

РЕЦЕНЗИЯ

от

Проф. д-р инж. Иван Димитров Енчев,

по дисертационния труд на инж. Ердун 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: Дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“ по професионално направление 5.9. Металургия (Металургия на цветните и редки метали).

Автор на Дисертационния труд: инж. Ердун 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: Докторантът е роден на 15.01.1970 година в гр. Ардино, където завършва и основното си образование. Господин Мехмед е семеен и има едно дете. Висшето си образование получава в ХТМУ – София, специалност „Металургия на цветните метали и сплави“. Има над 20 години трудов стаж в КЦМ-АД гр. Пловдив, където работи в цинково производство. Към момента заема длъжността инженер – металург/ Мокро извличане и зам. Р-л на ТУ Извличане и електролиза. Основни дейности и отговорности на заеманата длъжност са участие в планирането, разпределението и организацията по изпълнението на утвърдения план. Осигурява технологичната подготовка на производствения процес и регламентира необходимите суровинни, енергийни и човешки ресурси за неговото нормално протичане. Осигурява оптимално водене на технологичните процеси и координацията на производствените отделения по технологичния цикъл на производството. Ръководи изпълнението на мероприятията за подобряване на условията на труд. Участва активно при избора и въвеждането на нови технологии и продукти.

Темата на дисертационния труд е изключително актуална поради това, че през последните години поради изчерпване на богати на цинк концентрати, все по-често се налага да се преработват концентрати и вторични цинк-съдържащи суровини с по-ниско качество и съответно по-високо съдържание на примеси. Това на практика води до съществени промени в солевия фон на електролитите, постъпващи на електролиза, влошаване на технико-икономическите показатели на електролизата и понижаване качеството на катодния цинк.

С цел оптимизиране на електролизния процес е изключително важно да се изследва електрохимичното поведение на примесите при цинковата електролиза, за да се определят допустимите концентрации на най-вредните примеси, характерни за условията на конкретен електролизен процес.

НАУЧНИ ПРИНОСИ:

1. 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 цинковосулфатен сяроокисел електролит, съдържащ примеси от кобалт, антимон и германий. Диаграмата е построена при температура 35 °C за следните концентрации на елементите в разтвора, изразени в mol/kgH₂O: 1,116 Zn; 1,633 S; 1,96E-6 Co; 8,213E-8 Sb и 5,5E-7 Ge. Определено е влиянието на температурата върху областите на стабилност на йонните и нейонни форми на веществата, присъстващи в системата.

През последните години за определяне влиянието на примесите върху електрохимичното поведение на цинка, технико-икономическите показатели на процеса на електролиза, състава и структурата на електролитния цинк успешно се използват електрохимични методи (циклична волтаперометрия, кулонометрия, галваностатично отлагане е др.) и микроскопски методи за анализ - SEM (сканираща електронна микроскопия) и EPMA (electron probe micro analysis).

От термодинамична гледна точка, съставът на електролита в присъствие на примеси от кобалт, антимон и германий може да бъде описан със системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O. За определяне на областите на стабилност и границите на съществуване на йонните и нейонни форми на тези елементи се използват Eh-pH диаграми, които дават нагледна информация за областите на съединенията в дадена система, в зависимост от стойностите на окислително-редукционния потенциал, pH на средата, температурата и активността на йоните в разтвора.

При проведеното аналитично изследване е използвана професионална програма HSC Chemistry Ver.7.1 – модул „Eh-pH Diagrams”, като е приложен принципът на постепенно мултиплициране на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O.

При построяване на диаграмите са взети предвид допустимите концентрации на присъстващите в електролита примеси от кобалт, антимон и германий, изразени в молове/kgH₂O. Всички Eh-pH диаграми са построени при температура 35°C, която съответства на температурата в електролизните вани на КЦМ АД. Диаграмите са построени за широка област на pH - от -2 до 10.

Видовете йонни и нейонни форми на веществата, присъстващи в електролита със съответните стойности на енергията на Гибс, използвани при построяване на съответните диаграми са определени въз основа на направеното предварително проучване или са взети от база данни на програмата.

За изчисляване и построяване на диаграмата, са използвани йонните и нейонни форми на цинка, сярната киселина, кобалта, антимоно и германия, присъстващи в разтвора. Тя е построена за следния химичен състав на разтвора: 73 g/L Zn, 160 g/L H₂SO₄ и концентрации на микропримеси в него - 0,1 mg/L Co, 0,01 mg/L Sb и 0,04 mg/L Ge, изразени в mol/kgH₂O.

В кисела среда (pH от -2 до 0,9) и потенциал по-висок от 0,4 V в разтвора присъстват йоните на Zn(+2a), HSO₄(-a), Co(+2a), SbO(+a) и HGeO₃(-a). С повишаване на pH > 0,9 преобладаващата форма на антимоно в разтвора е HSbO₂(a).

В диапазона между 0,4 и 0,1 V в системата съществуват области на стабилност на сулфидите на цинка, кобалта, антимоно и германия. С увеличаване на редукционния потенциал на системата се наблюдават области на стабилност на интерметалните

съединения: CoSb_3 , CoSb_2 и CoSb . Потенциалът на отделяне на металния антимон е $\sim 0,15\text{V}$, на германия $\sim -0,05\text{V}$, на кобалта $\sim -0,43\text{V}$ и на цинка $-0,77\text{V}$.

2. Доказана е вероятността на образуване на интерметални съединения между Co и Sb в системата $\text{Zn-Co-Sb-Ge-S-H}_2\text{O}$ 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. От интерметалните съединения - CoSb , CoSb_2 и CoSb_3 , най-голяма е вероятността на образуване на CoSb_3 и най-малка на CoSb .

Въз основа на проведеното експериментално изследване и термодинамичен анализ на системата $\text{Zn-Co-Sb-Ge-S-H}_2\text{O}$, с която може да бъде описан процесът на електроекстракция на цинк от цинковосулфатен сяроокисел електролит, е предложен следният механизъм на обратно разтваряне на цинка в присъствие на примеси от кобалт, антимон и германий.

В цинковосулфатен електролит кобалтът присъства под формата на двувалентен йон $\text{Co}(+2\text{a})$. Водноразтворимите форми на тривалентния антимон са: $\text{HSbO}_2(\text{a})$ и $\text{SbO}(+\text{a})$, а на четиривалентния германий - $\text{HGeO}_3(-\text{a})$.

Проведеният (в т.4) на настоящата работа термодинамичен анализ на системата $\text{Zn-Co-Sb-Ge-S-H}_2\text{O}$ и построената Eh-pH диаграма показват също така, че в кисела среда, при потенциал по-електроположителен от този на цинка, съществуват области на стабилност на интерметалните съединения между цинка и кобалт (ZnCo_3), цинка и антимоно (ZnSb) и кобалта и антимоно: CoSb_3 , CoSb_2 , CoSb .

Въз основа на поляризационните изследвания е установено също така, че присъствието на антимон в електролита засилва вредното влияние на кобалта и води до появата на синергиен ефект. Чрез измерване на плътността на тока на максимума на анодния пик е доказано, че при съизмерими концентрации на кобалт и антимон в електролита, механизмът на обратното разтваряне на цинка се променя.

Изчисленията на термодинамичните характеристики: енергията на Гибс (ΔG) и равновесната константа (LogKp) на възможните реакции между йоните на кобалта, антимоно и металния цинк, които водят до получаването на интерметални съединения, както и термодинамичните характеристики на реакциите на образуване на германиев и антимонов хидрид. Изчисленият са проведени с програмен продукт HSC Chemistry, ver 7.1, модул Equilibrium Reaction.

3. Установена е вероятността на образуване на нетрайните газообразни вещества - антимонов (SbH_3) и германиев (GeH_4) хидриди, които се отделят по време на катодната поляризация на цинка и силно разрушават неговата повърхност.

От решаващо значение за качеството на катодния цинк, получен чрез електроекстракция, както и за добива по ток е чистотата на цинково сулфатния електролит по отношение на концентрацията на така наречените вредни примеси. Особено значение има присъствието в електролита на йоните на кобалта, антимоно и германия. При нарушения в технологичния режим на очистка, концентрацията на тези примеси може да надхвърли критичните им стойности. Тогава, започва процесът на интензивно обратното разтваряне на цинка, при което добивът му по ток рязко

намалява, разходът на електроенергия се увеличава, а структурата на електроотложения цинк рязко се влошава.

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.

В реални условия концентрацията на антимон в електролита се поддържа в много ниски стойности. Пречистването на разтвора от антимон се провежда още в стадия на неутралното извличане. По време на процеса на електроекстракцията, той се добавя към електролита под форма на антимонов тартарат, за по-лесно отлепване на катодния цинк от алуминиевия електрод.

За определяне на влиянието на концентрацията на антимона в електролита върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия, галваностатичното отлагане на цинк от синтетичния електролит е проведено в присъствие на 0,01 mg/L, 0,02 mg/L и 0,04 mg/L Sb.

Кривите на напрежението по време на електроекстракцията, особено при 0,02 и 0,04 mg/L Sb са силно начупени. Напрежението на клетката нараства с близо 100 mV и съответно разходът на електроенергията силно се увеличава. При концентрация на антимон в електролита 0,01 mg/L Sb разходът на енергия е 1398 kWh/tZn и се увеличава с ~ 46 % (2043 kWh/tZn) при концентрация 0,04 mg/L.

В присъствие дори на минимални количества антимон, повърхността на катодния цинк е с множество дупки и разкъсвания. Подобно на кобалта, антимонът образува с цинка микрогалванични елементи, в които цинкът играе ролята на анод. Допълнително, отделеният върху катода водород образува с антимона нетраен газообразен антимонов хидрид (SbH_3), който при отделяне силно разрушава повърхността на катодния цинк.

Изчислените стойности на коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия показват, че с увеличаване на концентрацията на антимон в електролита, масата на електроотложения цинк съществено намалява и при концентрация 0,04 mg/L Sb в електролита, тя е с около 32 % по-малка в сравнение с 0,01 mg/L Sb. Коефициентът на използване на тока намалява от 79,68 до 53,90 %.

Изследвано е влиянието на йоните на германия (Ge^{4+}) в диапазона от 0,04 до 0,08 mg/L върху електрохимичното поведение на цинка при катодната и анодна поляризация на електрода. При концентрация на германий в електролита 0,04 mg/L, скоростта на анодното разтваряне на цинка нараства близо три пъти, и по-нататък почти не се променя. Потенциалите на максимума на анодния пик при концентрация над 0,06 mg/L Ge в електролита се изместват с около 35 mV в посока към по-положителни стойности.

В случая ходът на волтамограмите след максимума на анодния пик е начупен, което означава, че процесът на освобождаване на летливия германиев хидрид (GeH_4) протича със сериозни кинетични затруднения, свързани с разрушаване на структурата на електроотложения цинк. Повърхността на цинка се увеличава, плътността на тока пада и свръхнапрежението на водорода върху цинковия електрод силно намалява.

В изследвания интервал на концентрации не се наблюдава съществена промяна в потенциала на началото на интензивно водородоотделяне. Той се измества с около 30 mV в посоката към по-положителни стойности на потенциала (-1,17 V) и при трите

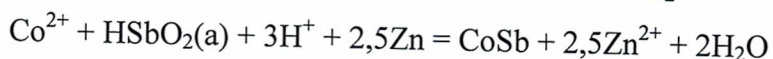
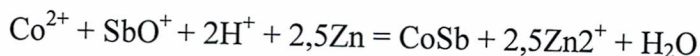
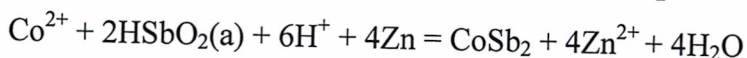
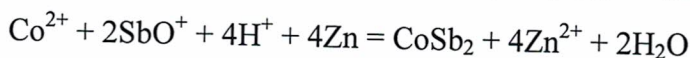
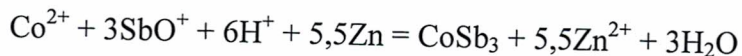
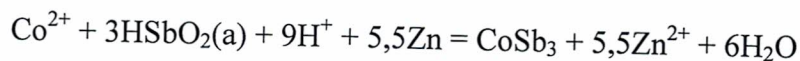
концентрации на германий в електролита. Наклонът на кривите обаче показва увеличаване скоростта на водородоотделяне.

4.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. Той се основава на образуване на интерметалните съединения: CoSb_3 , CoSb_2 и CoSb при контакт на електроотложения метален цинк с йоните на кобалта и антимона в електролита.

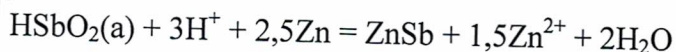
Анализът на получените резултати показва, че най-голяма е вероятността на образуване на микрогалванични елементи ZnCo_3 в който цинкът играе ролята на анод. Процесът на обратното разтваряне на цинка протича с образуване на множество дупки, в които при висока поляризация се отлага кобалт.

В кисела среда и в присъствието на разтворими форми на антимона в електролита, вероятността на образуване на интерметални съединения от вида: CoSb_3 , CoSb_2 , CoSb е много голяма.

Механизмът на обратното разтваряне на цинка ще се определя от скоростта на протичане на следните реакции:



При високата концентрация на антимон може да се очаква образуване предимно на интерметалното съединение CoSb_3 . При ниска концентрация на антимон в електролита ще се образува интерметално съединение от вида CoSb . В отсъствие на йоните на кобалта ще се образува интерметално съединение ZnSb .



5. Научни публикации

1. E. Mehmed, V. Stefanova, B. Lucheva, Effect of Germanium on Zinc Electrowinning Sulfate Solutions, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 1, 2014, 5-11.

2. V.Stefanova, E. Mehmed, P. Iliev, B. Lucheva, Effect of Cobalt and Antimony on Zinc Electrowinning Using Sulfate Solutions, Proceedings of Chetech'14/International Chemical Engineering and Chemical Technologies Conference, Ed. Ozgur Ozturk, October 23-25, 2014, Istanbul, Turkey, pp.267-278.

3. E. Mehmed, V. Stefanova, N. Kazakova, Effect of Impurities Co, Sb and Ge on Current Efficiency and Energy Consumption During Zinc Electrowinning, Proceedings of 49th International October Conference on Mining and Metallurgy, Eds. N. Strabac, I. Marcovic, L. Balanovic, October 18-21, 2017, Bor Lake, Serbia, pp. 110-113.

Забелязани цитати

1. A. Peltekov, B. Boyanov, Behavior of Antimony and Germanium at Hydrometallurgical Processing of Zinc Sulfide Concentrates, Proceedings of 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October, 2014, Bor Lake, Serbia, pp. 257-260.
2. S. Dashti, F. Rashchi, M. Emany and E. Vahidi, The Influence of Anode Composition on Energy Consumption and Efficiency in Zinc Electrowinning, Journal of The Electrochemical Society, 164 (7) E66-E172 (2017).

Анализът на получените резултати показва висока стойност от научно-изследователска и практическа гледна точка и те могат да се използват във всеки цинков завод, естествено при различни условия и показатели на процесите. Отбелязаните приноси дават достоверна картина, свързана с целта на дисертацията и показват високото ниво на кандидата. При това е налице необходимото съответствие между автореферата и самата дисертация. От особено значение е актуалността на темата предвид факта от увеличеното съдържание на вторични суровини и полупродукти, което в доста модерни заводи достига около 30%.

Направените публикации имат своята стойност свързана с изискванията, като вярвам, че в бъдеще те ще бъдат увеличени и допълнени с иновационни материали.

По представения труд имам забележки и препоръки, свързани с перспективното развитие на инж. Е. Мехмед, който е пример за умелото съчетаване на науката с производството. Тука може да се посочи влиянието на плътността на тока и продължителността на отлагане на Zn върху матриците в граници от 300 до 600 A/m² и съответно 24 до 72 часа. Комплексният характер на електроекстракцията, която оформя електролизьора като своеобразен реактор, предвид обилното отделяне на кислород на анода и частично на водород на катода. Това определя влиянието върху вредните примеси и на фактори като температура (отбелязано от автора), междуелектродно разстояние, органични добавки (туткал, арабика, клей и др.) и особено циркулация на електролита между електродите и по дължината на ваната. (За сведение от всяка вана на КЦМ се отделя по ~ 75 литра газ в минута.) Естествено взаимното влияние на

параметрите е свързано и с това между състава на разтворите и съдържанието на вредните елементи (освен посочените – и на Cu, Fe, Ca, Ni, Cl, F^{Pb} и др.). Ясно е, че посоченото безусловно определя технико-икономическия ефект на технологията и нейното успешно прилагане в заводски условия.

В заключение считам, че кандидатът Ердун Мехмед е един способен изследовател, с необходимата подготовка и ниво от теоретичен и практически аспект. Представената дисертация отговаря на изискванията за присъждане на научната степен „Доктор“ по обявената специалност, поради което препоръчвам на уважаемото жури с убеденост да присъди тази висока степен.

Рецензент: