

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р инж. Иван Енчев

ОТНОСНО: Дисертационен труд за присъждане на научна степен „доктор“ в професионално направление 4.2. Химически науки, докторска програма „Електрохимия“ на химик Гюнвер Адемова Ходжаоглу от ИФХ – БАН

Докторантът е роден на 14.04.1978 г. в гр.Русе, където завършва и основно образование. Госпожа Ходжаоглу е семейна и има две деца. Висшето си образование получава в ХТМУ – София, специалност „Цветна металургия“ и се дипломира успешно през 2003 година. Назначена е като химик в БАН – ИФХ и започва своята научно-изследователска дейност.

Работа по дисертация на тема: „Селективно извличане на цветни метали от полиметални електролити“ като редовен докторант започва от 01.01.2006 г., със срок от три години – до края на 2008 г. В края на 2008 г. Научният Съвет на ИФХ продължава докторантурата с още шест месеца. Успешно завършва образователната научна програма по време на следването си, като събира 563 точки, което е много повече от необходимия минимум от 250 точки. Издържа успешно изпита по специалността по индивидуален учебен план за подготовка, както и изпитите по останалите задължителни курсове (английски език и два курса по компютърна грамотност – Web Design и Photoshop) и участва в два курса, проведени за докторанти и млади учени („Електрохимична апаратура и методи за изследване на материали за алтернативни енергийни системи“ и „Спектрални методи за анализ“). Усвоява програмата „VISION pro“ за разчитане на абсорбционните спектри на различни разтвори в диапазона 380 nm – 1000 nm (и в частност методиката за спектрофотометрични изследвания на електролизни разтвори съдържащи CuSO_4 и FeSO_4 с двойно лъчев сканиращ UV-VIS спектрофотометър Evolution 160 на фирмата Thermo в 0.1 см кварцови кювети).

Паралелно с работата по редовната докторантура работи в колектив и по още един голям проблем на тема: „Намаляване на вредното влияние на флуора върху процесите при хидроелектрометалургията на цинка“, по договор с КЦМ – Пловдив.

Относно дисертацията още през първата година прави литературна справка по темата, включваща излезлите публикации през последните 20 години. Преобладаващата част от работите се отнасят до разделното извличане на метали от отпадни разтвори от галванотехничните производства и от твърди металургични отпадъци посредством различни химични операции, но при ниски

концентрации на металните йони. Публикациите, отнасящи се до извличането на метали от полиметални електролити по електрохимичен път са изключително малко на брой.

В процеса на изготвяне на докторантурата провежда многобройни иновативни експериментални изследвания, отнасящи се до оползотворяването на отпадни материали, получавани при хидрометалургията на цветните метали, посредством селективното извличане на мед, цинк и други метали.

НАУЧНИ ПРИНОСИ:

I. Изследване на селективно отлагане на метални йони

Изследван е фазовият състав на галваностатично отложени покрития при електроекстракция на мед в присъствие на цинкови йони с висока концентрация. Анализирани са проби, получени при различни плътности на тока. Резултатите показват, че в галваностатичен режим, чисти медни покрития се получават в интервала $1.0 - 2.0 \text{ A/dm}^2$. Над тези стойности се забелязват начални етапи на формиране на отделни смесена медно-цинкова и цинкова фаза. В интервала от приложени плътности на тока между 2.0 и 5.0 A/dm^2 преобладава смесената медно-цинкова фаза, като в зависимост от зададената големина на тока съотношението между трите метални фази (медна, медно-цинкова и цинкова) варира в различна степен. От проведения сравнителен анализ на получените рентгенограми може да се направи заключението, че при увеличаване на плътността на тока в електрохимичната система с медни и цинкови йони, до голяма степен медната фаза преминава в Zn-съдържаща смесена фаза. Цинкът, като самостоятелна метална фаза, най-вероятно се отлага, поради изчерпване на медните йони в електролита. Проведените изследвания бяха заложили с цел извличане само на медни йони. Наличието на смесена медно-цинкова фаза, обаче, може да се окаже много полезно за електроекстракция на метални йони от комплексни промишлени електролити, в състава на които почти винаги са налице повече от един метал. Получаването на смесена медно-цинкова фаза е важен резултат с потенциално приложение в практиката. И двата метала намират широко практическо приложение, а в сплавено състояние могат да се подлагат на комбинирано анодно разтваряне и електроекстракция на мед в присъствие на цинкови йони в електролита. Поради наблюдаваните съвременни тенденции, при провеждането на бъдещи изследвания, ще бъде обърнато особено значение на получаваните метални фази при електроекстракция. Направените изводи от проведените моделни

изследвания с мед и цинк намериха реално приложение при изследване на промишлени медни кекове.

II. Химично и електрохимично третиране на промишлени медни кекове

Медните кекове са полупродукти на цинковото производство, които в момента не се преработват в КЦМ и се експортират. Под формата на изцедени утайки, те съдържат редица примесни вещества от самото производство, но същевременно са носители на значителни запаси на мед, под формата на куприт, и цинк, под формата на цинков сулфат. Поради наличието на двата ценни метала, кековете бяха подложени на подробен химичен и фазов анализ. Изследвана е кинетиката на сушене на този вид отпадък с цел приготвяне на прахови проби и наблюдение на процеси на кристализация и формиране на продукти в състава на сухия кек при изветряне и нагряване. Проведена е химическа и електрохимическа екстракция на изследвания кек с помощта на разрежена сярна киселина. Получени са синьо оцветени промишлени електролити, които бяха охарактеризирани по метода на индуктивно свързаната плазма за точно определяне на концентрациите на медни и цинкови йони. В допълнение е проведен широк скрининг за определяне на оптималната концентрация на сярна киселина за извличането на купритните микрочастици и формиране на медно сулфатни електролити. При провеждане на скрининга, в пробите е наблюдавана фазова сепарация на продуктите на излугването, което представлява важен резултат за добиване на чисти медносулфатни кристали и сепарация на отделните фази на неразтворимия остатък. Това наблюдение разкрива нови възможности за утилизация на важни примеси от кека, както в практическа, така и в екологична насока. Получените лабораторни електролити от излугването на меден кек бяха подложени на електроекстракция за извличане на медта под формата на чисти медни покрития. За целта са проведени серия от галваностатични изследвания чрез прилагане на класическа схема за електролиза в галваностатичен режим при сравнително ниски плътности на тока – 0.5, 1.0 и 1.5 A/dm².

На базата на проведените изследвания се създаде цялостна лабораторна методика за третиране на отпаден меден кек чрез комбиниране на основополагащи химични и физикохимични методи като излугване, кристализация и електроекстракция.

III. Селективно извличане на цветни метали от полиметални електролити

Настоящият раздел представя систематични резултати от дисертационен труд относно определянето на електрохимичните условия за селективно

извличане на метали от моделни и промишлени електролити, съдържащи високи концентрации на медни, цинкови и железни йони. Проведено е сравнително изследване на потенциодинамичното поведение на сулфатни електролити в присъствие на различни комбинации на изследваните метални йони. В присъствие на свободна сярна киселина са определени най-подходящите условия за разделно отлагане на мед в присъствие на цинкови йони. Резултатите от потенциодинамичните изследвания са подкрепени и с помощта на галваностатични изследвания. В това отношение е изследван процесът на катодно формиране на цинкови и медни покрития от моделни електролити, съдържащи примесни йони. В допълнение е проведен и анализ на влиянието на органичната добавка ферасин при селективната електроекстракция на мед и цинк от моделни електролити. Влиянието на примесните йони и използваната добавка е оценено чрез сравняване на морфологията и фазовия състав на получените метални отлагания. Експерименталните резултати показват, че селективното отлагане на чист цинк в присъствие на медни и железни йони е силно затруднено, поради силно отрицателния стандартен потенциал на този метал. В случая на мед, селективното отлагане на практика може да се осъществи при прилагане на плътност на тока до 2.0 A/dm^2 . Над тази стойност цинковите йони започват да се съотлагат заедно с тези на медните. В зависимост от приложената плътност на тока в галваностатичните покрития са наблюдавани медна, цинкова и смесена медно-цинкова фаза. Използваната добавка ферасин оказва съществен принос единствено при повишени концентрации основно върху морфологията и преимуществената ориентация на отложената метална фаза. По отношение на селективността при отлагане на отделните метали тази добавка няма реален принос. На базата на моделните изследвания е проведена електроекстракция на мед от реален промишлен електролит, съдържащ медни и цинкови йони. Чрез излугване на купритни частици от състава на отпадъка с помощта на сярна киселина са получени електролити годни за електроекстракция на мед. С помощта на комбинирана електролизна клетка за едновременно излугване на изследвания кек в анодната част и отлагане на мед в катодната част е демонстрирана възможността за реална утилизация на медната компонента от реален промишлен отпадък.

Общо може да подчертая доброто оформяне на дисертационния труд със значителни илюстрации, посочени в достатъчен брой таблици и фигури.

Научните трудове имат необходимото ниво за изискванията у нас и в чужбина и са 14 броя.

IV.Списък на забелязаните цитати

- На трудове, включени в дисертацията

1. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, Key problems with waste product from hydrometallurgy, Metal Finishing, April (2010) pp.38-42, ISSN 0026-0576.
2. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, Chemical, phase composition and morphology of copper cake as a second material for pure copper electroextraction, Conference Proceedings METAL'2004, (2014) pp.1259-1266, ISBN 978-80-87294-54-3.

- На трудове извън дисертацията

1. R.Rashkov, G. Hodjaoglu, M., Mitov, N. Atanasov, A. Zielonka, Nanostructured CoMaB layers as cathode material for Hydrogen Evolution Reaction (HER), Book of papers of the Nanostructured Materials in Electroplating, International Workshop, 25-30 March 2006, Sandanski, Bulgaria, pp.190-193, ISBN – 10:954-07-2378-7.
2. M. Mitov, Y. Petrov, A. Popov, R. Rashkov, G. Alieva, N. Atanassov, A. Zielonka, Structure and electrocatalytic activity of multilayer CoMaB deposits, Nanoscience & Nanotechnology 5, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, (2005), pp.177-180, ISBN – 10:9545801395.

V.Заклучение, забележки и препоръки

Независимо от някои пропуски или неточности, като цяло представеният труд показва, че дисертантът е един изграден млад научен работник с афинитет към научноизследователската дейност. Принципно са използвани правилно основните параметри на електролизния процес, плътност на тока, състав и концентрация на електролита, геометрия на ваната. В случая, обаче, влияние оказват и други фактори за качествени покрития, добив на тока, чистота на отложения метал и разход на енергия като: циркулацията, температурата, добавките, продължителността на катодния цикъл, състава и конфигурацията на анода и катода, електродно-контактната система на електролизьора. Това трябва да се има предвид и бъдещата работа в тази област на химията и хидрометалургията, особено при преминаване към етапа на промишлена реализация.

Впечатление прави опита за използване на рециклирането за извличане на полезните елементи, в случая мед и цинк, което е актуална област, предвид факта, че води до икономия на енергия, човешки ресурси и намалява рискоинвестициите. Относно медния кек е вярно, че не се преработва в КЦМ, но

има принципни изследвания за извличането на медта до стандартен катоден метал, в т.ч. и от авторът на рецензията.

В заключение считам, че представеният труд отговаря на изискванията за получаване на научната степен „доктор“ за дисертанта госпожа Гюнвер Адемова Ходжаоглу, поради което препоръчвам на уважаемото жури с убеденост да присъди тази висока научна степен на кандидата в професионално направление химически науки, програма „Електрохимия“.

Рецензент:

/проф. д-р инж. Иван Енчев/