

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель проректора
по науке УрФУ

Кружаев В.В.

Подпись, печать

17 июня



ОТЗЫВ

ведущей организации 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 – Металлургия 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 вертикальными электродами и дренированной подиной. Автором применен комплексный подход по разработке пирометаллургических и электрометаллургических способов низкотемпературного синтеза диборида титана в объеме и на поверхности катодов.

Актуальность

Целесообразность покрытия подин алюминиевых электролизеров диборидом титана была убедительно показана на группе промышленных электролизеров Иркутского алюминиевого завода школой Ветюкова М.М и Борисоглебского Ю.В при активном участии Горланова Е.С в 80-х годах прошлого столетия. Хорошая смачиваемость диборида титана жидким алюминием предотвращала образование глиноземистых осадков на подине электролизера, стабилизировала температурный режим и распределение тока электролиза по поверхности катода, улучшая технико-экономические показатели электролиза.

Высокая стоимость диборида титана стала препятствием для широкого промышленного использования этой технологии. Разработка же принципиально новых экологически чистых, высокопроизводительных, энергосберегающих алюминиевых электролизеров с вертикальными твердыми электродами и дренированной подиной во многом основана на ее использовании и развитии, что определяет актуальность исследований и разработок в этой области.

Краткое содержание и результаты работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

В главе 1 рассмотрены 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

1
N 135-9
от 22.06.2020

мелкокристаллических порошков в контролируемой атмосфере. На основе этих данных представлена технологическая модификация синтеза TiB_2 в объеме углеродных катодов под слоем расплавленных солей.

В 3-ей главе 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 .

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 техническая эффективность технологии очистки алюминия от примесей, создание на катоде смачиваемого покрытия, возможность вовлечения в производство нефтяных коксов с высоким содержанием тугоплавких металлов.

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

Научная новизна исследования Е.С. Горланова выражается в следующем:

- Установлен механизм карботермического синтеза диборида титана, включающий восстановление модифицированного фтором оксида титана до его оксикарида с последующим восстановлением оксидом бора до TiB_2
- Термодинамическими расчетами уточнены стандартные потенциалы разряда ионов бора и титана на углеродном катоде и экспериментально установлены уровни напряжения электролиза криолитоглиноземных расплавов, при которых достигаются потенциалы разложения оксидов бора, титана и сложных оксидных соединений при различных плотностях тока.
- Установлен механизм формирования смачиваемого алюминием TiB_2 слоя методом борирования углеродтитановых катодов, включающий стадии электрохимического восстановления бора на катодной поверхности и последующего его взаимодействия с легирующими компонентами в зонах переноса и контакта.

Практическая значимость исследования:

- Разработана и реализована технология низкотемпературного карботермического синтеза диборида титана в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ при температурах $1030\div 1050^\circ C$.
- В криолитоглиноземных расплавах при $965\div 970^\circ C$ и плотности тока $0,7\div 0,8 A/cm^2$ методом электрохимического борирования углеродтитановых катодов впервые синтезировано смачиваемое алюминием $100\div 500$ мкм покрытие диборида титана.
- В условиях электрохимического осаждения компонентов солевого расплава на углеродном катоде установлена причинно-следственная связь между физической неоднородностью поверхности электродов, нестабильностью процесса электролиза, качеством катодных покрытий и формированием электролитной прослойки на межфазной границе Al-катод.

- 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 футеровки металлургических агрегатов.
- Технология поверхностного легирования композитных катодов методом борирования открывает перспективы ее применения для действующего производства и электролизеров нового поколения с дренированной подиной и вертикальными электродами.
- Испытана и внедрена технология борирования избыточных примесей ванадия в жидком алюминии на промышленных алюминиевых электролизерах ОА 320 кА Казахстанского электролизного завода с формированием на поверхности катода смачиваемого алюминием защитного слоя боридов тугоплавких металлов.
- Промышленные испытания технологии борирования избыточных примесей тугоплавких металлов в алюминии позволили внедрить технологию очистки алюминия и создания смачиваемого слоя на катодах электролизеров ОА 320 кА Казахстанского электролизного завода. Технология борирования алюминия подтверждена актом внедрения.

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 в целом оценивая представленную работу, считаем необходимым высказать несколько вопросов и замечаний:

1. В диссертации применен метод оценки неизвестных значений энергии Гиббса для оксикарида титана TiC_xO_{1-x} и бората титана $TiBO_3$ (стр. 135-137 диссертации). Какие допущения и условия необходимы для применения этого метода оценки термодинамических параметров при исследовании механизма многостадийных химических процессов?
2. Разработанный автором метод борирования углеродтитановых катодов предлагается использовать для синтеза диборида титана на поверхности углеродного материала. Возможно и обосновано ли применение этого метода борирования поверхности катода, изготовленного из диборида титана, например, из горячепрессованного TiB_2 ?
3. Автором не освещены достижения Уральской школы профессора Зайкова Ю.П по разработке реализаций низкотемпературного электролиза с вертикальными инертным (кислородвыделяющим) анодом и хорошо смачиваемым жидким алюминием катодом на основе диборида титана или его смеси с углеродом, нашедшие яркое отражение в докторской диссертации Ткачевой Ольги Юрьевны «Низкотемпературный электролиз глинозема во

фторидных расплавах» (2013 г., ИВЭХ г. Екатеринбург). В работе подобран состав электролита и реализован низкотемпературный электролиз (700 – 750 °С), в электролизерах на 10, 100 и 1000 А с выделением на аноде кислорода, на катоде – стекающего ламинарного слоя жидкого алюминия, что позволило уменьшить величину межполюсного расстояния до 2 см, снизить величину рабочего напряжения до 3 – 4 В. Обеспечить выход по току 80 – 85 %. Таким образом показано, что разницу напряжений разложения глинозема на инертном и углеросодержащим аноде в 1 В удалось скомпенсировать за счет хорошей смачиваемости катода, что является хорошей поддержкой Вашей работы.

4. Не нашли отражения и многочисленные работы школы профессора Илющенко Н.Г. по бестоковому барированию металлов в ионных расплавах.

При высоких температурах (900°С) ионы V^{+3} восстанавливаются до V^{+2} и диспропорционируют с образованием соединений на поверхности покрываемого металла. Работает ли этот механизм в условиях Ваших экспериментов?

5. Не понятно, почему в списке литературы не приведены ссылки на статьи автора, без этого трудно судить о приоритете работ.

6. Следует пояснить, почему промышленная проверка разработок автора прошла в Казахстане, а не в России?

Отмеченные недостатки не снижают практическую ценность работы и не влияют на обоснованность защищаемых положений.

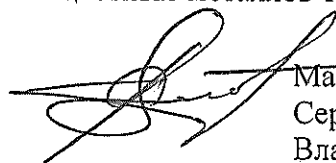
Заключение

Работа Е.С. Горланова представляет собой завершенное 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 – 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 – Горланов Евгений Сергеевич – заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Проект отзыва подготовлен профессором кафедры Metallургии цветных металлов, профессором, доктором химических наук Лебедевым Владимиром Александровичем.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Горланова Евгения Сергеевича обсужден и утвержден на заседании кафедры Metallургии цветных металлов ИНМТ УрФУ, протокол № 7 от 17 июня 2020 года.


Зав. кафедрой
Metallургии цветных металлов,
Института новых материалов и технологий, ФГАОУ ВО
«УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
доктор технических наук, профессор



Мамяченков
Сергей
Владимирович

Подпись

Секретарь заседания



Маковская
Ольга
Юрьевна

Подпись

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

УрФУ
620002

Уральский федеральный округ,
Свердловская область

Екатеринбург

ул. Мира, 19,

Тел.: +7 (343) 375-45-07

E-mail: rector@urfu.ru