

ВИСНОВОК

**про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів
дисертації**

Цибулі Євгена Олександровича на тему:

«Одержання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів

**Самотканського родовища», що подана на здобуття ступеня доктора
філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань –
16 Хімічна та біоінженерія)**

Публічна презентація наукових результатів дисертації та її обговорення здійснювалось на засіданні кафедри технології неорганічних речовин та екології Українського державного університету науки і технологій ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» (протокол № «11» від «19» червня 2025 р.).

1. Обґрунтування теми дослідження.

Україна має 40 родовищ титанових руд різного генезису, які є найбільшими ресурсами титану в Європі, 8 розсипищ наразі промислово освоюються. У 2021р вітчизняні ГЗК реалізували 430 тис. т ільменітових концентратів, із них лише п'яту частину спожито вітчизняними переробниками. Власна переробка ільменітових концентратів у продукти з високою доданою вартістю лімітована низькою рентабельністю та високим тиском доступних технологій на довкілля.

Найбільш змінені ільменіти, представлені комплексними прибережно-морськими ільменіт-рутил-цирконієвими розсипищами Вовчанського та унікального Самотканського родовища (25–27 % Fe_2O_3 , 65–68 % TiO_2) в Україні практично не переробляються. Через низький вміст FeO такі концентрати не споживаються для виробництва пігментного TiO_2 сульфатним методом, а відновлення їх вугіллям в електродугових печах при $>1650^\circ\text{C}$ до чавуну і титанових шлаків (~85 мас.% TiO_2) не є раціональним через високі витрати енергії при незначному збільшенні вмісту TiO_2 та малому виході залізного сплаву. Одночасно

виробнича структура вітчизняного промислового комплексу при забезпеченні його ефективними технологічними рішеннями дозволяє поглибити переробку викопних концентратів та задовільнити зростаючий попит на продукцію титанового сектору. Найбільш перспективним для забезпечення внутрішнього споживання сильнозмінених ільменітів у найближчому майбутньому є розвиток їх хімічного збагачення у синтетичний рутил ($\geq 92\% \text{ TiO}_2$).

При отриманні синтетичного рутилу ферум ільменіту перетворюється не на залізний сплав, а на сполуки феруму, які мають незначну ціну та обмежений відносно масштабів утворення, як правило, регіональний попит. Ефективність таких технологічних процесів визначається вирішенням проблем: значних витрат реагентів при вилученні сполук феруму, недостатнього попиту на залізовмісні продукти, високих витрат на утилізацію відходів та регенерацію реагентів. Для зменшення витрат на реагенти та одночасного зменшення забруднення довкілля актуально дослідити використання для вилуговування феруму із ільменітів техногенних відходів, наприклад гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Зростання споживання реагентів для коагуляції завислих домішок та осадження фосфатів із стічних вод визначає актуальність розробки процесів утилізації побічних продуктів збагачення в розчини солей феруму (III). Вдосконалення процесів вилуговування уранових руд з додаванням солей феруму (III) у якості окисника урану(IV) може покращити економіку збагачення уранових концентратів та забезпечити споживання побічних сполук феруму. Стрімкий розвиток процесів одержання заліза прямого відновлення забезпечує практично необмежений попит на оксиди феруму з низьким рівнем домішок та визначає актуальність дослідження процесів утилізації побічних сполук феруму у такий продукт.

Таким чином розробка наукових основ процесів хімічного збагачення ільменітових концентратів Самотканського родовища у синтетичний рутил з використанням техногенної сировини та утилізацією побічних продуктів у різноманітні сполуки феруму є актуальним та здатне забезпечити промисловість

необхідними сучасними технологічними рішеннями по поглибленню переробки вичерпаної титанової сировини.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Проведені в дисертаційній роботі дослідження виконані на кафедрі технологій неорганічних речовин та екології навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій є частиною виконання завдань в рамках прикладних держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (2022-2024 № держреєстрації 0122U001135).

3. Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше отримані кінетичні параметри процесів вилугування відновленого Самотканського ільменітового концентрату розчинами сульфатної кислоти, швидке розчинення $>50\%$ заліза відбувається за механізмом реакції першого порядку $F1 = -\ln(1-\alpha) = K \cdot \tau$ з умовною енергією активації $E_{\text{акт}} = 40,2\text{--}42,6$ кДж/моль та порядком реакції по кислоті $0,36\text{--}0,42$.

Вперше встановлено кінетичні параметри та запропоновані механізми процесів вилугування відновленого Самотканського ільменітового концентрату розчинами ферум (III) сульфату. На початку процесу до $7\text{--}8\%$ заліза вилугується згідно автокаталітичної моделі Prout Tompkins $kt = \ln(a/(1-a))$ з уявною енергією активації $E_{\text{акт}} = 62,7$ кДж/моль та порядком реакції по Fe^{3+} $1,24$. Решта заліза вилугується згідно моделі сфери, що стискається $kt = 1 - (1-a)^{1/3}$, з уявною енергією активації $E_{\text{акт}} = 47,3$ кДж/моль та порядком реакції по Fe^{3+} $1,30$.

Вперше для процесу безавтоклавного каталітичного окиснення киснем сірчаноокислих розчинів феруму (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду визначено уявну енергію активації процесу $E_{\text{акт}} = 84,4$ кДж/моль та порядок реакції по оксиду азоту (NO) який складає $1,48$.

Вперше при каталітичному окисненні киснем слабокислих (pH 1–1,5) розчинів феруму (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду при $\geq 60^{\circ}\text{C}$ близько третини феруму (III) осаджено у вигляді кристалічного гідроксосульфату $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$.

4. Теоретичне та практичне значення результатів дисертації.

Виявлені закономірності вилуговування заліза із відновленого ільменіту сульфатною кислотою та розроблені технологічні рішення дозволили отримати синтетичний рутил з вмістом TiO_2 щонайменше 92%. Запропоновано використовувати відхід гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 у процесі кислотного вилуговування. За рахунок утилізації цієї техногенної сировини досягається зниження вартості реагентів вилуговування та зменшується тиск побічного продукту титанового сектору на довкілля.

Виявлені умови та закономірності вилуговування заліза із відновленого ільменіту розчинами ферум (III) сульфату та розроблені технологічні рішення по додатковому вилученню домішок із продукту окиснювального вилуговування дозволили отримати синтетичний рутил з вмістом $\text{TiO}_2 \geq 92\%$.

Розроблені технічні умови та запропоновано принципові технологічні схеми переробки ільменітових концентратів Самотканського родовища з використанням для вилуговування заліза розчинів ферум (III) сульфату та гідролізної сульфатної кислоти.

Розробка технологічних основ процесу каталітичного окиснення киснем слабокислих розчинів ферум (II) сульфату до ферум (III) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду дозволяють вирішити задачі регенерації розчинів окиснювального вилуговування відновленого ільменіту та утилізувати вилугуваний побічний ферум у кристалічні осади добре фільтрованого ферум (III) гідроксосульфату. Термічне розкладання отриманих осадів дозволило отримати феруму (III) оксид з низьким вмістом домішок, який може бути використаний у якості пігменту або сировини для отримання заліза прямого відновлення.

Розробка технологічних основ процесу каталітичного окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду дозволяє вирішити задачу утилізації залізного купоросу, побічного продукту кислотного вилуговування відновленого ільменіту або відходу виробництва пігментного TiO_2 . Розроблені рішення дозволяють отримати 40% розчини $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, які можуть бути використані у якості коагулянту завислих домішок або реагенту для осадження фосфатів при очищенні стічних вод.

Розроблені технологічні основи процесів каталітичного окиснення киснем феруму (II) в розчинах відходу гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Показано збільшення вилучення урану з 77 до 88 % при заміщенні до 40 % сульфатної кислоти у пульпах агітаційного вилуговування уранових руд Мічурінського родовища окисненою гідролісною кислотою.

5. Використання результатів досліджень.

Розробка технологічних основ процесу каталітичного окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду дозволяє вирішити задачу утилізації залізного купоросу, побічного продукту кислотного вилуговування відновленого ільменіту або відходу виробництва пігментного TiO_2 . Розроблені рішення дозволяють отримати 40% розчини $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, які можуть бути використані у якості коагулянту завислих домішок або реагента для осадження фосфатів при очищенні стічних вод. Запропоновану технологію успішно виконано на дослідно-промисловій установці в умовах виробництва ТОВ “Смартсинтез”, що підтверджується актом дослідно-промислового впровадження.

6. Особистий внесок здобувача.

Полягає в аналізі та систематизації літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Розробці та конструюванні лабораторних установок, плануванні та проведенні експериментів з відновлення ільменіту, дослідження кислотного та окиснювального вилуговування відновленого ільменіту,

каталітичного окиснення киснем розчинів ферум (II) у присутності нітроген(II) оксиду. Обробці й аналізі отриманих даних та виявлення залежностей, що описують досліджувані явища, виконанні розрахунків, формування висновків, підготовці статей та тез. Обговорення результатів досліджень, а також формулювання наукових положень і висновків проводилось спільно з науковим керівником, доц. О.В. Кожура. Співавтори спільних публікацій сприяли проведенню експериментальних досліджень та участі в обговоренні результатів.

Дисертаційна робота Цибулі Євгена Олександровича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело. (Програма перевірки: turnitin, оригінальність 96 %, відсоток подібності – 4%)

7. Перелік публікацій за темою дисертації із зазначенням особистого внеску.

Наукові результати дисертації викладено у 12 наукових працях, у тому числі 3 у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз, 1 стаття у фаховому виданні України, 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Список публікацій, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

– статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних:

1. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Leaching of reduced ilmenite concentrate from the Samotkan deposit using sulfuric acid solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 150-157. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-159-2-150-157>

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури, визначено основні кінетичні закономірності процесу вилугування заліза із відновленого Самотканського ільменіту розчинами сульфатної кислоти.

2. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Agitation leaching of uranium from the Michurinske deposit. *Journal of Chemistry and Technologies*, 33(1), 228-238. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i1.325237>

Здобувачем проведено аналіз наукової літератури, узагальнено отримані результати досліджень, оброблено та підготовлено результати роботи до друку.

3. Kozhura, O., Tsybulia, Y., Derimova, A., & Yaroshenko, V. (2025). Identifying the conditions for production of synthetic rutile by leaching of reduced Samotkan ilmenite with ferric sulfate solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 134(2), 14-23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2025.328308>

Здобувачем проведено експериментальні дослідження по вилугуванню заліза з відновленого ільменіту розчинами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, визначено кінетичні параметри процесу, оброблено та підготовлено результати роботи до друку.

– статті у фахових виданнях України:

4. Кожура, О. В., & Цибуля, Є. О. (2025). Використання нітроген(II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум(II) сульфату. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 36(2), 247-255. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/34>

Здобувачем проведено аналіз наукових публікацій по темі, проведені експериментальні дослідження, визначено основні кінетичні закономірності процесу каталітичного окиснення розчинів ферум (II) сульфату киснем, підготовлено результати роботи до друку.

– тези доповідей:

5. Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В., Коваленко І. Л. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із

ільменіту XXI Міжнародна науково-практична конференція 25–26 травня 2023 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.178-181.

Здобувачем виконано експерименти з вилуговування відновленого ільменіту розчинами ферум (III) сульфату, проаналізовано результати та підготовлені тези.

6. Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Лахман М. С., Кожура О. В. Утилізація гідролісної кислоти пігментного виробництва в процесі отримання штучного рутилу Технологія-2023: Міжнародна науково-практична конференція 26 травня 2023 р., м. Київ- С.209-210.

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури та експерименти з використання гідролісної кислоти в процесі вилуговування відновленого ільменіту.

7. Цибуля Є., Кожура О. Використання гідролісної сірчаної кислоти при вилуговуванні уранових руд Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (26-29 вересня 2023 р., м. Київ).- Київ.- 2023.- С.230.

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури, проаналізовані результати, підготовлені висновки та тези.

8. Цибуля Є. О., Кожура Р. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В. Кінетична модель кислотного вилуговування відновленого Самотканського ільменіту XI Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 06-07 грудня 2023). – Д., 2023. – С. 109-110.

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури, визначено основні кінетичні закономірності процесу кислотного вилуговування відновленого Самотканського ільменіту.

9. Цибуля Є., Кожура Р. Математична модель кінетики вилуговування відновленого ільменітового концентрату сірчаною кислотою II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.215-216.

Здобувачем розроблені вихідні умови для моделювання, проаналізовані результати, зроблені висновки та підготовлені тези.

10. Ярошенко В., Кожура Д., Цибуля Є. Утилізація залізовмісних відходів титанової галузі II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.239-240.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження та узагальнено їх результати.

11. Кожура О. В., Цибуля Є. О., Письменний Б. В. Використання залізовмісних відходів титанової галузі для покращення показників вилуговування уранових руд II Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (16–18 квітня 2025 р., м. Харків). – Київ, 2025.

Здобувачем проаналізовані результати досліджень та зроблені висновки.

12. Цибуля Є. О., Кожура Д. О., Ярошенко В. С. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із ільменіту XXIII Міжнародна науково-практична конференція 29–30 травня 2025 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.283-285.

Здобувачем виконаний аналіз наукової літератури, проведені експериментальні дослідження, проаналізовані результати, підготовлені тези та текст доповіді.

ВИСНОВОК

Вважати, що дисертаційна робота Цибулі Є.О. «Одержання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія) відповідає вимогам п.п. 5-8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про

присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44.

Головуючий на засіданні
завідувач кафедри технології
неорганічних речовин та екології
д. т. н., проф.



Ігор КОВАЛЕНКО

Засвідчено
Учнівська рада



Юрій Рудик