

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, старшего научного
сотрудника Бейлиной Наталии Юрьевны на диссертацию Еремина
Романа Николаевича на тему «Повышение устойчивости
графитированных анодов магниевых электролизеров к
высокотемпературному окислению», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 –
Металлургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы диссертационной работы

В технологии получения магния электролизом хлоридных расплавов важной составляющей с точки зрения материалоемкости процесса и структуры себестоимости электролитического магния являются затраты на электродный графит, используемый в качестве анодов, основной причиной разрушения которых является окисление в токе воздуха, попадающего в пространство над электролитом через конструктивные неплотности. Разрушение поверхности, нарушение целостности электрода негативно влияет на ход технологического процесса, приводя к повышению расхода электроэнергии, выбросам отравляющих веществ в воздух рабочей зоны и преждевременному отключению электролизера на капитальный ремонт.

Существует ряд решений, направленных на повышение устойчивости искусственного графита к высокотемпературному окислению в химической, ядерной и металлургической отраслях промышленности, но чаще всего они носят узконаправленный характер для решения специальных задач. В настоящее время на территории РФ отсутствует производство анодов магниевых электролизеров с повышенной окислительной стойкостью. Разработанная во второй половине XX века институтом ВАМИ технология пропитки их расплавом метафосфатом была внедрена только в г. Запорожье на предприятии ЧАО «Укрграфит», и она морально устарела к настоящему времени.

ОТЗЫВ

ВХ. № 364-9 от 20.09.21
АУ УС

Разработка современной экологически безопасной и экономически эффективной технологии позволит обеспечить нужды обоих российских заводов, повысит рентабельность их деятельности. Актуальной также является разработка методического подхода к достоверной оценке устойчивости к окислению образцов электродного графита с учетом их морфологии и поровой структуры.

Целью диссертационной работы Еремина Р.Н. является разработка и научное обоснование технологии обработки графитированных электродов, обеспечивающей повышение их устойчивости к высокотемпературному окислению в кислородсодержащей среде металлургических агрегатов. Для достижения данной цели диссертантом были поставлены и последовательно решены следующие задачи:

- выполнен аналитический обзор актуальных источников научно-технической информации по теме исследования;
- исследованы закономерности формирования кристаллических покрытий на графите из пропиточного раствора в результате его термической обработки;
- разработана методика оценки устойчивости образцов электродного графита к высокотемпературному окислению;
- проведены исследования по достижению максимальной эффективности пропитки в лабораторных условиях на модельных образцах графита;
- масштабированы результаты лабораторных экспериментов для электродов, эксплуатируемых в промышленных условиях;
- разработан способ обработки электродов для придания им стойкости к высокотемпературному окислению и его аппаратно-технологическое оформление.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа соискателя состоит из введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения по результатам работы, списка

литературных источников, приведенных в аналитическом обзоре (78 наименований). Работа изложена на 187 страницах, содержит 91 рисунок и 43 таблицы. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Во введении к работе автором обоснована актуальность темы работы, раскрыта степень обоснованности темы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые автором на защиту.

Также во введении приведены данные о методологии проведения работы, использованных методах, апробации ее результатов, публикациях, в которых изложены основные результаты работы.

В первой главе соискателем представлены результаты анализа причин преждевременного разрушения графитированных анодов магниевых электролизеров, с учетом механизма и температурных характеристик процесса электролиза и его конструктивного и аппаратного оформления. Заявлено, что основной причиной разрушения является высокотемпературное окисление анода в токе воздуха, его абразивный износ, химическое взаимодействие с газообразным хлором, гидроксид- и сульфат-ионами. Рассмотрены основные стадии взаимодействия электродного графита с окислителями.

Рассмотрены известные методы снижения износа магниевых электролизеров, способы повышения устойчивости конструкционных и электродных графитов к окислению методами пропитки пеками, антипиренами и другими импрегнатами для устранения открытой пористости материала, введения в коксопектовую композицию при производстве анодов коксообразующих добавок для снижения пористости обожженного анода и др. выявлено оптимальное направление исследований. Много внимания уделено работам по защитным покрытиям на различных графитовых

подложках, в том числе, рассмотрены и жаростойкие и упрочняющие покрытия.

На мой взгляд, излишним является рассмотрение в литобзоре данной работы покрытий на композиционных материалах на основе углеродных волокон, а также свойств покрытий на углеродкарбидкремниевых материалах, также как и обсуждение условий окисления в высокоскоростных газовых потоках, что не имеет отношения к теме диссертации.

В целом выводы по литобзору обоснованы и подводят соискателя к формулировке задач по решению проблемы стойкости анодов магниевых электролизеров путем их пропитки антипиренами, или создания защитных покрытий на поверхности, предотвращающих диффузию окислителя через открытые поры на поверхности графита.

Во второй главе приведено описание известных и разработанных соискателем методов и условий проведения исследований, испытаний и оценки устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению с описанием методик и оборудования для их реализации. Для испытания образцов электродного графита в условиях электролитического производства первичного магния в лабораторном масштабе разработана установка, основные параметры которой (температура и состав электролита, анодная плотность тока, скорость движения электролита) максимально приближены к промышленным условиям.

В качестве замечаний по этой главе можно отметить некорректность термина «сравнительный серийный анализ» (стр.69). Не понятно, к чему относится понятие «серийный», к сравниваемым сериям образцов продукции? Является ли метод стандартным, аттестован ли он, или является индикаторным?

В целом, выводы автора по данной главе достаточно объективно оценивают возможности предложенных методов исследования и испытаний, и соискателем даже даны рекомендации по использованию метода отбора проб при оценке устойчивости к окислению образцов пропитанных изделий.

Эти рекомендации весьма уместны, но к сожалению, носят описательный характер, тогда как обычно в таких случаях правильному отбору представительных проб придают решающее значение и приводят схему (чертеж), в котором указывают габариты исходного анода, места отбора проб, размер образцов, отбираемых для анализа, обозначая их габариты, геометрию и место отбора.

В третьей главе описаны результаты исследований в лабораторных условиях процесса пропитки на модельных образцах электродного графита для повышения его стойкости к окислению. Описано приготовление пропиточных растворов, их свойства, с применением известных и разработанных соискателем методик, исследован механизм формирования защитных покрытий на поверхности образцов, исследован их фазовый состав и его изменение при нагреве. Конечная структура покрытия, определенная методом рентгеновской дифракции, представляет собой смесь кристаллических метафосфатов алюминия и цинка. Выбраны технологические приемы и температурно-временные режимы обработки образцов графита для достижения их максимальной устойчивости к окислению в токе воздуха. Также проведены исследования по масштабированию разработанных технических решений на образцы, сопоставимые по размерам с анодами промышленных магниевых электролизеров, на которых подтверждена их эффективность. Отработаны технологические аспекты применения разработанной технологии, включающие оценку эксплуатационных показателей пропиточных растворов, возможность их повторного или многократного применения и очистки от накапливающихся примесей.

В качестве замечания к этой главе диссертации следует указать, что эксперименты по определению параметров растекания пропиточных растворов количественно не охарактеризованы, а краевой угол смачивания в эксперименте определен неверно. Так, по фотографии на стр. 119 видно, что

краевой угол смачивания для изображенной капли раствора не 90 град., как написано, а 15-20 град., хотя, конечно, полного растекания не наступает.

В четвертой главе описана разработка технологии получения жаростойких графитированных анодов для получения магния электролизом и аппаратурно-технологическая схема для реализации предлагаемой технологии и проведена ее предварительная технико-экономическая оценка.

К описанию стадий технологического процесса также имеются замечания. Не ясно, какой вес имеет «садка» блоков в автоклав, в печь. Это 15 блоков, или меньше? Чем обусловлено время вакуумирования и пропитки, почему именно 3 часа, а не меньше, или не больше. За какой промежуток времени достигается температура 600 °С в печи прокалики и за какое время печь затем охлаждается до 100 °С. Все эти неучтенные соискателем промежутки времени в общей продолжительности процесса существенно скажутся на его производительности. Поэтому приведенная оценка экономической эффективности представляется преждевременной.

В качестве общего замечания по работе следует указать, что нигде в тексте не представлено сведений о пористости исследуемого материала анода. Не указана общая исходная пористость и объем пор покрытого материала. Основное внимание автора сосредоточено на характеристиках пропиточного раствора и его преобразованиях при пропитке, сушке, термической обработке, а эффективность пропитки диссертантом определяется в основном привесом материала, но не изменением объема открытых пор.

Также в качестве недостатка работы необходимо отметить большое количество опечаток в тексте диссертации.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов.

Диссертационная работа Еремина Р.Н. содержит теоретическое описание и экспериментальное исследование процессов повышения устойчивости к высокотемпературному окислению графитированных анодов

магниевого электролизера, достигаемой формированием на их поверхности и в открытом пористом пространстве защитного слоя кристаллических метафосфатов, что обеспечивается пропиткой анода раствором смеси дигидрофосфатов алюминия и цинка в ортофосфорной кислоте с добавлением изопропанола в качестве смачивающего агента и последующей термической обработкой.

Предложенная автором аппаратурно-технологическая схема для промышленной обработки анодов магниевого электролизера включает необходимые технологические стадии дегазации при остаточном давлении не более 1000 Па, пропитку раствором установленного состава при температуре 45 °С при остаточном давлении не более 10000 Па, последующую сушку и термообработку до 600 °С. Исследования выполнены автором диссертации на высоком профессиональном уровне с использованием общепринятых и разработанных соискателем методов анализа с применением современного оборудования.

Сформулированные в работе научные положения, выводы, практическая значимость результатов научных исследований обеспечиваются использованием современных методов исследования, а также соответствием современным научным представлениям и закономерностям, полученным отечественными и зарубежными научными коллективами, работающими в электродной отрасли. Все это позволяет считать представленные соискателем результаты, данные и выводы установленными научными фактами.

Научная новизна

В представленной на защиту диссертационной работе впервые получены следующие научные результаты:

1. Установлено, что взаимодействие цинк-алюмофосфатных водных растворов ортофосфорной кислоты с синтетическим электродным графитом носит физический характер и происходит за счет капиллярных сил.

2. Определено, что формирующиеся при термообработке до 600 °С из цинк-алюмофосфатных водных растворов ортофосфорной кислоты покрытия на поверхности синтетического графита и в его порах имеют кристаллическую структуру метафосфатов.

3. Установлена корреляция повышения устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению с объемом внедряющегося в поры пропиточного раствора.

4. Разработана модель оценки кинетики окисления электродного графита с учетом морфологии и поровой структуры.

Теоретическая и практическая значимость

1. Обосновано, что пропитка под разряжением после предварительной дегазации обеспечивает полноту заполнения сквозных пор образцов электродного графита пропиточным раствором, являющимся прекурсором покрытия, защищающего получаемые изделия от высокотемпературного окисления.

2. Разработана совокупность технических решений, обеспечивающих получение графитированных электродов, устойчивых к окислению в условиях процесса электролитического получения магния, эффективность которых подтверждена на образцах, по площади сечения соответствующих анодам, эксплуатируемым на промышленных магниевых электролизерах.

3. Разработана методика и установка для оценки скорости окисления графитированных электродов, с учетом структуры и морфологии исследуемого материала, что обеспечивает получение данных, адекватных условиям промышленной эксплуатации анодов.

Указанные в отзыве оппонента замечания и пожелания не снижают научную значимость диссертационной работы и практическую ценность представленных соискателем научных результатов.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне. В

представленной работе решена актуальная задача повышения устойчивости графитированных анодов магниевых электролизеров к высокотемпературному окислению.

Анализ содержания диссертационной работы на тему «Повышение устойчивости графитированных анодов магниевых электролизеров к высокотемпературному окислению» показывает, что проведенные исследования соответствуют паспорту специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов, а именно в пунктах:

- п.4 Термодинамика и кинетика металлургических процессов;
- п.12 Электрометаллургические процессы и агрегаты;
- п.17 Материало- и энергосбережение при получении металлов и сплавов.

Данная работа представляет собой новое исследование в области технологий материалов для электролизных процессов, которое вносит значимый вклад в развитие исследовательского направления, связанного с разработкой научно-практических основ получения новых высокоэффективных композиционных материалов на основе искусственного графита для использования их в процессах получения редких и цветных металлов.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 10 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus; зарегистрирована одна заявка на получение патента.

Диссертация «Повышение устойчивости графитированных анодов магниевых электролизеров к высокотемпературному окислению», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов,

соответствует требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 19.12.2019 № 1755 адм, а ее автор – Еремин Роман Николаевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент

Научный руководитель

АО «Научно-исследовательского института

конструкционных материалов

на основе графита «НИИГрафит»,

доктор технических наук

Бейлина Наталия Юрьевна

111524, Москва, Электродная ул, д. 2.

Акционерное общество

«Научно-исследовательский институт

конструкционных материалов на основе

графита «НИИГрафит» (АО «НИИГрафит»)

E-mail: beilinan@mail.ru

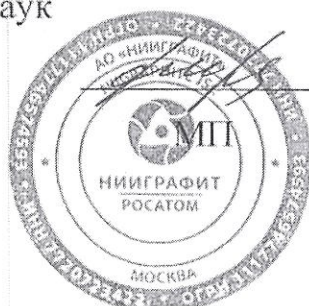
Тел. 8-916-609-13-54

9 сентября 2021 г.

Подпись д.т.н. Бейлиной Н.Ю. удостоверяю

Ученый секретарь АО «НИИГрафит»

Кандидат технических наук



Фирсова Татьяна Данииловна