

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
**Самчилєєва Іллі Сергійовича «Комплексна переробка залізо- та
молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук
молібдену та феруму»,**

яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

1. Актуальність теми дисертації.

Дисертаційна робота Самчилєєва І.С. присвячена експериментальному дослідженню актуальної в науковому та прикладному аспектах задачі комплексної переробки залізо- і молібденовмісної вторинної сировини і розробки на їх основі технологічних параметрів отримання неорганічних сполук молібдену і заліза. У роботі розглядаються фізико-хімічні процеси вилуговування молібдену розчином аміаку, соди, лугу і сульфатної кислоти з наступним визначенням технологічно доцільного реагенту.

Актуальність даної роботи полягає у тому, що в ній вирішується задача розробки технології вилучення молібдену із вторинних сировинних джерел, оскільки Україні, як і багатьом іншим країнам, доводиться імпортувати молібден, який знаходить широке застосування в різних галузях сучасної промисловості – в металургії, електро- та радіотехнічній промисловості, у виробництві хімічних реактивів, каталізаторів і активаторів каталізу, тощо.

Високі темпи використання каталітичних процесів в останні десятиліття призвели до значного зростання використання каталізаторів, до складу яких входить молібден, та внаслідок цього, збільшення кількості відпрацьованих каталізаторів, оскільки ці каталізатори мають відносно короткий термін служби, не більше 1,5–2 років. Тому нагальною проблемою сьогодення стало питання їх утилізації чи переробки для вилучення цінного молібдену.

Актуальність дисертаційної роботи віддзеркалює той факт, що дослідження, які складають зміст дисертації, виконувались відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розробка складу, способів синтезу і технології виробництва оксидних і метал-оксидних каталізаторів парціального і повного окиснення органічних речовин» (2012-

2013 р., номер держреєстрації 0110U002619), «Дослідження хімічних, масо- і теплообмінних процесів» (2014-2015 р., номер держреєстрації 0113U008599), «Фізико-хімічні основи переробки титано- та молібденовмісної сировини в технологіях оксидних пігментів та каталізаторів» (2015–2016 р., номер держреєстрації 0115U003163), «Теоретичні і експериментальні закономірності гетерогенних хімічних процесів синтезу і переробки складнооксидних хемосорбентів, каталізаторів та мінеральної сировини» (2017 р., номер держреєстрації 0117U001161), у яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

Таким чином, експериментальні і теоретичні дослідження, спрямовані на розробку технології переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та розробки на їх основі технологічних параметрів одержання сполук молібдену(VI) та феруму(III) є актуальною науково-практичною задачею, розв'язання якої покладено в основу дисертаційної роботи.

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

Не викликає сумнівів обґрунтованість наукових положень, висновків дисертації та їх достовірність. Це виражається в слушності і чіткості фізико-хімічних передумов, покладених в основу проведених досліджень, коректності використаних фізико-хімічних, математичних моделей і методів розрахунку, відповідності теоретичних і дослідних даних, грамотній постановці всіх експериментів, опрацюванні їх результатів, а також кореляції низки результатів із відомими літературними даними.

Кожне положення наукової новизни знайшло переконливе підтвердження в стійко відтворюваних і статистично достовірних результатах експериментів різного масштабу – від лабораторних дослідів до дослідно-промислових випробувань. Переконливим доказом обґрунтованості наукових положень і висновків є успішні випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду в умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя).

Рукопис написано на 139 сторінках, на яких крім опису розміщено 31 рисунок, 10 таблиць, список використаних літературних джерел з 157 посилань та 3 додатки. У дисертації є вступ, шість розділів (один з яких є оглядовим, другий методичним, інші містять оригінальні результати), а також висновки. Дисертація добре написана та оформлена.

Окремі розділи детально структуровані, на завершення оригінальних розділів наведено висновки. Ілюстрації виконано ретельно, в необхідному обсязі.

Вступ і огляд критично аналізують існуючі досягнення в галузі переробки молібденовмісної вторинної сировини та наголошують ті проблеми, які існували на

початку роботи Самчилієва І.С. Оглядовий розділ логічно закінчується переліком нез'ясованих питань та формулюванням задачі дослідження. Встановлено, що найбільш перспективними для найбільш повного вилучення цінного компоненту є гідрометалургійні методи комплексної переробки оксидної вторинної сировини, що дозволяють отримати як цільові продукти не тільки солі молібдену, а й супутні сполуки феруму. Оцінюючи методику експерименту, треба відзначити значний обсяг і високий науково-методичний рівень роботи, проведеної дисертантом. Здобувач слушно використав термодинамічні і кінетичні розрахунки, математичне моделювання (дослідження закономірностей і встановлення фізико-хімічних умов процесу вилуговування молібдену), рентгенографічні дослідження (визначення фазового складу сировини), скануючу електронну мікроскопію та електронно-зондовий мікроаналіз (дослідження мікроструктури та хімічного складу поверхні відпрацьованого каталізатора), хімічні методи аналізу, фотометричні і потенціометричні вимірювання (визначення молібдену і феруму в розчинах та визначення кислотності розчинів), дослідження кінетики вилуговування молібдену в умовах проточного і непроточного реакторів. Усі дослідження і аналіз результатів проведені за участю кваліфікованих фахівців, досвід яких відомий як в Україні, так і за її межами.

Оцінюючи інші оригінальні розділи, треба відзначити, що експерименти проведено вельми систематично та вичерпно. Кожний розділ закінчується висновками, які акцентують увагу на найбільш суттєвих результатах.

В загальних висновках викладені наукові положення та практичні досягнення, які в цілому забезпечують розв'язання науково-практичної задачі створення технології одержання сполук молібдену(VI) та феруму(III) на основі експериментального і теоретичного обґрунтування хіміко-технологічного процесу переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини.

3. Наукова новизна результатів роботи

Наукова новизна результатів роботи полягає у тому, що описані у дисертації результати отримано вперше. Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість одержання сполук молібдену(VI) та феруму(III) переробкою залізо- та молібденовмісної вторинної сировини.

Найцікавішими, на мій погляд, є такі результати:

- вперше в однакових експериментальних умовах порівняно ефективність вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами та встановлено спостережувані константи швидкості;

- вперше визначені уявні енергії активації процесів вилуговування молібдену лужними реагентами: 1,5 для лугу, 6,0 для соди та 21,3 для аміаку, які відрізняються

внаслідок того, що в шарі інерту швидкість вилуговування контролюється дифузією гідроксид-іонів – для лугу, карбонат-іонів – для соди, молекул NH_4OH – для розчину аміаку;

- вперше запропонована й експериментально підтверджена математична модель процесу вилуговування з малодисоціюючим реагентом, яка на відміну від відомих моделей враховує залежність концентрації OH -іонів у розчинах аміаку або соди від ступеню перетворення речовини, що розкладається. Така залежність зумовлена ефектом утворення буферних систем, що призводить до сповільнення процесу вилуговування незалежно від природи стадії, що лімітує його швидкість;

- вперше показано, що механічне та ультразвукове руйнування шару твердого продукту реакції на поверхні часток твердого реагенту не впливає на механізм процесу вилуговування, внаслідок відносно великої швидкості формування шару продукту реакції у порівнянні з швидкістю хімічного розчинення твердого реагенту.

4. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Матеріал дисертації повністю викладено в 20 наукових працях, з яких 9 статей (1 – в закордонному фаховому виданні, 1 – у виданні, яке включено до міжнародних наукометричних баз), 3 патенти України, та доведено до відома наукової спільноти у доповідях на 8 міжнародних конференціях.

В цілому, рівень і кількість публікацій та апробації матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України.

Основні положення дисертації повністю відповідають змісту автореферату.

5. Практичне значення отриманих результатів

Запропоновано новий, більш економічний і швидкий спосіб комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора з одержанням сполук молібдену та феруму, що досягається за умови попередньої термообробки відпрацьованого каталізатора в тоці повітря, вилуговування молібдену розчином аміаку, фільтрування розчину з наступним його концентруванням для осадження амонію гептамолібдату та термообробкою осаду ферум(III) гідроксиду.

В умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя) виконані успішні випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду. Технічна новизна виконаних досліджень підтверджена 3 патентами України на винахід.

6. Зауваження

Дисертація не позбавлена певних недоліків.

1. Відсутність згрупованого порівняльного аналізу результатів автора і відомих

учених, що були опубліковані останніми роками за кордоном, ускладнює аналіз дисертаційної роботи.

2. Робота не містить списку умовних позначень, символів і скорочень із приведеними розмірностями в системі СІ. Для величин, що входять у рівняння, майже не наводяться розмірності (за рідким виключенням), тому подекуди не зовсім зрозуміло, як можна об'єднувати ці величини в одному рівнянні, або порівнювати отримані теоретичні або експериментальні результати. Наприклад, на стор. 46 у рівнянні (3.6): зліва – $\lg S$, де S – концентрація насиченого розчину невідомої розмірності, а справа – один із доданків містить $\lg[H^+]^2$ та ін. (розмірності інших величин, що входять в рівняння – невідомі), тощо.

В роботі на стор. 50 стверджується, що «на рис. 3.5 і 3.6 представлені результати проведених досліджень з динаміки вилуговування молібдену з відпрацьованого каталізатора та ... спостерігали закономірне збільшення ступеня вилучення молібдену», а на рисунках наведені концентрації (не вказано, якого компоненту) в мг/мл замість ступеня вилучення молібдену, яка в роботі позначається x , до того ж концентрація NaOH наведена вже в моль/л.

3. В роботі не один раз стверджується про необхідність проведення термодинамічних розрахунків, до того ж «термодинамічні дослідження» – друге завдання роботи (стор. 18), але не наведено жодного значення термодинамічних функцій. На стор. 52 вказано, що «термодинамічний аналіз модельної системи $Fe_2O_3/Fe_2(MoO_4)_3/MoO_3/Na_2CO_3$ проводили з використанням програмного комплексу «АСТРА», у якому реалізований принцип мінімізації зміни вільної енергії Гіббса хімічної системи» із посиланнями [83, 84], але в цих джерелах не міститься аналіз термодинамічних даних та немає термодинамічних розрахунків.

Рівняння (3.9) для розрахунку «наведеної» енергії Гіббсу $Fe_2(MoO_4)_3$ від температури у вигляді полінома містить, за твердженням автору, «значення коефіцієнтів апроксимації полінома $\Phi(T)$ були визначені на підставі даних авторів [85]», але в роботі [85] немає «експериментально методом вимірювань ЕРС ... визначення температурної залежності стандартної енергії утворення Гіббса для ряду молібдатів заліза в інтервалі 1040–1145 К», та відсутні термодинамічні розрахунки. У пункті 3.4 різні величини мають однакоє позначення: на стор. 53 $x = T \cdot 10^{-4}$ К, а на стор. 58, 67, 79 та ін. x – це ступінь перетворення. Рівняння (3.9) незрозуміло чому містить два доданки з x^{-2} . Скрізь по тексту висновки щодо результатів «термодинамічних розрахунків» не підтверджені наведеними результатами розрахованих термодинамічних функцій, до того ж не зрозуміло, до яких саме

хімічних реакцій відносяться ці висновки.

4. На стор. 54 стверджується, що «розрахунки показують, що в газовій фазі утворюються полімерні форми Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} и Mo_5O_{15})», але які саме розрахунки, а також ким вони були проведені – автором, чи це літературні дані, із роботи не зрозуміло.

5. На стор. 54–55 стверджується, що спостерігаються «якісні зміни дифрактограм для зразків системи $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, які прожарювали» при температурі 723 К та 923 К, але самих дифрактограм не наведено. Проте на рис. 3.1 та 5.1 приведені дві майже однакові дифрактограми з майже однаковим поясненням на стор. 45 та 88–89.

6. У заключних абзацах розділів немає посилань на особисті наукові праці здобувача, в яких опубліковані результати досліджень, що наведені в кожному розділі.

7. Зустрічаються технічно некоректні вислови та фрази, орфографічні та стилістичні помилки. Наприклад, на стор. 53 замість надлишкової кількості написано «надмірна» кількість; використані незрозумілі словосполучення: на стор. 58 «прокаленная суміш», на стор. 29 «світового обсягу формальдегіду», на стор. 41 «обсяг проби»; розміри формул занадто великі (наприклад, на стор. 38, 40 та ін.); на стор. 59 незрозуміле посилання на «рівняння реакції (2)», на стор. 78 незрозуміле посилання на «за представленим вище рівнянням (1)»; значення температури в $^{\circ}\text{C}$ у багатьох місцях не переведено в К; список використаних джерел оформлений з порушенням вимог (наприклад, джерела 1, 2 та 3, а також 9, 50, 55, 104, 131 та ін.).

Втім недоліки, зауваження та рекомендації у більшості є предметом дискусії, мають характер побажань, не є принциповими, не впливають на достовірність наукових положень та висновків і не знижують моєї високої оцінки роботи в цілому.

Дисертація Самчилєєва І.С. є завершеною науковою працею, в якій зроблено вагомий внесок у вирішення однієї з найважливіших проблем сьогодення, пов'язаної із розробкою технології переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини. Наукова значущість представленої дисертації полягає в тому, що в ній отримано нові науково обґрунтовані положення, які стали підґрунтям для розробки послідовності технологічних рішень для принципової технологічної схеми комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора. Практична значущість роботи полягає в тому, що її результати та рекомендації дозволили запропонувати новий, ефективний, більш економічний і швидкий спосіб комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду.

Висновок. На підставі наведеного аналізу вважаю, що представлена дисертація Самчилєєва Іллі Сергійовича «Комплексна переробка залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену та феруму» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Дисертація за своїм обсягом, методичним та науковим рівнем, новизною і практичною цінністю є завершеною науковою роботою, яка повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. №567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор Самчилєєв Ілля Сергійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
професор кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»

Обш

О.М. Близнюк



Підпис	<i>Близнюк О.М.</i>
ЗАСВІДЧУЮ:	
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР	
НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ	
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"	
<i>[Signature]</i>	
Заковоротний О.Ю.	
" 13 "	12 20 18 р.

Відгук надіслав до секретаря 20.07.2018
29.12.2018р.

Вчений секретар

М.Б. Макарченко Н.П.