

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

д.т.н. Сабирзянова Наиля Аделевича на диссертацию Федорова Сергея Николаевича на тему: «Разработка катодной футеровки алюминиевого электролизера, модифицированной низкотемпературным диборидом титана», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 117 страницах текста, содержит 44 рис. и 16 табл. Каждая из 4 глав диссертации заканчивается выводами. Список использованной литературы включает 147 источников. Имеются ссылки как на работы отечественных, так и зарубежных ученых.

Во введении автором обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, указана ее научная новизна и практическая ценность, определены задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

В первой главе представлен анализ современного состояния теории и практики электролиза алюминия из криолит-глиноземных расплавов, повышения электропроводности, механической и химической прочности катодной футеровки электролизеров для получения алюминия. Обсуждаются проблемы формирования карбида алюминия в прикатодном пространстве, преимущества смачиваемых катодов и модифицирующих добавок на основе диборида титана. Обсуждаются способы получения диборида титана и его внедрения в углеграфитовые катодные блоки.

№ 40-9
от 13.04.2020

Во второй главе диссертации описаны применявшиеся автором экспериментальные методики, применяемая аппаратура и реактивы. Описаны условия, в которых проводили реакции получения метатитановой кислоты гидролизом тетрахлорида титана, образования оксофторида титана и получения диборида титана воздействием борной кислоты. Описана установка для электролиза алюминия с использованием модифицированных катодных блоков, методики определения смачиваемости и удельного электросопротивления катодов.

В третьей главе рассмотрена последовательность химических реакций посредством которых осуществляется синтез диборида титана. Определены промежуточные фазы, образующиеся в процессе формирования конечного продукта. Предложен механизм стабилизации диоксида титана в форме анатаза для поддержания его высокой активности при температурах формирования боридных соединений, в частности диборида титана. Представлены результаты синтеза диборида титана золь-гель методом в различных атмосферах и обоснован выбор условий проведения процесса низкотемпературного синтеза диборида титана с высоким выходом (96-98%) и равномерной мелкозернистой структурой продукта.

В четвертой главе представлены результаты экспериментов по модифицированию катодных блоков диборидом титана и выяснению влияния добавок на электропроводность и смачивание. Показано, что вводить модифицирующие добавки целесообразно только до содержания 15%, поскольку дальнейшее увеличение содержания уже практически не влияет на удельное электросопротивление катодной массы.

В заключении представлены общие выводы по результатам проведенных исследований, сформулированные в виде 7 пунктов, отражающих содержание проделанной работы и рекомендации по их практическому использованию.

По структуре и объему работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. В целом представленная работа характеризуется последовательностью изложения и внутренним единством, содержит весь необходимый материал для понимания не только существа, но и деталей исследования. Полученные результаты отвечают поставленным целям и задачам. Автореферат диссертационной работы и опубликованные работы достаточно полно отражают ее содержание.

Актуальность темы.

Электролитическое получение алюминия является одним из важнейших и основополагающих процессов цветной металлургии. Несмотря на то, что основной принцип получения чистого металла – восстановление из криолит-глиноземных расплавов – остается практически неизменным, все время, что существует процесс Эру-Холла, не прекращаются усилия по его совершенствованию. Со временем, вплоть до настоящего, вопросы повышения эффективности, производительности, экономичности и ресурсосбережения не теряют своей остроты и актуальности. Поиск новых технических решений связан главным образом с увеличением ресурса футеровки и электродов, обеспечением роста энергоэффективности за счет снижения электросопротивления, потребляемой мощности, оптимизации межполюсных расстояний, взаимного расположения и конструкции электродов.

Таким образом, диссертационная работа Федорова С.Н, посвященная выработке технологических и технических решений, обеспечивающих повышение электропроводности катодной футеровки алюминиевого электролизера, а также изучению образования электролитной пленки при смачивании алюминием поверхности подины, представляется весьма актуальной.

Актуальность работы подтверждается также ее соответствием Стратегии развития цветной металлургии России на 2014-2030 годы, в которой обозначена необходимость развития технологий получения сплавов с повышенными характеристиками, а также повышения технологичности электролитического производства алюминия.

Научная новизна.

В качестве новых научных результатов диссертантом выдвинуты следующие положения:

- Рассчитаны термодинамические условия образования гидратированного оксида титана и экспериментально уточнены условия фазового перехода диоксида титана из модификации анатаза в рутил;

- Показано, что применение золь-гель метода обеспечивает направленное фазообразование в системе Ti-B-C-O в интервале температур 1030-1070 °С в атмосфере воздуха, аргона и в условиях среднего вакуума;

- Установлено, что при использовании композитного футеровочного материала на основе углерадита, модифицированного низкотемпературным диборидом титана, наблюдается эффект повышения смачиваемости поверхности катодного блока со снижением удельного электросопротивления на границе раздела фаз и катодного блока в целом;

- Выявлена природа повышения смачиваемости алюминием поверхности углерадитовых катодных блоков, модифицированных низкотемпературным диборидом титана, связанная с образованием карбооксидной пленки сложного состава на основе системы Al-Ti-B-O-C.

Практическая значимость

диссертационной работы С.Н. Федорова заключается в том, что автором предложен ряд полезных технических решений, пригодных для непосредственного использования в промышленности:

- Предложены технические и практические решения синтеза диборида титана, обеспечивающее упрощение и, как следствие, удешевление конечного продукта при расширении спектра возможного использования модифицирующей добавки в углеграфитовых катодных блоках алюминиевых электролизеров (Патент РФ № 2684381 от 09.01.2018).
- Рекомендован способ модернизации углеграфитовой массы катодной футеровки алюминиевых электролизеров, обеспечивающий повышение электропроводности катодных блоков и срока службы металлургических агрегатов.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений,
выводов и рекомендаций работы**

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы сомнений не вызывает, так как они базируются на фундаментальных представлениях теории металлургических процессов и технологии производства алюминия, и не противоречат известным научным фактам и литературным данным. Достоверность экспериментальных данных представляется убедительной, поскольку обусловлена комплексным характером исследований с использованием независимых экспериментальных методов. Для обработки экспериментальных результатов в работе использовались физико-химические и статистические методики. В целом теоретические и практические результаты диссертации не вызывают возражений, безусловно обладают научной новизной и являются существенными, ранее не известными из литературных источников, научными фактами. Новизна предлагаемых автором технических решений подтверждается полученным патентом.

Апробация работы

проведена в достаточной мере. Основные научные результаты, полученные автором диссертации, достаточно полно отражены в 14 публикациях, в том числе в 5 публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, результаты диссертации докладывались на ряде международных конференций, получен патент на изобретение.

При анализе диссертационной работы С.Н. Федорова возникли следующие вопросы и замечания:

Вопросы

1. На рис. 5 (стр. 17) изображена динамика снижения энергопотребления при производстве алюминия по странам. Как считает автор, по какой причине КНР значительно превосходит большинство стран и среднемировой показатель энергопотребления?
2. При подготовке образцов катодных блоков какое связующие использовалось?
3. Как правило оценка катодов в промышленности охватывает также прочностные характеристики. Какой твердостью обладают экспериментальные образцы?
4. Каким образом модифицирующая добавка TiB_2 , распределенная в объеме углеграфитового электрода, влияет на его поверхностные свойства? В частности, на смачиваемость?
5. Каков характер взаимодействия частиц TiB_2 с графитовой матрицей катода, в которой они распределены?
6. Что является лимитирующим фактором для снижения УЭС при увеличении содержания TiB_2 свыше 15%?
7. Насколько удалось автору сократить МПР при использовании модифицированных TiB_2 электродов?

8. Что оказывает более негативное воздействие на процесс электролиза и состояние катодной футеровки – наличие пленки электролита под слоем Al на катоде или наличие там же слоя карбида Al?

9. Как влияет форма TiO₂ (рутил, анатаз) на синтез TiB₂?

Замечания.

1. В тексте имеются опечатки и стилистические погрешности, на некоторых рисунках, например 6,7, 8 (стр. 18-20), нет расшифровки деталей изображения, в список сокращений и условных обозначений внесены не все сокращения, введенные автором по тексту диссертации, в п. 4.4. главы 4 не все формулы имеют нумерацию.

2. По результатам анализа научно-технической и патентной литературы автором в 1 гл. диссертации (стр.38) сделан вывод, что основным препятствием для широкого применения модифицирующих добавок в изготовлении катодных блоков является их высокая стоимость. Как эта проблема решена в данной работе? Экономическая оценка снижения себестоимости модифицированных катодов не представлена.

Указанные замечания, впрочем, не снижают научной и практической значимости выполненной автором работы и ее общую положительную оценку.

Предложения по расширенному использованию

Результаты работы могут представлять интерес для специалистов, работающих в области электрохимии, электролитического получения алюминия и его сплавов, в частности, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова, НИТУ «МИСиС», УРФУ им. Б.Н.Ельцина, ИрНИТУ, на предприятиях ОК РУСАЛ, занимающихся получением алюминия электролизом из криолит-глиноземных расплавов.

Заключение

Диссертация «Разработка катодной футеровки алюминиевого электролизера, модифицированной низкотемпературным диборидом титана», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов, соответствует требованиям пунктов 2.1-2.6 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 № 839адм, а ее автор – Федоров Сергей Николаевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент,
доктор технических наук,
заведующий лабораторией химии
гетерогенных процессов Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт химии
твердого тела УрО РАН, г.н.с.


Сабирзянов Наиль Аделевич

06.04.2020

Тел. (343)3623461;
e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru

Подпись Сабирзянова Н.А. заверяю.
Уч. секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

 Е.А. Богданова

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

