

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Івашківа Василя Романовича

"Теоретичні основи і технологічні засади електрохімічного перероблення псевдосплаву WC-Ni",

що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

1. Актуальність теми дисертації

Економія металофонду будь-якої держави здійснюється двома шляхами: застосуванням сучасних технологій металообробки та ефективним використанням вторинної сировини, особливо якщо йдеться про кольорові та рідкісні метали. З огляду на обмеженість в Україні родовищ вольфраму, з одного боку, та накопичення вольфрамвмісних відходів різного походження, – з іншого, на порядок денний висувається розробка ефективних методів рециклінгу. Складність обробки псевдосплавів вольфраму полягає у низці їх експлуатаційних характеристик, серед яких найважливішими є висока твердість і хімічна інертність.

Отже обґрунтування меж застосування електрохімічного методу перероблення псевдосплавів WC-Ni, опрацювання складу електролітів та режимів електролізу для одержання цільових продуктів високої чистоти є актуальним завданням, на вирішення якого і спрямована дисертаційна робота В.Р. Івашківа.

Актуальність дисертаційної роботи віддзеркалює і той факт, що вона виконана відповідно до наукового напрямку кафедри хімії і технології неорганічних речовин НТУ "Львівська політехніка" та за планом теми "Дослідження процесів перероблення вторинної металовмісної сировини електрохімічними методами" Міністерства освіти і науки України (ДР 0107U005038).

2. Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є достатньо обґрунтованими. Кожний пункт наукової новизни підтверджений результатами теоретичних і експериментальних досліджень. Достовірність наукових положень і результатів забезпечуються застосуванням сучасних методів досліджень, точністю вимірювання, комп'ютерною та статистичною обробкою даних, математичним моделюванням, порівнянням з практичними і теоретичними результатами вітчизняних та зарубіжних авторів. Переконаливим доказом обґрунтованості наукових положень і висновків є практична реалізація творчого доробка автора та акти випробувань і впровадження, наявні у дисертаційній роботі.

У загальних висновках викладені наукові положення і практичні досягнення, які в цілому забезпечують розв'язання науково-практичного завдання по розробці електрохімічного методу перероблення псевдосплавів WC-Ni з одержанням оксидів Вольфраму та Ніколу(II) сульфату кристалогідрату.

3. Наукова новизна результатів роботи

До нових результатів, одержаних дисертантом, слід віднести:

- показано, що в розчинах концентрованої сульфатної кислоти окиснення WC-Ni контролюється дифузією атомів або іонів Ніколу та супроводжується утворенням нестехіометричних оксидів Вольфраму(VI);
- встановлено, що в електролітах на основі диметилформаміду відбувається селективне розчинення нікелевої складової псевдосплаву з утворенням електролітичного нікелю та регенерацією Вольфраму карбїду;
- на основі верифікації математичних моделей анодного процесу встановлено раціональний склад електроліту, температурний режим та інтервал потенціалів окиснення WC-Ni;
- запропоновано параметри симетричного реверсного струму, які забезпечують підвищення продуктивності електролізу порівняно із стаціонарним режимом.

4. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Матеріали дисертації викладено у вагомих публікаціях, серед яких 5 статей у фахових виданнях України, 2 – у закордонних періодичних виданнях, що входять до наукометричних баз, 3 патенти України. Найважливіші положення дисертації доповідались і обговорювались на науково-технічних конференціях міжнародного та вітчизняного рівня. Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повністю відбивають основні положення дисертації. Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації, яка складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку посилань та додатків. Робота містить 44 рисунки та 16 таблиць.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу існуючих методів переробки псевдосплавів вольфраму, через дослідження анодної поведінки WC-Ni у розчинах варійованого складу, експериментальну перевірку впливу різних чинників на швидкість окиснення і кінцеві продукти електролізу, до практичної реалізації напрацювань у вигляді конструкцій електролізерів та принципової схеми електролізу, створення лабораторно-промислового комплексу для здійснення технології.

Перелік цитованої літератури становить 161 посилання на роботи вітчизняних та закордонних авторів, надрукованих, головним чином, за останні 25 років. Дисертацію написано українською мовою, текст викладено логічно; вона є завершеною працею і справляє позитивне враження.

5. Значення одержаних результатів для науки та практики

Дуже вдалим вважаю відокремлення в дисертаційній роботі наукових і практичних задач, що підкреслює свідомий наголос саме на практичному втіленні результатів наукових досліджень, яке і є привабливою рисою дослідження.

В результаті проведених досліджень закладено підґрунтя електрохімічної технології перероблення псевдосплаву вольфраму WC-Ni з одержанням цільових продуктів. Вагома практична значущість полягає у розробці: конструкції електролізера та укрупненої лабораторної установки, яка передбачає замкнений цикл використання електроліту та промивних вод; складу електроліту та режимів електролізу для забезпечення високої продуктивності процесу.

Пріоритет та практична новизна запропонованих розробок захищені 3 патентами України, а результати випробувань технології на підприємстві "Аргентум" підкреслюють вагомий практичний ефект.

6. Зауваження

Втім, дисертаційна робота не позбавлена деяких недоліків, а зауваження, які виникли, можна об'єднати у наступні групи.

1. Зауваження нормативного характеру:

1.1. Формулювання мети роботи (с. 1 автореферату та с. 6 дисертації) "розроблення теоретичних основ...", на мій погляд, виходить за межі кандидатської дисертації.

1.2. В переліку літературних джерел зустрічаються посилання на ресурс Вікіпедія, підручники і навчальні посібники та публікації середини минулого століття, що не придатно для наукового дослідження такого рівня.

1.3. При визначенні об'єкту дослідження слід було б обмежитись першою частиною речення до коми, оскільки три слова "електрохімічний" поспіль виглядають зайвими, а фрагменти тексту, які до них відносяться, повторюють один одного.

2. Зауваження методичного характеру:

2.1. З розділу 2 дисертаційної роботи не зрозуміло, чому для реєстрації поляризаційних залежностей на плоскому робочому електроді використовували протиелектрод у вигляді спіралі та розташовували його, як зображено на рис. 2.2 (с.39). Загально відомо, що робочий електрод зазвичай розташовують всередині спірального допоміжного електрода для забезпечення рівномірного розподілу електричного поля. Крім того, не наведено інформацію щодо співвідношення площі робочого та допоміжного електродів, яке є важливим для оптимізації процесу, тим більше, що з послідовним підвищенням габаритів електролізерів, яке здійснюється в дисертації, здобувач змінює не тільки природу катода, але і його площу.

2.2. Застосування аргентум-хлоридного електрода порівняння для реєстрації потенціалу електрода у різних за природою середовищах і за підвищених температур (с.38) не супроводжується інформацією щодо принципів його комутації з електролізером та підходів щодо елімінування дифузійного потенціалу, що має виникати при контакті цього електрода з сульфатною кислотою або розчином натрію гідроксиду.

2.3. Несподіваними виглядають дослідження анодної поведінки псевдосплаву WC-Ni у широкому колі лужних і кислотних електролітів, зокрема і на основі апротонних розчинників, з огляду на те, що у пп. 6 висновків за розділом 1 наголошується на необхідності використання сульфатної кислоти для розробки цільової технології. І зовсім випадковими здаються обрані інтервали концентрацій електролітів, що вивчають.

2.4. В роботі для визначення виходу з струмом використано мідний кулонометр, але його габарити не вказані і жодним чином не пов'язані з силою струму, який генерується в процесі розчинення. Відомо, що 100 %-вий вихід за струмом мідного кулонометру досягається при густинах струму 1–5 А/дм², тому і його розміри мають залежати від навантаження на основній ванні.

2.5. Фрагмент тексту між формулами 2.3 і 2.4 (с.46), на мій погляд, більш підходить до літературного огляду і в даному місці є недоречним.

3. Зауваження щодо аналізу результатів досліджень:

3.1. Деяко дискусійними та суперечливими виглядають положення 3-го розділу с.54–55. Обговорюється анодна поведінка у розчині лугу окремих складових і псевдосплаву в цілому, зокрема окиснення карбону до оксидів різного складу, але рівняння реакцій 3.1 і 3.2 наведені для кислого середовища, а більш імовірно утворення у лужному середовищі карбонат-іонів в дисертації взагалі не згадується. Крім того, залишається питання, чому здобувач наполягає на накопиченні на поверхні псевдосплаву при анодному окисненні нікелю, а не його гідроксиду, який і спричиняє пасивацію поверхні і зменшення швидкості розчинення? Відмінність поляризаційних залежностей карбону і нікелю на рис.3.1 при позитивніших за 0,5 В потенціалах, на мій погляд, пов'язана з різним механізмом і перенапругою виділення кисню на згаданих матеріалах.

3.2. Незрозуміло, чому здобувач вважає, що "площа електрода практично не змінюється" (с.58), якщо відбувається активне розчинення компонентів псевдосплаву в лужному аміакатному електроліті за присутності амонію хлориду? Адже саме при розчиненні всіх компонентів геометричні розміри анода мають зменшуватись, а густина струму буде зростати. Для оцінки швидкості анодної реакції в цьому випадку більш доцільним здається використання поняття миттєвої або середньої (за певний інтервал часу) густини струму.

3.3. В роботі використано некоректні термінологічні конструкції: потенціали електрода з псевдосплаву в розчинах кислот жодним чином не можна називати "рівноважними" (с.61), вони є стаціонарними або компромісними; "положення максимуму густини струму" на анодній поляризаційній залежності носить назву "потенціал пасивації" (с.63), а відповідний струм – струм пасивації. До того ж незрозуміло, яке "положення максимуму густини струму" має на увазі здобувач – відповідний потенціал або саме густину струму пасивації?

3.4. Висновки здобувача щодо механізму процесів та трансформації анодного матеріалу до та після розчинення були б набагато ґрунтовнішими, якщо б в

дисертації були наведені дані щодо кількісного складу поверхні зразків з урахуванням кисню, який зовсім не згадується, але має знаходитись на окислованій поверхні.

3.5. Складним і не досить переконливим виглядає пояснення причин, за яких вихід за струмом перевищує 100 % (с.76), знов таки за відсутності даних щодо складу поверхневих шарів і кількості кисню. Відомо, що такий феномен зазвичай пояснюють суперпозицією електрохімічного і хімічного розчинення, яке має відбуватися для досліджуваних матеріалів у розчинах сульфатної кислоти середньої концентрації за підвищених температур.

3.6. Потребує додаткового пояснення, що дисертант називає методом "вольт статичної потенціометрії" (с.63), які параметри задають, а які контролюють при реалізації такого методу? Відомо, що при гальваностатичній хронопотенціометрії задають струм, а контролюють змінення потенціалу з часом, при потенціостатичній хроноамперометрії задають потенціал, а вимірюють струм.

3.7. Здобувач наполягає, що анодне розчинення нікелю відбувається з дифузійними обмеженнями, зокрема і в електроліті, іноді згадується і дифузійний контроль для оксидів вольфраму. Чому тоді для доведення зроблених припущень не виконано досліджень при перемішуванні або потоку електроліту?

3.8. Якщо підвищення струму при розчиненні пояснюється зростанням електропровідності електроліту, то слід було б навести результати вимірювання цього параметру.

3.9. Залишається незрозумілим, чому наголос у розділі 3 зроблено на потенціостатичному режимі окиснення псевдосплаву, а в технологічній схемі застосовується гальваностатичний, причому вибір густин струму не обґрунтований результатами попередніх досліджень.

4. Зауваження щодо оформлення роботи:

4.1. Невдалим вважаю посилання у пп. 1.4 на матеріал, розміщений у наступному пп.1.5 (с.20).

4.2. У рівнянні (1.6) на с.22 відсутній баланс зарядів.

4.3. В тексті присутні не досить вдалі формулювання та вирази, наприклад, "електрохімічне вивчення" (с.36); "пасивне розчинення" (с.61); "поліповерхневий механізм" (с.77); помилки при оформленні списку посилань (с.128–129, 138 тощо).

4.4. Недоречне використання в тексті дисертації кеглю 16 і більше (с.22, 45, 46, 65–67, 72, 74, 75, 89, 106); букв замість цифр (рівняння 1.2 на с.12 "3" замість "3"); позначення масової частки літерою "р" замість "ω"; виділення курсивом українських літер *BC* замість англійських *W* (питома витрата електроенергії) (с.47); використання у формулах 3.10, 3.11 (с.67) тощо абстрактних символів *A* і *B* для позначення загалом конкретних компонентів псевдосплаву; не розшифровані символи у формулах 3.18, 3.19 (с.75) і використано застаріле позначення потенціалу; граматичні та синтаксичні помилки, неузгодженість часів і відмінків (с.7, 15, 36, 43, 54, 68, 73 тощо).

7. Оцінка дисертації

Дисертаційна робота Івашківа В.Р. "Теоретичні основи і технологічні засади електрохімічного перероблення псевдосплаву WC-Ni" є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на високий науковий та практичний рівень роботи, яка загалом справляє позитивне враження. Одержані нові науково-обґрунтовані результати, які в сукупності забезпечують розв'язання важливого науково-практичного завдання розроблення технології електрохімічного перероблення псевдосплаву WC-Ni для одержання оксидів вольфраму та ніколу(II) сульфату.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Івашківа В.Р. відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року №567 щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

Офіційний опонент,
професор кафедри загальної та неорганічної хімії
Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут"
доктор технічних наук, професор

М. В. Ведь

Підпис проф. Ведь М. В. засвідчую

Вчений секретар НТУ "ХПІ"



Ю. І. Зайцев

Відзив надійшов < ___ > _____ р.
Вчений секретар спец. ради _____