

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Холкиной Анны Сергеевны «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»

1. Актуальность избранной темы, ее связь с планом Вуза (НИИ, министерство)

Во всех высокоразвитых странах мира вопросу переработки вторичного сырья и различных видов производственных отходов, содержащих благородные и цветные металлы или их соединения, уделяется большое внимание, так как это позволяет решить ряд важнейших технологических, экономических и экологических задач:

- вернуть в сферу производственной деятельности цветные и дефицитные металлы;
- снизить энергетические затраты на производство ряда цветных металлов;
- предотвратить или существенно сократить попадание токсичных продуктов в природную среду;
- уменьшить вред, наносимый природе горнодобывающей промышленностью.

Учитывая, что процессы, используемые при обогащении вторичного сырья и производственных отходов, могут применяться и для их переработки, как правило, объединяются в единую технологическую цепочку. В качестве таковой являются процессы электролиза, которые с успехом применяются как при обогащении, так и при непосредственной переработке.

С этих точек зрения диссертационная работа Холкиной, посвященная созданию научных основ технологии электрохимического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах, на основе которых можно разрабатывать технологии электрохимического рафинирования лома и вторичного свинецсодержащего сырья с получением товарной продукции, является своевременной и актуальной.

Диссертационная работа Холкиной А.С. выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УрФУ по темам «Электрохимическое получение высокочистого висмута в хлоридных расплавах» (2010 г.), «Электрохимическое разделение сплавов Pb-Bi в хлоридных расплавах» (2011 г.), «Переработка свинцово-серебряного концентрата с использованием электролиза расплавов» (2012 г.) и госконтракта по теме «Разработка технологии электролитического рафинирования вторичного свинецсодержащего сырья с получением товарной продукции» в рамках ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 гг.».

2. Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей

Для выполнения диссертационной работы диссертантом использован комплекс современных методов и методик исследования электрохимического рафинирования сплавов Pb-Sb-Bi, метод ЭДС для изучения термодинамики сплавов, метод интегрирования при расчете термодинамических функций второго компонента (SbBi) жидкометаллической системы Pb-SbBi, метод отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме для установления закономерности анодного растворения жидкометаллической системы Pb-Sb-Bi. Для анализа и диагностики исходных, промежуточных и конечных продуктов использованы методы эмиссионного спектрального анализа индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Optima 4300DU), оптической микроскопии (микроскоп Альтами MET 1M) и сканирующий электронный микроскопии (микроскоп JSM-5900LV). Диссертант грамотно осуществил выбор методов и методик исследования и правильно использовал возможности методов и уникального прецизионного оборудования. Диссертантом также разработан процесс получения диафрагмы из оксида алюминия методом плазменного напыления и изучены ее свойства и проведены электрохимические испытания в электролизере для проведения электрохимического рафинирования свинца.

3. Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешности

Оценка достоверности результатов выявило: для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании, показана воспроизводимость результатов исследований в различных условиях; применение современной измерительной аппаратуры; теория электрохимического рафинирования трехкомпонентных сплавов на основе свинца, сурьмы и висмута, расчет активности, коэффициента активности, термодинамических функций сплава Pb-Sb-Bi, термодинамическая оценка коэффициентов разделение сплавов свинца с висмутом и сурьмой, моделирование анодного процесса на жидко-металлическом электроде базируются на фундаментальных положениях химической, электрохимической термодинамики, термодинамики растворов, кинетики электродных процессов на жидкометаллических анодах; установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках; использованы современные методики сбора и обработки информации.

4. Научная новизна результатов

К началу выполнения диссертационной работы Холкиной А.С. в литературе имелись сведения об электродных потенциалах сурьмы и висмута в хлоридных расплавах, термодинамических свойствах двухкомпонентных металлических сплавов Pb-Sb, Pb-Bi, Sb-Bi, анодного поведения сплавов Pb-

Bi, Pb-Sb в хлоридных расплавах, тонкослойного рафинирования некоторых цветных металлов (Zn, Sn, Bi, Pb, Zr), сплавов (Pb-Bi). Однако, в литературе отсутствовали данные об электродных потенциалах сурьмы и висмута, трехкомпонентных сплавах Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂, термодинамических свойствах жидких сплавов Pb-Sb-Bi, сведения о кинетике анодных процессов с участием сплавов Pb-Sb-Bi, надежные мембраны, разделяющих жидкометаллические электроды для широкого внедрения тонкослойного электролиза в технологическую практику.

К наиболее важным результатам, полученным в диссертационной работе Холкиной А.С. и отличающимся существенной новизной являются на наш взгляд следующие результаты: в интервале температур (723-873К) и широкой области состава Pb-Sb-Bi выявлены закономерности изменения равновесных потенциалов трёхкомпонентного сплава Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂.

Впервые рассчитаны термодинамические функции для псевдодвойной металлической системы Pb-Sb-Bi (активность, коэффициент активности свинца и системы Sb-Bi в сплавах Pb-SbBi), парциальная и интегральные энергии Гиббса системы Pb-SbBi с увеличением температуры принимают более отрицательные значения, а для энтропии в том же интервале концентрации свинца принимает максимальные положительные значения, а система Pb-Sb-Bi в целом проявляет небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных смесей с несимметричным ходом термодинамических функций. Автором установлено, что систему Pb-Sb-Bi нельзя отнести к регулярному раствору, так как избыточная энтропия вносит значимый вклад в отклонение от идеальности, а избыточная энергия Гиббса отличается от теплоты смещения. На основе величин условных стандартных потенциалов свинца, сурьмы, висмута в расплаве KCl-PbCl₂ диссертантом проведена термодинамическая оценка разделения двойных сплавов Pb-Bi и Pb-Sb и коэффициенты разделения составили соответственно 10⁷, 10⁸.

Диссертантом установлен также, на наш взгляд, важный результат, что анодное растворение свинца, сурьмы, висмута из их двух- и трехкомпонентных сплавов Bi-Sb, Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ в интервале плотности тока 0,001-2,0 А/см² протекает в условиях диффузионного режима и лимитируется стадией доставки электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода. На основе проведенных расчётов диссертанту удалось оценить толщины диффузионных слоев: в расплаве KCl-PbCl₂ -0,007 см, в сплаве -0,06 см.

Оригинальным является разработанный диссертантом способ получения диафрагмы из оксида алюминия методом плазменного напыления, позволяющий получать объемные керамические изделия с определенной структурой с требуемой пористостью, а самое главное, управляя параметрами процесса напыления диссертанту удалось создать условия устойчивого образования дефектов, повторяющихся при каждом последующем слое и формировать сквозные поры с определенным размером. Диссертантом сконструирована электрохимическая ячейка для электрорафинирования

сплавов с использованием пористой керамической диафрагмы и свинцового электрода сравнения, на которой отработаны электролитическое рафинирование черного свинца и трехкомпонентного сплава Pb-Sb-Bi. Определены оптимальные технологические параметры, такие как, плотность тока, температура. Электрорафинирование черного свинца при плотностях тока 0,3-0,5 А/см² позволило получить катодный свинец, соответствующий марки С0 по ГОСТ 3778-98, а при плотности тока 1,0 А/см² марки С2.

Диссертантом также подтверждены работоспособность пористой керамической мембраны в условиях электролиза и глубокого извлечения свинца из сплава с висмутом и сурьмой состава, мас. %: Sb-7,56; Bi-4,8; Pb – остальное. В результате электролиза получен анодный сплав, содержащий сурьмы 57, висмута 36 и свинца 7,0 масс. %. Катодный свинец соответствовал марке С00 по ГОСТ 3778-98. При этом коэффициент очистки ($1,2 \cdot 10^7$) меньше коэффициента разделения не значительно ($3,8 \cdot 10^7$). В целом, конструкционное решение, предложенное диссертантом, позволяет эффективно разделять сплавы с получением марочного свинца и в четыре раза меньшим удельным расходом энергии по сравнению с электролизером конструкции ящичного типа.

5. Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей

Диссертантом осуществлено моделирование анодного процесса на жидкометаллическом электроде в условиях диффузионной кинетики. Рассчитанные поляризационные зависимости в интервале плотности тока от 0,001 до 1,42 А/см² и экспериментальные поляризационные кривые укладываются на одну линию в пределах погрешности $\pm 0,002$ В.

Возможность электрохимического разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве с использованием жидкометаллических электродов показана на основе значений коэффициентов разделения сплавов, рассчитанные по значениям условных стандартных потенциалов свинца, сурьмы и висмута, по измеренным равновесным потенциалам сплавов свинца-висмута-сурьмы. То, что изучаемые жидкие сплавы имеют отрицательные отклонения от идеальности и не могут быть отнесены к регулярным растворам, проводилось из анализа рассчитанных термодинамических функций сплава Pb-SbBi.

6. Обоснованность применения математического аппарата и его эффективность; связь основных выводов с этим аппаратом

При расчетах термодинамических функций второго компонента (SbBi) жидкометаллической системы Pb-SbBi применялся метод интегрирования. Моделирование анодного процесса на жидкометаллическом электроде в условиях диффузионной кинетики проводилось с использованием уравнений массопереноса в объеме сплава и расплава электролита.

7. Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Научные положения, выводы, заключения, сделаны в диссертации соискателем, обоснованы в достаточной степени и достоверны, так как они основаны на экспериментальных результатах, полученных с использованием современных методов и методик исследования.

8. Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Значимость для науки диссертационной работы Холкиной А.С. состоит в том, что в ней установлены закономерности изменения равновесных потенциалов трёхкомпонентного состава Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂, рассчитаны интегральные и парциальные термодинамические функции псевдодвойной системы Pb-SbBi; определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂ и рассчитаны коэффициенты разделения двойных расплавов Pb-Sb и Pb-Bi в хлоридном расплаве, установлены закономерности анодного растворения сплавов Pb-Sb-Bi, показана возможность эффективного разделения трёхкомпонентных сплавов в электролизере с пористой керамической диафрагмой. Практическая значимость работы состоит в том, что в ней разработан оригинальный способ электрохимического разделения в хлоридном расплаве сплавов Pb-Sb-Bi в электролизере с пористой керамической диафрагмой, который может быть использован и для рафинирования цветных металлов.

9. Наличие внутреннего единства; соответствие полученных результатов поставленным целям и задачам, содержание автореферата – основным идеям и выводом диссертаций, содержание диссертаций – содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации – заявленной научной специальности

Полученные Холкиной А.С. результаты при выполнении диссертационной работы соответствуют поставленной цели и задачам, содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертаций, а содержание диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ. По результатам диссертационной работы Холкиной А.С. в соавторстве опубликовано 30 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science. В материалах и тезисах российских и международных конференциях опубликовано 22 работы. Тема диссертации соответствует заявленной специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Согласно формуле специальности, в работе изучены «превращения вещества на межфазных границах жидкий электрод-солевой расплав и в объеме различных фаз при

электрорафинировании сплавов свинца, а также способы управления этими процессами». Область исследования соответствует пунктам 1 и 5 паспорта специальности.

10. Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата

В целом в диссертационной работе Холкиной А.С. решена важная научная проблема электрохимического разделения сплавов и Pb-Sb-Bi в среде расплава хлоридов KCl-PbCl₂, имеющего важное практическое значение.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие замечания по содержанию и оформлению:

1. К сожалению, в работе нет анализа анодных поляризационных зависимостей окисления металлов (Pb, Sb, Bi) и их двух- и трехкомпонентных сплавов, подтверждающих количество переносимых электронов в электродном процессе.

2. Не рассчитаны значения плотности тока обмена, являющиеся критерием обратимости стадии переноса заряда и диффузионного контроля электродного процесса.

3. При моделировании анодного процесса на жидкометаллическом электроде диссертант учитывает диффузионные потоки ионов Bi³⁺, образующиеся по реакции (2.7). Полученная расчетная и экспериментально полученная поляризационная зависимость сплава Pb-Bi находится в области потенциалов $-(1,22 \div 1,275)$ В относительно свинцового электрода сравнения. Равновесный потенциал Bi³⁺/Bi согласно рисунку 2.2 составляет $-(0,930 \div 0,950)$ В, т.е. на 300 мВ положительнее области потенциала расчетной волны. Как отмечает диссертант на стр. 58 достичь потенциалов растворения сурьмы и висмута даже при плотности тока 2,0 А/см² не удастся. На сколько оправдана в этих условиях при моделировании принимать во внимание реакцию (2.7).

4. В диссертационной работе встречается ряд неудачных выражений: «синтез диафрагм» (стр. 3), «определение влияния параметров электролиза на условие эксперимента» (стр. 3), «равновесные потенциалы тройной системы» (стр. 5), «сплав имеет равновесный потенциал» (стр. 6), «исследование ЭДС цепи сплавов Pb-Sb-Bi» (стр. 16), «степень валентности» (стр. 45), «тройной сплав» и т.д.

5. Имеется ряд опечаток технического характера на страницах 2, 17, 22, в подрисуночной подписи к рисунку 2.2 составы сплавов больше или меньше 100 мол. %.

Заключение

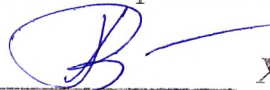
В целом считаю, что диссертационная работа Холкиной А.С. является законченным научным исследованием, в котором разработаны подходы электролитического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве хлоридов калия и свинца, детально изучены закономерности анодного растворения сплава Pb-

Sb-Bi в расплаве $KCl-PbCl_2$, термодинамика тройной жидкометаллической системы Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве.

Диссертационная работа Холкиной А.С. выполнена на высоком научном уровне и представляет собой значительное по объему и содержанию завершенное научное исследование. Результатом работы является решение важной задачи актуального направления в электрохимической технологии разделения лома и отходов цветных металлов с использованием хлоридных расплавов. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие большое практическое и научное значение. Таким образом, по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует п.п. 9-14 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявленным к диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, и положения паспорта специальности 05.17.03 - «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии», а ее автор, Холкина Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

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

360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Тел. 89287196727
hasbikushchov@yahoo.com

Подпись Кушхова Х.Б. заверяю.
Уч. секретарь КБГУ

