

РЕЦЕНЗІЯ

Фролової Лілії Анатоліївни
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.

Україна володіє найбільшими в Європі запасами титанових руд, проте власна переробка ільменітових концентратів обмежена низькою рентабельністю та екологічними ризиками традиційних технологій. Особливо це стосується сильнозмінених ільменітів Самотканського та Вовчанського родовищ, які через низький вміст ферум (II) оксиду практично не використовуються у виробництві пігментного TiO_2 і малоефективні при відновленні у руднотермічних печах. Найбільш перспективним напрямом є їх хімічне збагачення у синтетичний рутил ($\geq 92\ \% \text{ TiO}_2$). Ключовою проблемою залишається утилізація сполук феруму, які утворюються під час вилуговування, вони мають низьку комерційну вартість і обмежений попит. Таким чином, створення науково обґрунтованих технологій переробки ільменітів Самотканського родовища у синтетичний рутил із залученням техногенної сировини та раціональною утилізацією побічних продуктів є актуальним завданням для підвищення ефективності титанового комплексу України.

Дисертаційна робота Цибулі Є.О., що 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, 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 виконувалась в ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського

державного університету науки і технологій «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (№ ДР 01220001135), у якій здобувач був виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Цибулі Є.О., є достатньо високим і базується на аналізі літературних джерел за даною проблематикою, цілеспрямованій постановці мети і завдання дослідження, використанні сучасних методів дослідження, співставленні і аналізі отриманих результатів, формулюванні висновків.

Наукові положення та висновки, які викладені в дисертаційній роботі, переконливі і повністю відбивають основний зміст і результати отриманих експериментальних даних.

Достовірність одержаних результатів.

Достовірність результатів дослідження викладених у роботі забезпечується коректністю поставлених завдань, використанням сучасних методів дослідження. Обробку експериментальних даних здійснено за допомогою математично-статистичних методів з використанням сучасних програмних модулів.

Наукова новизна отриманих результатів.

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

- визначені кінетичні параметри процесів вилуговування відновленого Самотканського ільменітового концентрату розчинами сульфатної кислоти. Причому швидке розчинення $>50\%$ заліза відбувається за механізмом реакції першого порядку ($E_{\text{акт}} = 40,2\text{--}42,6$ кДж/моль та порядок реакції по кислоті $0,36\text{--}0,42$);

- встановлені 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;

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

– встановлено, що при каталітичному окисненні слабокислих (рН 1–1,5) розчинів ферум (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду за температури $\geq 60^\circ\text{C}$ 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 статті у наукових фахових виданнях України, що включені до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 стаття у фаховому виданні України, 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Практичне значення отриманих результатів.

Запропоновано використовувати відхід гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 у процесі кислотного вилуговування.

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 $\text{TiO}_2 \geq 92\%$.

Розроблено технологічні основи процесу каталітичного окиснення киснем слабокислих розчинів ферум(II) сульфату до ферум(III) сульфату у присутності нітроген(II) оксиду, які дозволяють вирішити задачі регенерації розчинів окиснювального вилуговування відновленого ільменіту та утилізувати побічні сполуки феруму з подальшим отриманням ферум(III) оксиду з низьким вмістом домішок.

Запропоновано 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.

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

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 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 таблиць, список використаних літературних джерел з 130 найменуваннями, 2 додатки. Результати теоретичних і експериментальних досліджень викладені доступно, в необхідній логічній послідовності, з використанням наукового стилю та загальноприйнятої термінології в галузі хімічної технології та інженерії.

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 виконано аналітичний огляд науково-технічної літератури, в області переробки ільменітових концентратів, способів одержання синтетичного рутилу, регенерації реагентів процесів вилуговування і утилізації побічних сполук феруму. Ретельно описано існуючі процеси отримання синтетичного рутилу (Becher, Benelite, Murso, Austpac, Altair, Dunn, Kataoka, Summit). Вказано умови за яких

отримують синтетичний рутил, їх переваги і недоліки. За даними аналітичного огляду науково-технічної літератури встановлено, що удосконалення технологій переробки ільменітових концентратів з отриманням синтетичного рутилу є актуальною задачею розвитку хімічної промисловості. 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.^{[1][2][3][4][5][6][7][8][9][10][11][12][13][14][15][16][17][18][19][20][21][22][23][24][25][26][27][28][29][30][31][32][33][34][35][36][37][38][39][40][41][42][43][44][45][46][47][48][49][50][51][52][53][54][55][56][57][58][59][60][61][62][63][64][65][66][67][68][69][70][71][72][73][74][75][76][77][78][79][80][81][82][83][84][85][86][87][88][89][90][91][92][93][94][95][96][97][98][99][100]}

У другому розділі детально описано матеріали, вихідні реагенти та речовини, які були використані в дослідженнях. Описано методи проведення аналізу вихідної сировини, отриманих продуктів. Наведені 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 ферум(III) сульфат, визначення фазового складу сировини та продуктів її переробки.

У третьому розділі наведені результати проведених досліджень отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища. Описані результати експериментів з карботермічного відновлення ільменітового концентрату Самотканського родовища в діапазоні температур від 1050 до 1200 °С протягом 4 годин. Встановлено, що оптимальною температурою карботермічного відновлення є 1200 °С, за цих умов в присутності надлишку вуглецю ступінь відновлення оксидів феруму ільменітового концентрату до заліза становила 90 %.

Досліджено також процес вилуговування тонковкрапленого в структуру зерна початкового ільменіту заліза 6–22 % розчинами сульфатної кислоти за температури 20–75 °С. Показано, що вилуговування металічного заліза розчинами сульфатної кислоти спочатку відбувається швидко за механізмом реакції першого порядку з уявною енергією активації $E_{\text{акт}}=40,2\text{--}42,6$ кДж/моль, а після вилучення ~57% феруму, механізм процесу змінюється та вилуговування уповільнюється. Проведено лабораторне моделювання двостадійного протитечійного процесу одержання синтетичного рутилу при вилуговуванні відновленого ільменіту гідролізною

сульфатною кислотою відходом виробництва пігментного TiO_2 і визначено оптимальні параметри процесу.

Визначено умови регенерації розчинів окиснювального вилуговування каталітичним окисненням слабокислих розчинів ферум(II) сульфату киснем у присутності NO і визначено оптимальні параметри процесу. Проведено серію експериментів щодо окиснення підкислених суспензій залізного купоросу і отримано 40% розчини ферум(III) сульфату, які сертифіковані для використання у якості коагулянтів у процесах водопідготовки та очищення стічних вод.

У четвертому розділі детально проаналізовано результати досліджень агітаційного вилуговування уранової руди Мічурінського родовища при атмосферному тиску та температурі $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ з додаванням ферум(III) сульфату як окисника урану в складі окисненої гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Показано, що ферум (II) з розчинів гідролізної кислоти в газорідинному реакторі з механічним перемішуванням середовища у присутності NO можна кількісно окиснити повітрям до феруму(III) при атмосферному тиску за 1–3 год. Визначено, що заміщення до 40 % сульфатної кислоти в розчинах кислотного вилуговування урану на окиснену гідролізну кислоту дозволяє підвищити вилучення урану з 76 % до 88 %.

У п'ятому розділі представлена розроблена технологічна схема отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища (вилуговувач гідролізна сульфатна кислота або розчин $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Розраховано матеріальний баланс переробки 1000 кг ільменітового концентрату Самотканського родовища в синтетичний рутил окиснювальним вилуговуванням. Отримані результати досліджень показують, що можливо отримати синтетичний рутил з вмістом TiO_2 не менше 92 % та утилізувати техногенні залишки виробництва пігментного TiO_2 (гідролізну сульфатну кислоту та залізний купорос), вирішити задачу використання побічних продуктів феруму.

Висновки 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 акти впровадження та відпрацювання отриманих в дисертаційній роботі результатів.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. №40.

Академічна доброчесність.

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено. Усі результати, які винесено автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані тільки ті ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

За дисертаційною роботою можна зробити наступні зауваження:

1. Для кінетичних кривих вилучення заліза обрана модель Prout Tompkins (стор. 78), але не наведено весь перелік можливих моделей необхідний для вибору оптимального рівняння за певними критеріями.
2. При визначенні порядку реакції необхідно було б провести порівняльний аналіз для першого, другого порядків і обґрунтувати вибір (стор. 81).
3. Враховуючи тему дисертації, необхідно було б більш детально розглянути отриманий синтетичний рутит (склад, морфологія, функціональні властивості), провести порівняльну характеристику з існуючими зразками титан(IV) оксиду та навести розрахунок економічної ефективності виробництва і собівартість отриманого продукту.
4. Матеріальний баланс процесу переробки ільменітового концентрату Самотканського родовища на синтетичний рутит доцільно було б навести в додатках.
5. По тексту дисертації зустрічаються недоліки в оформленні та друкарські помилки.

Висловлені зауваження та побажання не впливають на загальну позитивну оцінку роботи Цибулі Євгена Олександровича.

Висновок

Дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Цибулі Євгена Олександровича за темою «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, а здобувач Цибуля Євген Олександрович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Рецензент:

професор кафедри технології
неорганічних речовин та екології,
доктор технічних наук, професор



Лілія ФРОЛОВА

Підпис доктора технічних наук,
професора Фролової Л.А. засвідчую:
т.в.о. ученого секретаря
Українського державного
університету науки і технологій



Юлія МАКСИМЕНКОВА

18.08.2025