

РЕЦЕНЗІЯ

Хлопицького Олексія Олександровича
на дисертаційну роботу Цибулі Євгена Олександровича
«Одержання синтетичного рутилу з ільменітових
концентратів Самотканського родовища»,
представлену на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю – 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Використання титану у різних галузях промисловості зростає з кожным днем, отже суспільство потребує все більше титану для задоволення своїх потреб. Україна багата на родовища титану та є одним із перспективних гравців на міжнародному рівні, але технологія одержання синтетичного рутилу потребує значних змін. Ці зміни в першу чергу призведуть до підвищення ефективності виробництва, вилучення цільового продукту та зменшення антропогенного навантаження на довкілля.

Дисертаційна робота Цибулі Є.О., яка спрямована на встановлення закономірностей фізико-хімічних процесів хімічного збагачення ільменітових концентратів Самотканського родовища до синтетичного рутилу при використанні природної та техногенної сировини з регенерацією реагентів та пошуку шляхів утилізації вилучених при вилуговуванні залізовмісних сполук, є актуальною і має важливе науково-прикладне значення.

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

Дисертаційна робота виконувалась в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи, що була профінансована МОН України та виконувались в ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій: «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (№ ДР 0122U001135) у якій здобувач був виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості і достовірності отриманих результатів і зроблених висновків.

Ступінь обґрунтованості та достовірності отримання результатів не викликає сумнівів, оскільки забезпечується використанням сучасних теоретичних та експериментальних фізико-хімічних методів досліджень з використанням необхідного устаткування та методології відповідно до діючих нормативних документів. Дослідження здійснювали з використанням обладнання кафедри технології неорганічних речовин та екології ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій, а також приладів та устаткування ТОВ «Смартсинтез».

Достовірність отриманих результатів, наукових положень та розроблених рекомендацій також засвідчується результатами промислових випробувань на ТОВ «Смартсинтез», м. Кам'янське.

Наукова новизна отриманих результатів.

Наукова новизна результатів роботи полягає в тому, що одержані результати дозволили комплексно вирішити важливу науково-практичну задачу одержання синтетичного рутилу з вилученням та переробкою сполук феруму у продукти, що мають споживчий попит, при цьому вперше:

- отримані кінетичні параметри процесів вилуговування відновленого Самотканського ільменітового концентрату розчинами сульфатної кислоти, швидке розчинення $>50\%$ заліза відбувається за механізмом реакції першого порядку з умовною енергією активації $E_{\text{акт}} = 40,2\text{--}42,6$ кДж/моль та порядком реакції по кислоті $0,36\text{--}0,42$;

- встановлено кінетичні параметри та запропоновані механізми процесів вилуговування відновленого Самотканського ільменітового концентрату розчинами ферум (III) сульфату. На початку процесу до $7\text{--}8\%$ заліза вилуговується 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 вилуговується 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+} $1,30$;

- для процесу безавтокаталітичного 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 $1,48$;

- при каталітичному окисненні киснем слабкокислих (рН $1\text{--}1,5$) розчинів феруму (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду при ≥ 60 близько третини феруму (III) осаджено у вигляді кристалічного гідроксосульфату $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$.

Публікації.

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.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновано використовувати відхід гідролісної 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.

Розроблено технологічні схеми одержання синтетичного рутилу при використанні для вилуговування заліза із відновленого ільменіту розчинів гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 та розчинів ферум (III) сульфату.

Розроблені технологічні основи процесів каталітичного окиснення киснем феруму (II) в розчинах відходу гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 .

Комплекс одержаних даних вирішує важливу науково-технічну задачу поглиблення переробки сильно змінених ільменітових концентратів у продукт з більшою доданою вартістю, який має високий внутрішній попит та високий експортний потенціал.

Структура і обсяг дисертації.

Дисертаційна робота Цибулі Є.О. написана українською мовою. Результати теоретичних і експериментальних досліджень викладені доступно, в необхідній логічній послідовності, з використанням наукового стилю та загальноприйнятої термінології в галузі хімічної технології та інженерії. Складається з анотації двома мовами (українською та англійською), вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку літератури, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 149 сторінок, містить 42 рисунки, 20 таблиці, список використаних літературних джерел з 130 найменуваннями, 2 додатки.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей фізико-хімічних процесів хімічного збагачення ільменітових концентратів Самотканського родовища до синтетичного рутилу при використанні природної та техногенної сировини з регенерацією реагентів та пошуку шляхів утилізації вилучених при вилуговуванні залізовмісних сполук.

Об'єкт дослідження – технологічні процеси хімічного збагачення Самотканських ільменітових концентратів, утилізації залізовмісних продуктів, регенерації реагентів.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси та технологічні параметри відновлення феруму ільменітових концентратів до металу, кислотного та окиснювального вилуговування заліза та інших домішок з відновленого ільменіту з отриманням синтетичного рутилу з високим вмістом TiO_2 ; закономірності утилізації продуктів вилуговування у розчини ферум (III) сульфату; закономірності регенерації розчинів окиснювального вилуговування та гідролітичного осадження сполук феруму (III), закономірності вилучення урану з використанням добавок сірчаноокислих розчинів ферум (III) сульфату.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

У першому розділі проведено аналіз науково-технічної літератури, що стосується складу та процесів переробки ільменітових концентратів,

способів одержання синтетичного рутилу, регенерації реагентів процесів вилуговування і утилізації побіч них сполук феруму. Описано процеси отримання синтетичного рутилу такі як: Becher, Benelite, Murso, Austpac, Altair, Dunn, Kataoka, Summit. Вказано умови за яких отримують синтетичний рутил, їх переваги і недоліки. За даними аналізу науково-технічної літератури встановлено, що поглиблення перероблення ільменітових концентратів з отриманням синтетичного рутилу є актуальною задачею розвитку титанового сектору економіки. Проведено аналіз впливу сполук феруму (III) на вилучення урану при кислотному вилуговуванні уранових руд. На основі виконаного аналізу даних науково-технічної та патентної літератури обґрунтовано визначені задачі та напрямки досліджень.

У другому розділі описано матеріали, реагенти та речовини, які використані в дослідженнях. Вказано методи проведення аналізу вихідної сировини, отриманих розчинів та твердих матеріалів. Описано установки та методики проведення експериментів з одержання синтетичного рутилу, відновлення ільменітового концентрату, вилуговування заліза та сполук феруму з відновленого ільменіту, окиснення розчинів феруму (II) до феруму (III), вилуговування уранових руд з використанням добавок розчинів сульфатної кислоти, що містять феруму (III) сульфат. Визначення фазового складу сировини та продуктів її переробки.

У третьому розділі показано результати проведених досліджень отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища. Проведено експерименти з карботермічного відновлення ільменітового концентрату Самотканського родовища в діапазоні температур від 1050 до 1200 протягом 4 годин та отримані відповідні результати.

У четвертому розділі досліджено процес агітаційного вилуговування уранової руди Мічурінського родовища при атмосферному тиску та температурі 75°C з додаванням ферум (III) сульфату як окисника урану в складі окисненої гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 .

У п'ятому розділі описано основні стадії та технологічні схеми отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища з використанням у якості вилуговувача або гідролізної сульфатної кислоти, або розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Розраховано матеріальний баланс переробки 1000 кг ільменітового концентрату Самотканського родовища в синтетичний рутил окиснювальним вилуговуванням.

Висновки до розділів та за загальними результатами дисертаційної роботи сформульовані чітко та повністю відповідають поставленим завданням дослідження.

Список літератури є достатньо повним та включає широкий огляд значного об'єму вітчизняних та закордонних науково-технічних праць.

Додатки до роботи містять результати досліджень, що увійшли до основної частини.

Академічна доброчесність.

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі та наукових статтях, що висвітлюють результати дослідження, не виявлено. Наукові висновки, які автор виніс на захист, отримані самостійно та відображені в опублікованих працях. У публікаціях, що були опубліковані у співавторстві, використано ідеї, положення та розрахунки, що є результатом особистих досліджень автора.

За дисертаційною роботою можна зробити наступні зауваження:

1. У розділі 1 на сторінці 40, було б доречним вказати рік при якому вказані річні проектні потужності вітчизняних комбінатів.
2. На сторінці 49 у підпункті 1.5, доречно б було представити інформацію стосовно динаміки переробки (збагачення або вилуговування) уранових концентратів, щоб розуміти чи достатня або обмежена кількість вашого побічного продукту, що містить залізо для потреб даного виробництва.
3. У розділі 3, сторінка 66 не зрозуміло з яких причин ви зупинилися у дослідженнях, а саме пікова ваша температура відновлення вуглецем 1200 °C, при цьому зміна металізації всього лиш 90,2%.
4. У розділі 3, сторінка 78 не зрозуміло з яких причин автор зупинився на співвідношенні T:P=1:20 при вилученні заліза від часу.
5. У розділі 3, сторінка 82 не зрозуміло з яких причин автор обрав саме такий інтервал температури вилуговування, а саме крок інтервалу температури різниться.
6. У розділі 3, сторінка 83 не зрозуміло з яких причин автор зупинився на температурі вилуговування 80 °C. Можливо збільшення температури дало б більший вміст цільового компоненту.
7. У розділі 4, сторінки 101 та 104, не зрозуміло з яких причин так різниться вміст K⁺, а саме 50,8мг/л та відповідно 597,1 мг/л. Як це впливає на сам процес і звідки така кількість K⁺.
8. У розділі 5, бажано було б навести таблицю з порівняльними характеристиками властивостей вашого продукту та існуючих аналогів, а також навести розрахунок економічної ефективності виробництва або орієнтовну собівартість розроблених матеріалів.

Зроблені зауваження та висловлені побажання не знижують наукової та практичної цінності проведених досліджень і мають рекомендаційний характер.

Висновок:

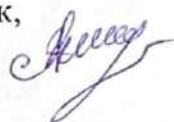
Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Цибулі Є.О. на тему «Одержання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим

науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6 – 9 «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 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Цибуля Є.О. заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Рецензент:

доцент кафедри Технології
неорганічних речовин та екології
(ТНР та Е), кандидат технічних наук,
доцент



Олексій ХЛОПИЦЬКИЙ

Підпис кандидата технічних наук,
доцента Хлопицького О.О. засвідчую:
т.в.о. ученого секретаря Українського
державного університету науки і
технологій

18.08.2022



Юлія МАКСИМЕНКОВА