

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора Полякова Петра Васильевича на диссертацию Горланова Евгения Сергеевича на тему:

«Легирование катодов алюминиевых электролизеров методом низкотемпературного синтеза диборида титана», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Диссертационная работа Е.С. Горланова «Легирование катодов алюминиевых электролизеров методом низкотемпературного синтеза диборида титана» посвящена научному обоснованию и созданию технологических основ проектирования алюминиевых электролизеров нового поколения с дренированными катодами и/или вертикальными электродами. Автором применен комплексный подход по разработке пирометаллургических и электрометаллургических способов низкотемпературного синтеза диборида титана в объёме и на поверхности катодов.

### Актуальность

Предварительный анализ развития и современного состояния изученности этого направления и степени его разработки, показывает, что исследования экономически целесообразных технологий получения диборида титана различными методами, готовность их к внедрению в производство недостаточны. Это состояние проблемы затрудняет промышленную реализацию технических решений, ограничивает развитие экологически безопасных, высокопроизводительных технологий с применением электролизеров с инертными электродами. Ограничениями являются высокая стоимость порошков и компактных изделий из диборида титана, а также особенности ведения электролиза с применением твердых катодов, что определяет актуальность исследований и разработок в данной области.

## Краткое содержание и результаты работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Каждая глава завершается перечнем полученных в ней результатов и промежуточных выводов. Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

Глава 1 (литературный обзор) посвящена рассмотрению проблем и направлений развития алюминиевой промышленности, общие и конкретные методы получения и применения керамических материалов, в том числе диборида титана для использования в конструкциях алюминиевых электролизеров.

Глава 2 посвящена разработке технологии низкотемпературного синтеза диборида титана. Изучен и установлен механизм синтеза диборида титана с получением мелкокристаллических порошков в контролируемой атмосфере. На основе этих данных представлена технология синтеза  $TiB_2$  в объеме углеродных катодов под слоем расплавленных солей.

В главе 3 представлены результаты теоретической и практической разработки технологий электрохимического синтеза покрытий диборида титана на углеродном катоде. В лабораторных условиях методом последовательного электроосаждения исходных компонентов и методом борирования композитных катодов получены смачиваемые алюминием покрытия, которые рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией идентифицированы как индивидуальный диборид титана  $TiB_2$  и соединения сложного состава в системе Ti-B-C.

В главе 4 представлены материалы промышленных испытаний и внедрения технологии борирования примесей тяжелых металлов в составе жидкого алюминия непосредственно в электролизерах с обожженными анодами. Подтверждена эффективность технологии очистки алюминия от примесей, создание на катоде смачиваемого покрытия, возможность

вовлечения в производство нефтяных коксов с высоким содержанием тугоплавких металлов, в частности ванадия.

В главе 5 исследована экономическая эффективность разработанных технологий низкотемпературного синтеза диборида титана в виде порошков и электрохимических катодных покрытий применительно к действующей технологии электролиза с получением алюминия и к электролизерам нового поколения с дренированными катодами. По критериям срока окупаемости и прибыли за срок службы электролизеров установлены оптимальные и наилучшие варианты использования разработанных технологий.

### **Основные научные результаты, новизна и практическая значимость**

1) Разработана и реализована технология низкотемпературного карботермического синтеза диборида титана в системе  $TiO_2-B_2O_3-C$  при температурах  $1030\div 1050^\circ C$ .

Установлен механизм карботермического синтеза диборида титана, включающий восстановление модифицированного фтором оксида титана до его оксикарбида с последующим восстановлением до  $TiB_2$ . Соблюдение параметров синтеза по установленному механизму позволяет получать диборид титана для составления композиций при изготовлении электродов или непосредственно в процессе электролиза криолитоглиноземных расплавов.

2) Расчетным методом получены уточненные значения стандартных потенциалов разряда ионов бора и титана на углеродном катоде при температуре электролиза криолитоглиноземных расплавов.

3) Установлен механизм формирования смачиваемого алюминием  $TiB_2$  покрытия методом борирования углеродтитановых катодов, включающий стадии электрохимического восстановления бора на катодной поверхности и последующего его взаимодействия с привнесенными компонентами в зонах переноса и контакта:

- В условиях электрохимического осаждения компонентов солевого расплава на углеродном катоде установлена причинно-следственная связь между

физической неоднородностью поверхности электродов, нестабильностью электролиза, качеством катодных покрытий и формированием прослойки электролита на межфазной границе Al–катод.

- В криолитоглиноземных расплавах при  $965\div 970^{\circ}\text{C}$  и плотности тока  $0,7\div 0,8$  А/см<sup>2</sup> методом борирования углеродтитановых катодов синтезировано смачиваемое алюминием  $100\div 500$  мкм покрытие диборида титана.

Реализованная в лабораторных условиях технология борирования катодов из индивидуальных или композитных материалов открывает перспективы ее применения для создания однородной катодной поверхности в действующем производстве и в технологическом процессе электролизеров нового поколения с дренированными катодами и/или вертикальными электродами.

4) Промышленные испытания технологии дозирования бора в обожженные аноды с последующим борированием избыточных примесей тугоплавких металлов в алюминии позволили внедрить технологию очистки алюминия и создания смачиваемого слоя на катодах электролизеров с обожженными анодами (320 кА) Казахстанского электролизного завода.

5) Установленная экспериментально и подтвержденная экономическими расчетами себестоимость 40-50 долларов за 1 кг полученного диборида титана дает основание планировать рентабельное промышленное производство индивидуальных соединений и композитов на основе диборида титана для электродов и подины металлургических агрегатов.

### **Степень достоверности**

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, обеспечена необходимым объемом экспериментальных лабораторных и промышленных испытаний, подтверждается комплексом современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью экспериментов, обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и

их публикацией в соответствующих журналах, применением в промышленности.

Основные научные результаты, полученные автором диссертации, достаточно полно отражены в 32 публикациях, в том числе в 1 монографии, 15 публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, прочих 4 изданиях, результаты работы доложены на 12 Международных и Российских конференциях. По теме диссертации получено 9 патентов.

### **Замечания**

Положительно оценивая оппонируемую работу, считаю необходимым высказать несколько вопросов, замечаний и соображений:

1. Для описания электрохимических процессов соискателем не используется уравнение Нернста (в том числе и для разбавленных по металлу расплавов) и сопутствующее ему понятие «активность» (с.93 и др.). В связи с чем или по какой причине игнорируется это фундаментальное уравнение и параметр растворов?
2. Алюминиевый электролизер следует рассматривать как химический реактор, в котором, как правильно делает вывод Е.С. Горланов, процессы идут в режиме конвективной диффузии. Почему автор не делает попыток оценить константу скорости массопереноса у границы алюминий – углеродный катод?
3. При исследовании и анализе электрохимических процессов в большинстве опытов не использовался надежный электрод сравнения.
4. Не всегда анализируются составляющие напряжения на электролизере, в частности, омической составляющей не дается количественная оценка.
5. В некоторых уравнениях нарушается закон сохранения вещества, например, уравнение 3.11 (с.166).
6. На мой взгляд, масштаб заводских испытаний достаточно скромный. Особенно это касается срока службы электролизеров. Следовало бы рекомендовать

расширение заводских экспериментов. Это, в частности, касается и синтеза индивидуальных соединений на основе диборида титана.

7. Диссертация содержит ряд смысловых, стилистических и грамматических неточностей. Например:

- Используется сокращение «час» (вместо «ч»), для тока – «а» вместо «А» (с.23).

применяется две единицы силы: «Н» и кг·с (с.115).

- Имеется ряд неудачных выражений: «концентрационная реакция износа катода (с.17), «закон Ома электрохимической реакции» (с.18), «использование могут решить» (с.20), «развитие изделий было приостановлено» (с.22), «молекулярная масса» (с.222). На рис. 1.22. написано «работа электролизера» (с.25). Сходные замечания и ошибки можно найти на с.35, 42, 61, 79, 82, 167, 169, 190, 285, 309, 323, 346.

- В диссертации много внимания уделено детализации опытов, например, «перегорел контакт», «упал электрод» (с.217). Это, с одной стороны, свидетельствует о внимательном отношении автора к опыту, с другой – затрудняет чтение.

- Точность оценки экспериментальных данных не всегда приводится, например, какова точность фиксации электродов.

Высказанные замечания не снижают научной значимости диссертационного исследования, но несколько снижают его качество.

## **Заключение**

Работа Е.С. Горланова представляет собой завершённое научное исследование, выполненное автором самостоятельно и на достаточно высоком уровне. Диссертация «Легирование катодов алюминиевых электролизеров методом низкотемпературного синтеза диборида титана», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия 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 – Горланов Евгений Сергеевич – заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

**Официальный оппонент,**

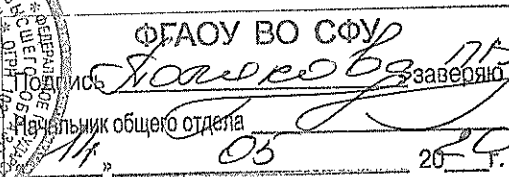
Профессор кафедры металлургии цветных металлов, Институт цветных металлов и материаловедения СФУ, доктор химических наук

Тел.: 8 902 990 24 78

E-mail: p.v.polyakov@mail.ru

Дата:

Поляков Петр  
Васильевич



**Подпись Полякова Петра Васильевича**

**Заверяю:**

Дата:

660041,

г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

тел. 8(391)244-82-13,

E-mail: office@sfu-kras.ru,

<https://www.sfu-kras.ru/>

Федеральное государственное  
автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Сибирский  
федеральный университет»