проведения электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах в диапазоне температур от 700 до 960°C составляет приблизительно 8 мВ от аппроксимирующей линейной зависимости. Такая точность достаточна для лабораторного экспериментального исследования электрохимических процессов (с учетом агрессивности и коррозионной активности расплавов) и хорошо подходит для промышленного применения электродов.

Автор подробно исследовал механизмы катодных и анодных процессов при электролизе расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃, в том числе содержащих добавки фторида натрия, в достаточно широком температурном интервале. Обращает на себя внимание тщательность подхода к детальному описанию электрохимических явлений, выбору наиболее вероятных реакций, протекающих на электродах. Диссертанту удалось провести полуэмпирическое описание кинетики процессов с помощью ряда физико-химических соотношений, содержащих обоснованно выбранные параметры. Расчетные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными.

Полученные теоретические и опытные данные позволили дать физико-химическое обоснование процессам алюминотермического и электролитического получения лигатур Al-Sc, Al-Zr, Al-B, Al-Si в среде исследованных расплавов на твердых и жидкометаллических катодах. Далее автор сосредоточился на разработке новых процессов получения лигатур алюминий-скандий. Последовательно были пройдены стадии измерений электрохимических потенциалов и кинетических зависимостей, испытаний в малой ячейке, лабораторном электролизере на 20 А, укрупненном лабораторном электролизере на 100 А. В результате были разработаны

технологические процессы для непрерывного процесса получения лигатуры Al-Sc электролизом фторидно-оксидных расплавов, содержащих Sc_2O_3 .

Автореферат отражает материал, представленный в диссертации. Работа обладает внутренним единством. Тема отвечает заявленной научной специальности, а результаты соответствуют поставленной цели и задачам. Следует отметить четкий и ясный стиль изложения, достаточную полноту представления материала, хорошее оформление диссертационной работы и автореферата. Основные результаты, приведенные в диссертации, опубликованы в 32 статьях, рекомендованных ВАК (в том числе 20 – индексируемых Web of Science). Получено 7 патентов РФ. Значительная часть результатов была представлена на многочисленных международных и Российских конференциях.

При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Для линейных зависимостей потенциалов электродов сравнения (там, где они близки к равновесным) следовало бы привести больше статистической информации (например, параметров компактной формы представления экспериментальных данных).

2. Насколько хорошо согласовывались результаты аналитического определения кислорода в пробах, взятых из расплавов, с заданными содержаниями оксида алюминия?

3. В уравнении (3.12) катодный процесс рассмотрен с числом электронов $Z=3$. В то же время, в уравнениях 3.15 и 3.16 делается заключение, что в катодном процессе имеет место также реакция восстановления до Al^+ .

4. Реакция выделения SiF_4 при взаимодействии диоксида кремния с расплавом, как правило, протекает в неравновесных условиях. Поэтому расчет равновесных энергий Гиббса может быть использован лишь для оценки взаимодействия компонентов. Также в таблице 4.2 не очень понятна ссылка [81]. Эта же ссылка [81] приводится при расчете потенциалов и напряжений разложения во многих местах работы. Имеется в виду, что термодинамические расчеты в диссертации проведены с помощью программного обеспечения и базы данных HSC?

5. Образование интерметаллических соединений в системе K-Sc (которым автор объясняет особенности ряда хронопотенциограмм) практически невероятно. Это следует, например, из расчетов по модели Миедема (очень

высокая положительная энтальпия образования сплавов для указанной бинарной системы). Видимо, нужно искать другое объяснение.

6. При рассмотрении катодных процессов (хронопотенциограммы) в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ для площадок алюминия и интерметаллидов Al-W разность потенциалов достигает 0.8 В. Эта величина соответствует парциальной энергии Гиббса алюминия примерно 230 кДж/моль Al и представляется слишком высокой для данных сплавов (Al-W).

7. Сплав алюминия и скандия при 0.5 масс.% Sc (с. 218) при комнатной температуре не является однофазным и также содержит фазу Al_3Sc (как и лигатура с 2 масс.% Sc). В таком сплаве интерметаллидная фаза образуется при распаде твердых растворов и находится в виде наноразмерных выделений (а не в виде кубоидных кристаллов размером несколько мкм или десятков мкм).

8. С какой скоростью происходит «деградация» расплава и шламообразование в процессе непрерывного электролитического получения лигатуры Al-Sc? Сколько циклов загрузки-выгрузки в одном эксперименте может быть достигнуто?

Данные вопросы и замечания являются частными и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Гармоничное сочетание обширных экспериментальных исследований с теоретическими и полуэмпирическими расчетами, термодинамическим обоснованием электрохимических процессов позволили автору внести большой вклад в высокотемпературную электрохимию расплавов. Установлено множество зависимостей и закономерностей, каждая из которых подробно рассмотрена и убедительно обоснована. Результаты фундаментальных исследований были применены для практических расчетов и непосредственной реализации эффективной технологии производства важных алюминиевых сплавов для передовых отраслей промышленности.

Заключение

Диссертационная работа Суздальцева А.В. является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. В работе представлено решение важной научной проблемы для актуального направления в высокотемпературной электрохимии: выявлены новые закономерности электродных процессов в легкоплавких расплавах на основе

