

РЕЦЕНЗИЯ

от

проф. д-р инж. Емил Георгиев Михайлов,
по дисертационния труд на инж. Ердуан Сали Мехмед, на тема: „Изследване
влиянието на примесите в електролита върху електрохимичните параметри на
процеса на електроекстракция на цинк“, с научен ръководител доц. д-р инж.
Владислава Стефанова

Относно: придобиване на образователна и научна степен „Доктор“ по професионално направление 5.9. Металургия (Металургия на цветните и редки метали).

Автор на дисертационния труд: инж. Ердуан Сали Мехмед, дисертант към катедра „Металургични Технологии, Енергетика и Електроника“, направление „Металургия на цветните метали и сплави“ при ХТМУ - София.

Позиция на представящия рецензията: член на Научно жури - рецензент на дисертационния труд.

Основание за рецензия: Заповед на ректора на ХТМУ за определяне състава на Научно жури № Р-ОХ 369 от 31.10.2018 г. и решение на Научното жури от Учредителното заседание на 05.11.2018 г.

Изисквания за формата и съдържанието на рецензията съответстват на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ХТМУ в частта му, засягаща условията за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ (чл.11.ал.2)

БИОГРАФИЧНИ ДАННИ ЗА ДИСЕРТАНТА

инж. Ердуан Сали Мехмед е роден на 15.01.1970 г. в г. Ардино. През 2008 г. защитава бакалавърска степен – инженер/металург, а през 2009 г. магистърска степен по специалността „Металургия на цветните метали и сплави“. В периода от 2010 г. до 2014 г. е редовен докторант към катедра „Металургия на цветните метали и сплави“ по научна специалност 5.9 Металургия (Металургия на цветните и редки метали).

Технически умения и компетенции: Работа с компютър – Windows, Word, Excel, Power point, Linux - специализиран металургичен софтуер и др.

Майчин език български, владее английски, немски и турски – съответно на добро, много добро и отлично ниво.

Трудов стаж – от 2009 г. досега работи в КЦМ АД гр. Пловдив; заема длъжности - инженер металург/отговорник “Мокро извличане“ и Зам. ръководител на ТУ “Извличане и електролиза”.

Член е на Държавната изпитна комисия за специалността “Металургия на цветните метали и сплави” към катедра “Металургични технологии, електротехника и електроника”.

Организационните умения и компетенции на докторанта: От 2008 - 2010 г. е член на Управителния съвет на ФК “Атлетик” гр. Куклен, а от 2010 г. до 2018 г. е негов

президент. През 2015 г. е избран за общински съветник и Зам. председател на Общинския съвет в община Куклен.

ПРЕГЛЕД НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД И АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ:

Дисертационният труд е представен на 129 стандартни страници и съдържа 74 фигури и 38 таблици. Цитирани са 81 източника. Той включва осем раздела: Кратко описание на технологичната схема на производството на цинк в КЦМ АДс основните операции: окислително пържене на сулфидни цинкови концентрати; двустадийно непрекъснато неутрално и кисело извличане на цинка от цинковата угарка; почистване на цинково-сулфатните разтвори от примеси (Cu, Cd, Co, Cl, F); електроекстракция на цинк; топене на катодния цинк и разливане на блокове; Термодинамика, кинетика и механизъм на електродните процеси. В тази част дисертантът посочва зависимостите между равновесния потенциал на електрода от температурата и концентрацията на металните йони присъстващи в разтвора, на скоростта на електрохимичната реакция от концентрацията и температурата на разтвора, условията на разбъркване на разтвора, материала на електрода, адсорбцията на някои компоненти на електрода от разтвора, свръхнапрежението на водорода, структурата на катодната утайка и др. Тези раздели показват, че докторантът е много добре запознат с производствения процес и теория на електрохимичните процеси.

Направеният литературен преглед позволява на докторанта да формулира основната цел и произтичащите от нея задачи за изпълнение в дисертационния труд - Аналитично и експериментално изследване влиянието на примеси от Co, Sb и Ge в цинкосулфатен сяронокисел електролит върху технико-икономическите показатели на процеса на електролиза и подобряване морфологията на катодния цинк.

За аналитичното изследване на реалния процес, дисертантът построява Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O, с която може да бъде описан процесът на електроекстракция на цинк от цинкосулфатен сяронокисел електролит, съдържащ примеси от кобалт, антимон и германий. При построяване на диаграмата е използван софтуерен продукт HSC Chemistry Ver.7.1 – модул „Eh-pH Diagrams“, като прилага принципа на постепенно мултиплициране на системата. За целта построява последователно двойни (Zn-S-H₂O, Co-S-H₂O, Sb-S-H₂O Ge-S-H₂O); тройни (Zn-Co-S-H₂O, Zn-Sb-S-H₂O, Zn-Ge-S-H₂O); четворната Zn-Co-Sb-H₂O и петорна комбинираната Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O. Диаграмата е построена при температура 25 °C за следните концентрации на елементите в разтвора, изразени в mol/kg_{H2O}: 1,116 Zn, 1,633 S, $1,96 \cdot 10^{-6}$ Co, $8,213 \cdot 10^{-8}$ Sb и $5,5 \cdot 10^{-7}$ Ge. С помощта на изчислените стойности на енергията на Гибс и на равновесната константа докторантът доказва вероятността на образуване на интерметални съединения между Zn-Co, Zn-Sb и Co-Sb.

Електрохимичните изследвания на влиянието на примесите върху катодната и анодната поляризация на цинка са проведени със съвременна апаратура на американската фирма Gamry Instruments. Тя се състои от компютърно управляем потенциостат-галаностат ZRA модел G300 на GAMRY и триелектродна Dr. Bob's клетка. Докторантът е използвал следните модули на тази програма: Cyclic Voltammetry

за снемане на поляризационните криви и Galvanostatic Deposition за електрохимично отлагане на катоден цинк. Обработването на експериментални данни той е извършил със софтуерен продукт Echem. Analyst™, ver.2,0.

Проведените експерименти в методично отношение са много добре планирани и проведени: изследвани са следните, важни за практиката параметри: температурата, концентрацията на примесите от Co, Sb и Ge в синтетични и промишлени електролити по отделно и тяхното комбинирано влияние върху електрохимичното поведение на цинка. Отделен раздел представляват изследвания на скоростта на обратното разтваряне на цинка при високи концентрации на примеси от Co, Sb и Ge в електролита, които са резултат от нарушения в технологичния режим на очистка, аварийни ситуации и др.

Направените изводи и констатации показват, че докторантът е запознат много добре със състоянието на проблема, както от теоретична така и от практическа гледна точка. На база на числените стойности на плътността на тока в максимума на анодния ток той определя скоростта на обратното разтваряне на цинка в присъствие на примесите от кобалт, антимон и германий в електролита. Въз основа на богато илюстриран графичен материал и получените зависимости са направени логични изводи и заключения.

Въз основа на получените волтамограми той установява, че увеличаването на концентрацията на кобалт в електролита в интервала от 0,1 до 0,35 mg/L води до рязко повишаване на скоростта на обратното разтваряне на цинка. Влиянието на концентрацията на антимона в интервала от 0,01 до 0,04 mg/L и на германия в интервала от 0,04 до 0,08 mg/L е много по-слабо изразено. Причината за това поведение на примесите той обяснява с по-ниските стойности на енергията на Гибс за образуване на микрогалваничните елементи между Sb-Zn и между Ge-Zn в сравнение с тези между Co и Zn. За разлика от кобалта и двата примеса намаляват свръхнапрежението на водорода върху цинковия катод.

В присъствие на йоните на кобалта и антимона в електролита се наблюдава появата на синергиен ефект. С увеличаване на концентрацията на антимон в електролита този ефект се засилва. По мнението на докторанта това се дължи на образуване на стабилни интерметални съединения между Co и Sb, които променят механизма на обратното разтваряне на електроотложения цинк.

Със системното изследване е установено, че снижаването на плътността на тока при по-високи концентрации на антимон и на германий в електролита се дължи на разрушаване на повърхността на катодния цинк при отделянето на летливи вещества: антимонов (SbH_3) и германиев (GeH_4) хидриди, образувани по време на катодната поляризация на цинка.

С цел определяне влиянието на вида и концентрацията на йоните на кобалта, антимона и германия в електролита върху технико-икономическите показатели на процеса на електроекстракцията и качеството на катодния цинк, са проведени няколко серии експерименти със синтетични и промишлени електролити.

Проведените галваностатични изследвания са илюстрирани с графични

зависимости, показващи изменението на напрежението на клетката по време на електролизния процес. Те недвусмислено показват, че и трите примеси водят до съществено намаляване на коефициента на използване на тока и до увеличаване разхода на електроенергия. Влиянието на концентрацията на кобалта върху двата показателя е почти линейно, докато при концентрациите: 0,02 mg/L Sb и 0,06 mg/L Ge в електролита, кривите рязко променят наклона, което свидетелства за по-интензивно разтваряне на катодния цинк.

Въз основа на проведеното систематично галваностатично изследване, е направено заключение, че най-вредно влияние върху разхода на електроенергия оказва присъствието на Ge, след това на Sb и на Co в електролита. При 0,08 mg/L Ge и минимални концентрации на антимон и кобалт в електролита, разходът на електроенергията нараства с 423 kWh/tZn в сравнение със същата стойност, получена в присъствие само на германий. Подобно е влиянието на антимона върху разхода на електроенергия в присъствието на йоните на Co и Ge. По мнението на докторанта, една от причините за съществено намаляване на плътността на тока е разрушаване на повърхността на катодния цинк, от отделящите се по време на електролизата, газообразни хидриди SbH_3 и GeH_4 .

С отделна серия опити е установено, че при съизмерими концентрации на кобалт и на антимон в електролита, коефициентите на използване на тока, и разходът на електроенергията не се различават съществено от тези, получени в присъствие само на кобалт. Този факт, по мнението на докторанта се дължи на образуване на интерметални съединения между Sb-Co, които променят механизма на обратното разтваряне на цинка и са причина за появата на синергиен ефект.

При проведените по-горе изследвания, повърхността на катодния цинк е анализирана със стерео микроскоп LEICA DM80, снабден с цветна цифрова камера Leica EC3. Това обаче не дава възможност, поради малкото увеличение (60X) да се проследи влиянието на примеси върху структурата на катодния цинк. За тази цел е използван сканиращ електронен микроскоп JEOL 6400F в три режима: в режим на вторични електрони (SEI), в режим на обратно отразени електрони (BEC) режим) и в режим на комбинирано изображение (SPI).

Въз основа на проведеното изследване са направени заключения относно влиянието на примеси от Co, Sb и Ge върху морфологията и структурата на катодния цинк. Присъствието на кобалт в електролита води до образуване на множество малки по размер дупки, които са резултат на обратното разтваряне на цинка от микрогалваничните елементи между Zn-Co, в които цинкът играе ролята на анод. За разлика от кобалта, йоните на антимона и германия в електролита променят механизма на кристализацията на цинка. В присъствието на антимон, структурата на цинка е гъбестта, докато в присъствието на германий тя е плочковидна. И в двата случая, получената структура е силно разрушена, което се дължи на интензивно отделяне на газообразни хидриди - SbH_3 и GeH_4 .

ХАРАКТЕРИСТИКА И ОЦЕНКА НА ПРИНОСИТЕ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В резултат на проведената изследвателска са формулирани приноси с научен и научно-приложен характер:

Приноси с научен характер

- Построена е Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O, с която може да бъде описан процесът на електроекстракция на цинка от цинкосулфатен сяроокисел електролит, съдържащ примеси от кобалт, антимон и германий. Определено е влиянието на температурата върху областите на стабилност на йонните и нейонни форми на веществата присъстващи в системата.
- Доказана е вероятността на образуване на интерметални съединения между Co и Sb в системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O по време на електроотлагането на цинк от електролит, съдържащ примеси на тези метали, на базата на изчислените стойности на енергията на Гибс и равновесната константа.
- Установена е вероятността на образуване на нетрайните газообразни вещества - антимонов (SbH₃) и германиев (GeH₄) хидриди, които се отделят по време на катодната поляризация на цинка и силно разрушават неговата повърхност.
- Предложен е механизъм на деполяризация на катодно отложения цинк в присъствие на по-високи и съизмерими концентрации на антимон и кобалт в електролита въз основа на термодинамичния анализ и получените експериментални стойности на плътността на тока при максимума на анодния пик.

Приноси с научно-приложни приноси

- Разработена е методика за изследване влиянието на микропримесите върху катодната и анодната поляризация на цинка. Тя се състои в снемане на 10 циклични волтамперометрични криви при скорост 100 mV/s, при което се получава стабилно цинково покритие върху алуминиевия катод. Методиката се характеризира с много добра възпроизводимост на резултатите и позволява тяхната коректна интерпретация.
- Установено е, че увеличаването на концентрацията на Ge в електролита в интервала от 0,04 mg/L до 0,08 mg/L при ниски концентрации на Co и Sb не променя механизма на обратното разтваряне на цинка.
- Определени са максимално допустимите концентрации на примесите в електролита по време на електроекстракцията на цинк от сяроокисели цинковосулфатни електролити: 0,25 mg/L Co, 0,02 mg/L Sb и 0,06 mg/L Ge. Над тези стойности скоростта на обратното разтваряне на цинка рязко нараства. Най-силно влияние върху разхода на електроенергия оказва присъствието на германий в електролита. Това се дължи на същественото повишаване на напрежението на клетката и намаляване на плътността на

тока в резултат от разрушаване на повърхността на катодния цинк от отделящия се германиев хидрид. Аналогично, но по-слабо изразено е влиянието на антимона в електролита, който също отделя нетраен антимонов хидрид.

- Доказано е, че при високи, но съизмерими концентрации на кобалт и антимон в електролита, коефициентите на използване на тока и разходът на електроенергия не се различават съществено от тези, получени в присъствие само на кобалт. Това се дължи на появата на синергиен ефект в резултат на образуване на стабилни интерметални съединения между кобалта и антимона и промяна в механизма на обратното разтваряне на цинка.
- Установено е, въз основа на проведеното микроскопско изследване, че кобалтът не влияе върху процеса на кристализация на цинка, но разрушава неговата структура, докато антимонът и германият в електролита променят механизма на кристализация на цинка.

Основната цел на проведените изследвания в дисертационния труд е аналитично и експериментално изследване влиянието на примеси от Co, Sb и Ge в цинкосулфатен сярнокисел електролит върху технико-икономически показатели на процеса на електролиза и подобряване морфологията на катодния цинк с цел бъдеща приложимост в инженерната теория и практика.

От направения в дисертацията литературен обзор и анализ на състоянието е обобщено, че в научен и научно-приложен аспект стоят редица актуални задачи, свързани с тях. На базата на това може да се заключи, че **темата на дисертационния труд е актуална.**

Решенията в дисертацията задачи и получените резултати също са АКТУАЛНИ.

Дисертантът демонстрира висока степен на познаване на състоянието на проблема и творчески интерпретира, развива и прилага теоретичния материал.

ОЦЕНКА НА СЪОТВЕТСТВИЕТО МЕЖДУ АВТОРЕФЕРАТА И ДИСЕРТАЦИЯТА

Авторефератът е изготвен на 53 страници. Той правилно и точно отразява съдържанието и основните приноси на дисертационния труд. Спазено е изискването на чл. 11 на Правилника на ХТМУ за съответствие между автореферата и дисертационния труд. Може да се обобщи, че авторефератът съдържа всички основни части на дисертационния труд, поради което може да се приеме, че съответствието между тях е много добро.

МНЕНИЕ ЗА ПУБЛИКАЦИИТЕ НА ДИСЕРТАНТА ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Съдържанието на всички публикации е пряко свързано с темата на дисертацията.

Представени са 3 публикации, от които една в Journal of Chemical Technology and Metallurgy, рефериран и индаксиран в Scopus, два доклада в пълен текст на конференции в чужбина и две постерни представяния на с участието на докторанта в международната

конференция по металургия и в университетски научен форум. Те напълно отразяват проведените в дисертацията експерименти.

Статиите са научно издържани и в тях са представени резултатите от дисертационния труд.

Посочени са два цитата от външни автори.

КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И КОМЕНТАРИ

Нямам критични бележки и коментари по текста на дисертацията и публикациите върху които тя е изградена.

ЛИЧНО ВПЕЧАТЛЕНИЕ ЗА ДИСЕРТАНТА

Познавам дисертанта като отговорен студент и един от уважаваните инженери в КЦМ АД гр. Пловдив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение смятам, че всички поставени в дисертацията цели са постигнати успешно.

Публикуваните резултати и приносите в представената от инж. Ердуан Сали Мехмед дисертация за получаване на научната степен „Доктор“ по научна специалност 5.9 Металургия (Металургия на цветните и редки метали) на тема: „Изследване влиянието на примесите в електролита върху електрохимичните параметри на процеса на електроекстракция на цинк“ **са достатъчни по значимост, а самият труд притежава всички качества за получаване на научната степен „Доктор“,** съгласно изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за приложението му и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ-София.

На база на анализа на съдържанието на дисертационния труд, автореферата и публикациите и във връзка с това, че дисертантът е изпълнил изискванията на Закона за РАСРБ и ПНСЗАД и Правилника на ХТМУ давам положителна оценка на дисертацията и си позволявам да предложа на уважаваемото научно жури да приеме и оцени положително дисертацията, представена инж. Ердуан Сали Мехмед и да му присъди образователната и научна степен „**доктор**“ по научна специалност 5.9 Металургия (Металургия на цветните и редки метали).

Изготвил рецензията:

/проф.д-р инж. Емил Михайлов/

София, 21. 11.2018