

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию **Ясинского Андрея Станиславовича** «Электролиз суспензий глинозема в калиевом криолите», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Актуальность темы диссертационной работы. Алюминий производится способом Эру-Холла, заключающимся в электрохимическом разложении глинозема, растворенного в криолитовом расплаве. Способ изобретен в 1886 году, и с тех пор его развитие заключалось в увеличении силы тока, геометрических размеров, совершенствовании конструктивных элементов. Улучшались технико-экономические параметры: снижался удельный расход электроэнергии, повышался срок «жизни» электролизера, уменьшались трудозатраты, расходные коэффициенты и выбросы в окружающую среду. Эволюционное развитие процесса Эру-Холла, по-видимому, приблизилось к точке бифуркации, в которой дальнейшее улучшение параметров станет крайне затруднительным. Компаниями и отдельными исследователями ведутся разработки альтернативных технологий: низкотемпературного электролиза, карботермического способа, электролиза с использованием инертных анодов. Отдельное место среди альтернативных способов занимает электролиз суспензий. Главная идея этого способа заключается в том, чтобы между инертным анодом и смачиваемым алюминием катодом создать такую среду (неньютоновскую жидкость), которая эффективно разделяла бы приэлектродные пространства, являясь одновременно источником ионов Al^{3+} и O^{2-} для обеспечения электродных процессов. Из предыдущих исследований следует, что попытки создать новую технологию электролиза являются обнадеживающими.

Подходящим материалом для создания разделяющей и питательной среды может быть смесь из глинозема и насыщенного по глинозему расплава солей. Свойства этих суспензий практически не изучены. Комплекс вопросов, связанных со свойствами криолитоглиноземных суспензий и их поведением в процессе электролиза, и явился предметом работы по теме «электролиз суспензий глинозема в калиевом криолите».

Представляемая к защите работа рассматривает алюминиевый электролизер как диссипативную систему и представляется актуальной, так как направлена на решение важной для алюминиевой промышленности задачи – перехода на экологически усовершенствованные и ресурсосберегающие технологии. С этих позиций диссертационная работа Ясинского А.С., посвященная поиску путей совершенствования технологии получения алюминия в низкоплавких электролитах в электролизерах новых конструкций с нерасходуемыми является весьма актуальной.

Работа выполнена в соответствии со стратегией развития ОК «РУСАЛ», направленной на решение серьезных энергетических и экологических проблем получения металла электролизом в России. Диссертационная работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 48 рисунков и 105 формул. Библиография включает 182 наименования, состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы. Библиографический список включает 234 наименования, из них более 100 иностранных.

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

Научная новизна и достоверность. Научная новизна работы заключается в том, что впервые установлены зависимости скорости самопроизвольного осаждения дисперсной фазы концентрированной суспензии, содержащей калиевый ионный расплав в качестве дисперсионной среды, от φ и гранулометрического состава. Получены данные, касающиеся характера

трехфазных потоков (зависимости скорости роста, всплывания пузырей, толщины трехфазного слоя от удельной скорости газовыделения, вертикальной координаты), образующихся вблизи вертикальных анодов в результате электрохимического выделения кислорода. Получена информация о кинетике нестационарного катодного процесса в суспензиях в зависимости от скорости развертки потенциала, температуры и содержания Al_2O_3 . Оценены коэффициенты диффузии электроактивных частиц к катоду в зависимости от температуры и содержания Al_2O_3 в суспензии $KF-AlF_3-Al_2O_3$. Исследовано влияние температуры, соотношения $[KF]/[AlF_3]$, содержания Al_2O_3 на перенапряжение и предельную плотность тока катодного выделения алюминия из суспензий $KF-AlF_3-Al_2O_3$ в стационарных условиях.

Теоретическая значимость работы:

1. Определена скорость осаждения концентрированной суспензии, исследована зависимость скорости осаждения от объемной доли и размера частиц.
2. Определена скорость всплывания и роста пузырей в концентрированной суспензии.
3. Определены коэффициенты диффузии комплексных ионов к катоду при электролизе.

Практическая значимость работы

В работе определены основные направления для создания промышленной технологии получения алюминия электролизом концентрированных (при объемной доли частиц $\varphi \geq 0,1$) криолитоглиноземных (на основе калиевого криолита) суспензий с использованием малорасходуемых биполярных вертикальных электродов и с системой организованного удаления продуктов электролиза. В частности, предложены следующие технические и технологические решения:

1. Установка вертикальных биполярных электродов на расстоянии 5 – 10 мм друг от друга при условии удаления более 90 об.% анодного газа и полного удаления катодного металла через тела электродов. Вертикальная ориентация позволит увеличить удельную производительность электролизера (по сравнению с существующими типами ванн) в 10 раз. Использование малорасходуемых анодов делает влияние электролиза на окружающую среду более благоприятным вследствие выделения кислорода вместо оксидов углерода, перфторуглеродов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

2. Использование суспензии с $\varphi > 0,3$ при применении стандартного металлургического глинозема с целью снижения скорости седиментации либо ее исключения.

3. Проведение процесса при 700 – 720°C, что позволит снизить скорость коррозии анода и предотвратить превращение γ -глинозема в труднорастворимую α -фазу.

4. Проведение процесса при i_c около 0,2 А/см².

Снижение себестоимости алюминия после разработки и внедрения новой технологии может составить от 100 до 250 \$/т

Апробация работы: Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: международный симпозиум TMS-2016, Нэшвилл, США, февраль 2016 г.; VII Международный конгресс «Цветные металлы и минералы», Красноярск, сентябрь 2015; VIII Международный конгресс «Цветные металлы и минералы», Красноярск, сентябрь 2016; Конференция «Молодежь и наука», Красноярск, апрель 2015; Конференция «Перспектив Свободный-2016», Красноярск, апрель 2016.

Степень обоснованности и достоверности каждого из полученных положений, выводов и заключений, содержащихся в диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается всесторонним анализом объекта исследования, использованием современных методов исследований и обработки данных, а также соответствием полученных экспериментальных результатов теории и практике получения металлов электролизом расплавов; использованием апробированных современных компьютерных программ, средств измерений, а также методов статистической обработки данных; сходимостью результатов моделирования с практическими результатами. Диссертация содержит достаточное число графических иллюстраций и таблиц. Результаты диссертационной работы в виде научных работ и тезисов докладывались на Международных и Всероссийских конференциях и семинарах, были опубликованы в научной печати, что подтверждает обоснованность полученных положений. Вышеуказанное даёт основание считать, что каждое из полученных выводов и заключений, содержащихся в диссертации, является в высокой степени обоснованными и достоверными.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 6 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, из них 3 – в журналах, индексируемых Scopus, 1 – в журнале, индексируемом Web of Science; а также в трудах и материалах международных, российских и региональных конференций. Получен патент РФ на изобретение.

Оформление. Диссертация и автореферат написаны четко и ясно, стилистика соответствует современному литературному языку. При оформлении работы использованы графические и табличные материалы, выполненные на высоком уровне. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В разделе, посвященном седиментационному поведению концентрированной суспензии глинозема, автор устанавливает зависимость между скоростью седиментации и объемной долей дисперсной фазы и находит условия при которых достигается стабильность системы, но, к сожалению, механизму достижения этой стабильности не уделено достаточно внимания.

2. Исследуя поведение пузырькового слоя, автор опирается на работы, описывающие движение пузырей в ньютоновских жидкостях, объясняя это тем, что электрохимическое выделение газа на электродах в суспензиях было слабо освещено в литературе. Однако, было бы полезно сравнить характеристики некоторых стадий существования пузыря в суспензии, не имеющих прямого отношения к электрохимической природе его образования (например, стадии подъема) с таковыми для неэлектрохимических пузырей в неньютоновских жидкостях.

3. Чем объясняется наличие двойного пика окисления алюминия на некоторых вольтамперограммах?

4. Автор указывает на увеличение растворимости глинозема с увеличением криолитового отношения, но предельный ток выделения алюминия при этом снижается. Чем можно объяснить снижение предельного тока при увеличении криолитового отношения?

5. Откуда в газообразных выбросах, предлагаемых по новой технологии (таблица 17, стр.126) такое же содержание серы, как в существующей технологии получения металла с использованием обожженных анодов?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, которая является законченной, логически целостной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком

профессиональном уровне. В диссертации полно и последовательно показано изложение решенных задач исследования и доказано достижение поставленной цели диссертационной работы посредством разработки автором научно-технических решений. Существенно расширены представления об электролизе концентрированных криолитоглиноземных суспензий. разработана концепция промышленного электролизера, рассчитан энергетический баланс. Получен патент на изобретение. На математической модели электролизера на 1 кА методом конечных элементов рассчитаны поля потенциалов, токов и температур. Определены некоторые характеристики электролизера, в т.ч. производительность ($6,334 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$) и удельный расход электроэнергии ($12,86 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$); исследованы некоторые свойства криолитоглиноземных суспензий, связанные с самопроизвольным осаждением дисперсной фазы (ДФ). исследована динамика движения анодного газа. Получено критериальное уравнение, позволяющее моделировать процесс электролитического выделения пузырей в криолитоглиноземной суспензии. показано, что электролиз следует проводить в условиях непрерывной эвакуации, как металла, так и газа; исследована кинетика нестационарного катодного процесса на вольфраме в суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от скорости развертки потенциала, температуры и содержания Al_2O_3 . исследовано влияние температуры, криолитового отношения (КО), содержания Al_2O_3 на перенапряжение и предельную плотность тока катодного выделения алюминия из суспензий $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стационарных условиях. Показана принципиальная возможность получения алюминия электролизом этой суспензии при относительно высокой катодной плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$.

Технико-экономический анализ предлагаемой технологии получения алюминия показал, что создание нового электролизера с «инертными» анодами и низкотемпературным электролитом, экономически целесообразно. Рассчитанное снижение себестоимости алюминия составит от 100 до 250 \$/т или 7,4 – 18,5%. Удельная производительность электролизера увеличится с 1,6 до 16 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Заключение. Диссертационная работа Ясинского Андрея Станиславовича «Электролиз суспензий глинозема в калиевом криолите» полностью отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ясинский Андрей Станиславович, заслуживает присуждение ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент,
профессор кафедры
«Metallургия цветных металлов»
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
Имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
доктор технических наук (05.16.02)
Metallургия черных, цветных и редких
Metаллов, доцент

Логинова Ирина Викторовна
26.03.2018

620002,
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
тел. 8(343)375-60-11,
E-mail: loginova_irina@mail.ru,

Профессор кафедры «Metallургия цветных металлов»

Подпись И.В. Логиновой заверяю:


И.В. Логинова Т.В.