

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

А.А.Федянин

«7» марта 2018 г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу **Ясинского Андрея Станиславовича** на тему **«Электролиз суспензий глинозема в калиевом криолите»**, предоставленную на соискание ученой степени **кандидата технических наук** по специальности: **05.16.02 — Metallургия черных, цветных и редких металлов**

Актуальность работы

Основы современной технологии получения алюминия электролизом были заложены еще в конце XIX века и не претерпели с тех пор каких-либо кардинальных изменений. Алюминиевая отрасль является одной из самых энергоемких и ресурсоемких среди электрометаллургических производств. Работы по поиску новых технологий для получения алюминия с целью повышения энергоэффективности отрасли активно ведутся с середины XX века во всем мире, однако пока в этом вопросе не удалось достигнуть существенных успехов. Одним из многообещающих направлений таких исследований является предложенная в работах П.В.Полякова и Д.А.Симакова технология электролиза суспензии глинозема в низкотемпературном расплаве KF-AlF₃ с использованием вертикальных электродов. Предложенная концепция потенциально должна позволить не только снизить энергоемкость процесса электролиза за счет снижения рабочей температуры электролизера, но и значительно увеличить удельную производительность электролизера с единицы цеховой площади, за счет использования вертикальных электродов. Суспензия глинозема в расплаве не только обеспечивает непрерывное поступление электроактивных частиц в электролит (в низкотемпературных расплавах растворимость Al₂O₃ не высока), но и служит дополнительным барьером, препятствующим взаимодействию анодных газов и катодного алюминия при вертикальной ориентации электродов. К сожалению, на данный момент, как физико-химические свойства подобных суспензионных криолит-глиноземных электролитов, так и закономерности электрохимических процессов в них практически не изучены. Представленная работа А.С. Ясинского посвящена исследованию нескольких ключевых проблем, касающихся применимости предложенного подхода в реальном производстве и представляет собой большой шаг вперед на пути превращения концепции в полноценную технологию. Поэтому данная работа является, несомненно, актуальной, так как направлена на разработку новых ресурсосберегающих технологий для получения алюминия.

Значимость результатов, полученных автором диссертации, для науки

В настоящей работе автор, А.С.Ясинский, подробно исследует три краугольных камня, лежащих в основе технологии суспензионного электролиза. Во-первых, это вопрос седиментационной устойчивости суспензии глинозема в расплаве и определение на основе результатов такого исследования оптимального состава электролита (соотношения жидкой и твердой фазы). Во-вторых, это изучение, на примере водной низкотемпературной модели, закономерностей движения пузырьков анодного газа в вязкой суспензии глинозема, представляющей собой неньютоновскую жидкость, и оценка допустимых межэлектродных расстояний, гарантирующих отсутствие прямого взаимодействия анодных газов и катодного алюминия. И, наконец, это изучение закономерностей катодных электрохимических процессов протекающих в суспензии, оценка природы лимитирующей стадии и тем самым, выбор оптимальных условий электролиза (состава жидкой фазы, рабочей плотности тока). Проведенный автором гальваностатический электролиз подтвердил сделанные выводы и продемонстрировал работоспособность предложенной технологии в лабораторных условиях. Все полученные экспериментальные результаты являются абсолютно новыми. Следует подчеркнуть, что, несмотря на полуторавековую историю классической технологии получения алюминия, многие вопросы, касающиеся ионного состава расплава, природы и кинетики электродных процессов, газогидродинамики в расплаве и т.д. остаются практически не изученными. В настоящей же работе диссертант рассматривает куда более сложную систему, про которую на данный момент практически ничего не известно. Достоверность результатов проведенных исследований, выводов и рекомендаций основывается на использовании современных методов и методик исследования. Кроме того, все представленные результаты являются самосогласованными и не противоречивыми.

Значимость результатов, полученных автором диссертации, для практики

Представленная работа посвящена разработке новой технологии получения алюминия электролизом с использованием суспензионного низкотемпературного электролита. На основании проведенных исследований автор дает обоснованные рекомендации по выбору ключевых технологических параметров: соотношению жидкой и твердой фаз в суспензии, составу электролита (жидкой фазы), плотности тока электролиза и допустимому межэлектродному расстоянию для вертикальной конфигурации электродов. Предварительные грубые оценки технико-экономических показателей новой технологии, выполненные автором, показывают, что потенциально она действительно может обеспечить существенное повышение энергоэффективности процесса получения алюминия. Практическую ценность работы подтверждает полученный автором патент РФ на изобретение №2586183.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

В первую очередь представленные в работе результаты могут быть использованы при проведении фундаментальных научных исследований и разработке/усовершенствовании технологии получения алюминия электролизом в криолит-глиноземных расплавах, в том числе и в суспензионных электролитах. Основные результаты диссертационной работы рекомендуются для использования в институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина, в Сибирском федеральном университете, на Химическом и Физическом факультетах МГУ им. М.В.Ломоносова, в институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, в научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я.Карпова, в Санкт-

Петербургском государственном университете и в других научных и образовательных организациях.

Замечания по диссертации

1. Как указывает автор в диссертации, в хорошем согласии с литературными данными, твердый Al_2O_3 в составе суспензии при контакте с фторидным расплавом претерпевает фазовый переход, превращаясь в наиболее термодинамически устойчивую форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Процессы фазового превращения, а также Оствальдовского созревания (укрупнения размера кристаллов за счет растворения более мелких частиц) должны приводить к существенному изменению гранулометрического распределения твердой фазы, что, неизбежно, должно сказываться на седиментационной стабильности суспензии и ее реологических свойствах, определяющих закономерности движения пузырьков анодного газа. К сожалению, вопрос стабильности параметров суспензии во времени не затрагивается автором в представленной работе. Невысокая точность определения объемной доли суспензии в расплаве использовавшимся методом ставит под сомнение возможность точного количественного определения скоростей седиментационных потоков по представленным данным. Возможно, именно поэтому для суспензии с объемной долей твердой фазы 0,32 автор наблюдал признаки восходящих потоков суспензии глинозёма в расплаве, формирование которых маловероятно.

2. При рассмотрении закономерностей движения пузырьков газа в суспензии, в работе отсутствуют данные, позволяющие оценить статистическую достоверность представленных результатов: размер выборки, доверительный интервал для определяемых количественных параметров (размер пузырька, скорость движения, толщина пузырькового слоя и т.д.). Отсутствие этой информации не позволяет однозначно оценить, сколь значимы выделяемые автором тенденции. Кроме того, в методической части не указан состав модельной суспензии. Автор в явном виде не анализирует влияние состава суспензии на эффективность эвакуации газа, а также связь эффективности газоудаления с реологией суспензии.

3. Анализ вольтамперометрических данных в разделе 4 выполнен недостаточно тщательно. Вывод о диффузионной лимитирующей стадии катодного процесса не может быть сделан только на основе линейной зависимости тока катодного пика от корня из скорости развертки потенциала. Это условие является необходимым, но не достаточным для такого заключения. Кроме того, при оценке величины коэффициента диффузии в работе, автор не указывает, для какой реагирующей частицы проводился расчет (какая именно электрохимическая реакция протекает на катоде).

4. На поляризационных зависимостях (рис. 41 и 42), полученных в расплавах с различным криолитовым отношением (КО), наблюдается интересная аномалия. С увеличением КО расплава, что должно приводить к увеличению растворимости глинозема, предельный ток выделения алюминия на катоде снижается, а не возрастает, как можно было бы ожидать. К сожалению, автор подробно не обсуждает причины этого.

5. Выбранная автором продолжительность гальваностатического электролиза, который должен был подтвердить принципиальную работоспособность предложенной технологии, оказалась слишком мала, что не позволило, в частности, корректно оценить достигаемые выходы по току.

6. К сожалению, в работе присутствуют опечатки и неточности, мешающие целостному восприятию материала, есть ошибки в порядках величин.

Заключение

Указанные замечания не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы А.С. Ясинского, которая выполнена на актуальную тему и содержит новые экспериментальные данные и технологические решения, создающие предпосылки к созданию новой энергоэффективной технологии получения алюминия электролизом.

Работа основана на результатах теоретического анализа и экспериментальных исследований, выполненных с использованием современных методик и приборов. Основные научные положения, выводы и рекомендации аргументированы, достоверны, согласуются с общепринятыми закономерностями и подтверждаются экспериментальными результатами.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, ее основные результаты и выводы, которые в достаточной степени освещены в публикациях, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК.

Представленная диссертация А.С. Ясинского является самостоятельной научно-квалификационной работой, решающей важную и актуальную задачу в области электрометаллургии алюминия, отвечает требованиям п. 9 Положения Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности: 05.16.02 — Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Отзыв подготовил

д-р хим. наук, проф., профессор кафедры
Электрохимии

Сергей Юрьевич Васильев

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры электрохимии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 4 от «6» февраля 2018 г.

Заведующий кафедрой электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор

Евгений Викторович Антипов

Секретарь заседания с.н.с., канд. хим. наук

Лиана Николаевна Свиридова

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет, кафедра электрохимии doska@elch.chem.msu.ru Тел.: (495) 939-25-70

И.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор

Степан Николаевич Калмыков