

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Цибулі Євгена Олександровича

«ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ З ІЛЬМЕНІТОВИХ

КОНЦЕНТРАТИВ САМОТКАНСЬКОГО РОДОВИЩА»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії

в галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія

за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертації

Україна належить до тих країн, що мають досить значні запаси титанвмісної мінеральної сировини, які повністю задовольняють потреби промисловості. Титанові руди зосереджені в 27 родовищах різного походження та різного типу. Основним мінералом на теренах нашої країни є ільменіт, який видобувають відкритим методом з розсипних родовищ, які здебільшого знаходяться в Волинському, Правобережному і Центральному районах України.

Дисертаційна робота Цибулі Є.О. 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 ферумвмісних сполук.

Серед особливостей ільменітового концентрату Самотканського родовища можна виділити високий вміст TiO_2 65-68 % та низький вміст Феруму (у перерахунку на Fe_2O_3 26-28 %). Через незначне збагачення сировини, високий залишковий вміст домішок, низький вихід залізного сплаву та високі витрати електроенергії руднотермічне виплавляння з них в електродугових печах не є раціональним. Багаті на TiO_2 ільменітові концентрати Самотканського родовища більш раціонально піддавати хімічному збагаченню з отриманням синтетичного рутилу ($\text{TiO}_2 \geq 92\%$), при цьому мають бути вирішені проблеми регенерації реагентів та утилізації значної кількості побічних сполук Феруму. Значного

здешевлення процесів хімічного збагачення ільменітів можна досягти при використанні техногенної сировини, у якості якої можуть бути використані багатотоннажні відходи гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Також слід відмітити, що зростання споживання сполук Феруму (III) для обробки стічної води в процесі водовідведення визначає актуальність розробки енергоефективних процесів окиснення побічних сполук Феруму (II).

Ось тому 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 актуальною та здатна забезпечити промисловість необхідними сучасними технологічними рішеннями щодо проблеми всебічної переробки викопної титанової сировини у цільові продукти.

Наукові дослідження за тематикою дисертаційної роботи виконано у межах держбюджетної теми науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (2022-2024 № держреєстрації 0122U001135).

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, є обґрунтованими і переконливими. Вони базуються на аналізі низки сучасних літературних джерел за тематикою дослідження, використанні фізико-хімічних методів і переконливій інтерпретації отриманих результатів. Наведені в роботі положення та висновки відповідають отриманим результатам досліджень.

Достовірність одержаних результатів дослідження також обумовлена коректністю постановки мети та основних завдань дослідження, використанні класичних підходів щодо інтерпретації експериментальних даних, їх обробки, що підтверджено відповідними розрахунками та графічними залежностями.

Практичне значення одержаних результатів полягає у :

- виявленні закономірностей вилуговування заліза із відновленого ільменіту сульфатною кислотою та розробці технологічного рішення щодо можливості одержання синтетичного рутилу з вмістом TiO_2 щонайменше 92%;

- практичної можливості використання гідролісної сульфатної кислоти для виробництва пігментного TiO_2 у процесі кислотного вилуговування;

- виявленні умов та закономірностей вилуговування заліза із відновленого ільменіту розчинами ферум (III) сульфату та розроблені технологічного рішення щодо додаткового вилучення домішок із продукту окиснювального вилуговування з метою одержання синтетичного рутилу з вмістом $\text{TiO}_2 \geq 92\%$;

- розробці технологічних основ процесу каталітичного окиснення киснем слабких розчинів ферум (II) сульфату до ферум (III) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду, що дозволяє вирішити задачі регенерації розчинів, утилізації побічних продуктів з подальшим одержанням ферум (III) оксид з низьким вмістом домішок;

- розробці технологічних схем одержання синтетичного рутилу при використанні для вилуговування заліза із відновленого ільменіту розчинів гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 та розчинів ферум (III) сульфату;

- розробці технологічних основ процесів каталітичного окиснення киснем Феруму (II) в розчинах відходами гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 , що дозволяють збільшити вилучення урану з 77 до 88 % при заміщенні до 40 % сульфатної кислоти у пульпах агітаційного вилуговування уранових руд Мічурінського родовища окисненою гідролісною кислотою.

Враховуючи вище зазначене, завдання, які необхідні для досягнення мети дисертаційної роботи, дисертантом виконано повністю.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях та академічна доброчесність

Основні результати дисертаційної роботи викладено у 12 наукових працях, серед яких 3 у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних

наукометричних баз, 1 стаття у фаховому виданні України, 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Дисертант зробив вагомий особистий внесок у кожную публікацію, що також зазначено у дисертаційній роботі. Опубліковані матеріали відображають зміст дисертаційної роботи та відповідають вимогам пункту 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 КМУ від 12.01.2022 р. №44.

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі та наукових публікаціях не виявлено, а на результати наукових робіт інших авторів у публікаціях та тексті дисертації є необхідні посилання.

Структура дисертаційної роботи, оцінка її змісту і завершеності

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 таблиці, список використаних літературних джерел з 130 найменуваннями, 2 додатки. Дисертація викладена українською мовою з дотриманням наукового стилю і є завершеним науковим дослідженням.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання, 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 сучасних джерел літератури, що стосується складу та процесів переробки ільменітових концентратів, способів одержання синтетичного рутилу, регенерації реагентів процесів вилуговування і утилізації побічних сполук Феруму; проведено аналіз впливу сполук Феруму (III) на вилучення урану при кислотному вилуговуванні уранових руд та інше.

У **другому розділі** описано матеріали, реагенти та речовини, які використано в дослідженнях. Вказано методи проведення аналізу отриманих розчинів та твердих речовин та матеріалів. Описано експериментальні установки відновлення

ільменітового концентрату, вилуговування заліза та сполук Феруму з відновленого ільменіту, окиснення розчинів Ферум (II) до Ферум (III). Описано методики проведення експериментів з отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища, окиснення розчинів Ферум (II) до Ферум (III), вилуговування урану з уранових руд з використанням добавок розчинів сульфатної кислоти, що містять ферум (III) сульфат.

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 °C протягом 4 годин. Показано, що оптимальною температурою карботермічного відновлення є 1200 °C, за цих умов в присутності надлишку вуглецю ступінь відновлення ферум оксидів ільменітового концентрату до металу досягла 90 %.

Досліджено процес вилуговування тонковкрапленого в структуру зерен початкового ільменіту заліза 6-22 % розчинами сульфатної кислоти при температурах 20-75 °C. Показано, що вилуговування металічного заліза розчинами сульфатної кислоти спочатку відбувається швидко за механізмом реакції першого порядку з уявною енергією активації 40,2-42,6 кДж/моль, а після вилучення ~57 % заліза механізм процесу змінюється та вилуговування уповільнюється. Проведено лабораторне моделювання двостадійного протитечійного процесу одержання синтетичного рутилу вилуговуванням відновленого ільменіту, відходом виробництва пігментного TiO_2 , гідролізною сульфатною кислотою та визначено оптимальні параметри процесу.

Досліджено умови регенерації розчинів окиснювального вилуговування каталітичним окисненням ферум (II) сульфату киснем у присутності NO та визначено оптимальні параметри процесу окиснення.

Проведено експеримент 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 досліджено процес агітаційного вилуговування уранової руди Мічурінського родовища при 75 °С та атмосферного тиску з додаванням ферум (III) сульфату як окисника в складі окисненої гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Показано, що ферум (II) сульфат у розчинах гідролізної сульфатної кислоти з виробництва пігментного TiO_2 кількісно окиснюється киснем до ферум (III) сульфату в газорідинному реакторі з механічним перемішуванням середовища при використанні каталізаторів на основі сполук зв'язаного азоту за прийнятний для технологічного процесу час (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 %. Показано, що використання добавок окисненої гідролізної кислоти в агітаційному вилуговуванні забезпечує високий рівень вилучення урану в агітаційному режимі з упорних руд, а розчини ферум (III) сульфату є перспективною добавкою для покращення економіки отримання уранових концентратів як в автоклавному, так і в агітаційному режимі.

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.

Проведені дослідження дають змогу отримати синтетичний рутил з вмістом TiO_2 не менше 92 %, утилізувати техногенні залишки виробництва пігментного TiO_2 (гідролізну сульфатну кислоту та залізний купорос), вирішити проблему утилізації побічних продуктів Феруму.

Висновки містять стислий опис основних результатів досліджень, які підтверджують досягнення мети та завдань роботи.

Зауваження та запитання до дисертаційної роботи

Зауваження:

1. У тексті дисертаційної роботи зустрічаються застарілі назви речовин, що не відповідають номенклатурі IUPAC. Наприклад, сірчана кислота, соляна кислота, кислота азотна, гептагідрат сульфат заліза тощо, а назви хімічних елементів написані з малої літери.

2. Представлення матеріалів у дисертаційній роботі має різний формат. Наприклад, на ст. 74 рис. 3.9 та 3.10 не однакового розміру, а у рис. 3.28 та 4.8 підписи під рисунками знаходяться на іншій сторінці, ніж самі рисунки.

3. У першому розділі роботи не уніфіковано стиль опису літературних джерел, наприклад, у тексті є слова «брали», «були». На нашу думку, краще писати нейтрально: «обрано», «отримано», «використано» та інше. Також на сторінках 38, 50 у квадратних дужках замість відповідних посилань на літературні джерела написано [Error!....].

4. У розділі 3 пункту 3.5 у підсумовуючій частині (ст. 98 та 99) зазначено: «...вилуговування упорних уранових руд мічурінського родовища добавки окисненої гідролізної кислоти підвищувало вилучення урану в умовах зниження температури вилуговування.», що, на нашу думку, не відноситься до даного розділу, оскільки про вилучення урану розглядається у розділі 4.

Запитання:

1. У роботі не зрозуміло з чим пов'язано те, що ільменіти з підвищеним вмістом Титану досить тяжко піддаються сульфатнокислотній переробці?

2. З якою метою у розділі 1, пункт 1.6 продубльовано мету та завдання роботи, які вже були зазначені у вступі?

3. У роботі є рентгенограми зразків ільменітового концентрату, синтезованого TiO_2 та інші. Однак, на нашу думку, розрахунки середніх розмірів кристалітів методом Шеррера могли б розширити уявлення про механізми процесів вилуговування ільменіту.

4. У розділі 2 в методиці визначення загального феруму зазначено: «...Розбавляють водою до 150 cm^3 встановлюють аміаком рН 2-3....». Просимо пояснити як саме аміаком можна досягти вказаного значення рН?

5. Якщо можливо, більш детально розповісти про методику визначення Урану в процесі вилуговування, оскільки в роботі цього не зазначено.

6. З технологічної схеми (рис. 5.1) та пояснення до неї незрозумілим є те чи відновлюється лише залізо, чи інші метали також (манган, ванадій та інші)? Що відбувається з хімічним складом ільменіту за температури 1200 °С, у які інші титанатні форми він може перетворитися?

7. У роботі на ст. 117 є така фраза: «...Водень, що виділяється направляють на отримання заліза прямого відновлення або утилізують в поз. 1...». На вашу думку, присутність водню в позиції 1 схеми, що зазначена на рис. 5.1., не призведе до неконтрольованих побічних хімічних процесів між компонентами і чи це не зашкодить виходу обробленого ільменіту або параметрам процесу (температурі, часу обробки та інше)?

Проте, на нашу думку, висловлені зауваження та запитання мають дискусійний характер і не зменшують практичну значимість одержаних результатів та наукову новизну роботи, а тому не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок

Дисертаційна робота Є. О. Цибулі «Одержання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія та є завершеною науково-дослідною працею.

За актуальністю, обсягом та рівнем досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень і висновків, науковою новизною та практичною значимістю, рівнем отриманих результатів, повнотою їх викладення в опублікованих працях дисертаційна робота Цибулі Євгена Олександровича відповідає спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія та вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць такого рівня, що зазначені у Наказі МОН України №40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», та вимогам, передбаченим пунктами 5-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої ради закладу вищої освіти, наукової

установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженою Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44, а здобувач **Цибуля Євген Олександрович** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент:

доцент кафедри хімії
Житомирського державного
університету імені Івана Франка,
кандидат хімічних наук, доцент

Олександр КАМІНСЬКИЙ

Підпис доцента Камінського О. М. засвідчую
Проректор з навчально-методичної та виховної роботи
Житомирського державного
університету імені Івана Франка,
кандидат хімічних наук, доцент



Володимир ЧУМАК