ВІДЗИВ

офіційного опонента Ожередової Марини Анатоліївни 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

Актуальність теми. Завдяки своїм властивостям молібден та його сполуки знаходять широке застосування в різних галузях промисловості – металургія, хімічна промисловість, авіа- та машинобудування, електротехніка, медицина, сільське господарство. В умовах ресурсної залежності України від зовнішніх джерел молібденвмісної сировини, виникає необхідність в створенні технологій з вилучення молібдену з відходів виробництв і оборотному використанні його в промисловості. Тому дисертаційна робота Самчилєєва Іллі Сергійовича «Комплексна переробка залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену та феруму», є актуальною в науковому і прикладному аспектах та своєчасною.

Актуальність теми підтверджується виконанням робіт в рамках науково-дослідної тематики Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» у відповідності до завдань держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: «Розробка складу, способів синтезу і технології виробництва оксидних і метал-оксидних каталізаторів парціального і повного окиснення органічних речовин» (номер держреєстрації 0110U002619), «Дослідження хімічних, масо- і теплообмінних процесів» (номер держреєстрації 0113U008599), «Фізико-хімічні основи переробки титано- та молібденовмісної сировини в технологіях оксидних пігментів та каталізаторів» (номер держреєстрації 0115U003163), «Теоретичні і експериментальні закономірності гетерогенних хімічних процесів синтезу і переробки складнооксидних хемосорбентів, каталізаторів та мінеральної сировини» (номер держреєстрації 0117U001161), в яких здобувач був виконавцем

окремих етапів.

Методика досліджень та достовірність одержаних результатів. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі Самчилєєва І.С. є високим й базується на багатосторонньому аналізі наукової та науково-технічної літератури відомих способів вилучення молібдену, гармонійній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження. Висновки дисертації є виваженими, ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах і підкреслюють наукову новизну і практичну значущість роботи. Оцінюючи методику експерименту, треба відзначити значний обсяг і високий науково-методичний рівень роботи, проведеної дисертантом. Положення наукової новизни знайшли переконливе підтвердження в відтворюваних та статистично достовірних результатах експериментів.

Оцінюючи інші оригінальні розділи, треба відзначити, що експерименти проведено вельми систематично та вичерпно. Отримані дослідні зразки неорганічних сполук молібдену(VI) та феруму(III) є переконливим доказом обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації. Отримані результати не суперечать загальновідомим фундаментальним науковим положення та розвивають їх.

Наукова новизна. Вагомим науковим результатом здобувача вважаю те, що вперше науково обґрунтовано, експериментально доведено й запропоновано хіміко-технологічний процес переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та розробка на їх основі технологічних параметрів одержання сполук молібдену(VI) та феруму(III). У дисертаційній роботі Самчилєєва І.С. вперше одержано наступні результати:

- порівняно ефективність вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами в однакових експериментальних умовах з встановленням спостережуваних констант швидкості процесу вилуговування;

- визначені уявні енергії активації процесів вилуговування молібдену лужними реагентами (у кДж/моль): 1,5 для лугу, 6,0 для соди та 21,3 для аміаку з обґрунтуванням відмінність цих значень;

- запропонована й експериментально підтверджена математична модель процесу вилуговування з малодисоціюючим реагентом з врахуванням залежності

концентрації ОН-іонів у розчинах аміаку або соди від ступеню перетворення речовини, що розкладається;

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

Зроблені здобувачем висновки за переліченими пунктами наукової новизни не суперечать фундаментальним науковим основам технології неорганічних речовин.

Практичне значення отриманих результатів. Узагальнення теоретичних та експериментальних досліджень склали підґрунтя ряду технологічних рішень, у тому числі:

– розроблено спосіб комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора з одержанням сполук молібдену та феруму (патенти України № 101332);

– розроблена технологічна схема аміачної переробки сумішей оксидних сполук феруму та молібдену.

Розроблений спосіб переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду пройшов успішні випробування в умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя).

Підтвердженням технічної новизни та практичної значимості є три патенти на винахід України.

Аналіз змісту роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів (один з яких є оглядовим, другий методичним, інші містять оригінальні результати досліджень та розрахунків), висновків та 3 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 139 сторінок, з них основного тексту – 109 сторінок, на яких крім опису розміщено 31 ілюстрація, 10 таблиць та список використаних літературних джерел з 152 посилань.

Окремі розділи детально структуровані, на завершення кожного розділу наведено висновки. Матеріали дисертації викладено ясно, послідовно, лаконічно, у відповідності до існуючих стандартів. Ілюстрації виконано ретельно, в достатньому обсязі.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання наукового дослідження, показано зв'язок з державними науковими програмами, висвітлено наукову та практичну важливість питань, що складають предмет дисертаційної роботи, надано загальну характеристику роботи. Описано об'єкти дослідження та використані методи, деталізовано особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено системному аналізу існуючих досягнень в галузі теоретичних і експериментальних досліджень стосовно існуючих методів вилучення молібдену із молібденовмісної сировини та сучасного стану теорії хімічного процесу в системах «розчин – тверде тіло» (як на вітчизняному, так і на світовому рівнях). Обрано найбільш перспективний метод для переробки оксидної вторинної сировини, що дає змогу більш повно вилучити цінний компонент. Для підвищення економічної ефективності запропоновано розглядати процес переробки комплексно, коли цільовими продуктами є не тільки солі молібдену, а й супутні сполуки феруму. На основі аналізу джерел наукової та науково-технічної інформації були сформульовані основні задачі, на вирішення яких були спрямовані дисертаційні дослідження І.С. Самчилєєва.

В другому розділі надана характеристика методів та обладнання для теоретичних і експериментальних досліджень, здійснених в роботі. Оцінюючи методику експерименту, треба відзначити значний обсяг і високий науково-методичний рівень роботи, проведеної дисертантом. Автор використав сучасні фізико-хімічні методи дослідження, що взаємно доповнюють один одного. Дослідження закономірностей і встановлення фізико-хімічних умов процесу вилуговування молібдену проводились шляхом термодинамічних і кінетичні розрахунків та математичного моделювання; визначення фазового складу сировини - рентгенографічних досліджень; дослідження мікроструктури та хімічного складу поверхні відпрацьованого каталізатора - скануючої електронної

мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу; визначення молібдену і феруму в розчинах та визначення кислотності розчинів - хімічних методів аналізу, фотометричного і потенціометричного вимірювання. Дослідження кінетики вилуговування молібдену автор проводив в умовах проточного і непроточного реакторів. Оцінку достовірності та інтерпретацію отриманих результатів проводили з використанням методів математичного моделювання.

У третьому розділі проведено вивчення закономірностей хімічного розкладання оксидних сполук молібдену(VI) та феруму(III) лужними реагентами.

Термодинамічними розрахунками встановлено, що вилуговування молібдену з молібдату заліза раціонально проводити при pH 12 ÷ 13, оскільки при pH > 13 збільшується ступінь забруднення розчинів молібдену домішками заліза.

Визначено, що лімітуючою стадією процесу вилуговування в обраних умовах є дифузія реагентів через шар твердого продукту. Отримано рівняння для швидкості гетерогенного процесу у внутрішньодифузійному режимі, у якому концентрація реагенту пов'язана функціональною залежністю зі ступенем перетворення цільового продукту.

Проведено термодинамічний аналіз системи $Fe_2O_3/Fe_2(MoO_4)_3/MoO_3/Na_2CO_3$ в інтервалі температур 473-1273 К, яким встановлено, що в конденсованому стані знаходяться тільки $Fe_2(MoO_4)_3$, MoO_3 і Na_2CO_3. Обґрунтовано відсутність оксиду заліза його хімічною взаємодією з MoO_3. При температурі вище 873 К підтверджена можливість сублімації MoO_3 з утворенням у газовій фазі його полімерних форм складу Mo_nO_{3n} (де $n = 2 \div 5$).

Встановлено неможливість розкладання молібдату заліза способом спікання з кальцинованої содою, можливо підвищити ефективність вилуговування молібдену тільки в разі використання водних розчинів соди.

У четвертому розділі наведено результати досліджень кислотного розкладання ферум молібдату та порівняльна характеристика кислотного та лужного вилуговування молібдену.

Проведений термодинамічний аналіз показав, що сульфатнокислотне розкладання молібдату заліза можливе за умови, що концентрація сульфат-іонів

підтримується на рівні не менше 0,8 моль/л і кислотність розчину не знижується нижче pH = 1. Але найбільш оптимальним є використання для вилуговування 0,1 М розчинів сульфатної кислоти в суміші з надлишком сульфату натрію або амонію, що пояснюється розчиненням $MoO_3 \cdot H_2O$ і як наслідок зниженням селективності процесу вилуговування.

Встановлено вплив температури, концентрації сульфатної кислоти і сульфату натрію на ступінь вилучення іонів заліза з твердої фази молібдату заліза в розчин.

Визначено, що при швидкості циркуляції розчинів H_2SO_4 через шар частинок твердої фази не менше 0,04 м/с, процес вилуговування протікає у внутрішньодифузійному режимі і лімітується стадією дифузії іонів заліза через шар гідратованого триоксиду молібдену.

Найбільш значущими для інтенсифікації процесу сульфатнокислотного переділу молібдату заліза є два прийоми: додаткове зменшення розміру часток молібдату заліза і збільшення концентрації вилуговуючого реагенту.

Проведений порівняльний аналіз лужного та кислотного вилуговування молібдену з урахуванням оптимізації наступних стадій виділення цільового продукту (солі молібдену) показав, що найкращим реагентом слід вважати розчин аміаку.

У п'ятому розділі досліджено оптимальні умови аміачного вилуговування молібдену та отримання товарних продуктів парамолібдату амонію та оксиду заліза(III).

Дослідженням процесу аміачного вилуговування молібдену в умовах механічного та ультразвукового впливу встановлено, що лімітуючою стадією процесу вилучення молібдену в умовах безперервного руйнуванні шару $Fe(OH)_3$ на поверхні частинок каталізатора за допомогою механічного та ультразвукового впливу є стадія дифузії реагентів через шар інертного продукту реакції, кінетичний режим процесу не реалізується, оскільки плівка гідроксиду заліза після руйнування швидко відновлюється.

Про перебіг процесу аміачного вилуговування молібдену в дифузійній області свідчить і низьке значення уявної енергії активації.

На основі продуктів аміачного розкладання відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора отримано два товарних продукти - парамолібдат амонію та оксид заліза(III), які за своїми хімічними показниками повністю відповідають вимогам відповідних ДСТУ.

У шостому розділі розглянуті питання щодо розробки технологічної схеми та оцінки витрат комплексної переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору способом аміачного вилуговування.

Визначено основні стадії процесу, на основі яких розроблено технологічну схему переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора з отриманням продуктів з заданими фізико-хімічними властивостями.

Складено матеріальний баланс технологічного процесу переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору розчином аміаку та визначені витратні коефіцієнти.

Обґрунтована економічна доцільність та ефективність запропонованого способу отримання гептамолібдату амонію.

У **додатку** наведено акт випробувань способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатора в умовах ТОВ "ТІТАНПРОЕКТ" (м. Запоріжжя) з одержанням сполук молібдену(VI) та феруму(III) у товарному вигляді амонію гептамолібдату та ферум(III) оксидного пігменту, який свідчить про ефективність запропонованої технології.

Дисертація не позбавлена певних ***недоліків***.

1. Чому для термодинамічного моделювання процесу спікання використовували суміш молібден- і залізовмісної сировини саме з 30%-вим надлишком соди (с. 53).

2. Не зрозуміло до чого відноситься співвідношення 1:3, 5:4, 5:12 у тексті: «Змодельований рівноважний склад досліджуваної системи добре підтверджується даними рентгенофазового аналізу спіку, отриманого при прожаренні суміші $Fe_2O_3/Fe_2(MoO_4)_3/MoO_3/Na_2CO_3$ з масовим співвідношенням 1:3, 5:4, 5:12» (с. 54-55).

3. Не обґрунтовано чому обробку залізо-молібденового каталізатора проводили саме 0,015 М розчином соди (с 60), тоді як для вивчення кінетики

вилучення молібдену використовували розчини соди концентрацією 0,1М, 0,5М, 1М?

4. При проведенні досліджень не обґрунтовано вибір температур саме 16 та 50^0С. Також не зрозуміло, чому дослідження кінетики вилучення молібдену розчином NaOH проводили тільки при температурі 16^0С (с. 50-51), а розчином соди при 16 та 50^0С (с. 61)?

5. В розділі 4 не обґрунтовано використання саме сульфатної кислоти для кислотної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору. У висновках до цього розділу написано, що обґрунтуванням є дані термодинамічного аналізу, але в розділі про це зовсім не йдеться. На мій погляд, не достатньо спиратися тільки на дані термодинамічного аналізу.

6. На с. 90 є посилання рис. 26, не зрозуміло, про який саме рисунок йдеться мова, що ускладнює тлумачення висновків.

7. У будь-якій хімічній технології виникають екологічні проблеми (утворення відпрацьованих розчинів, газових викидів), а в роботі цій проблемі приділено мало уваги.

8. У тексті дисертації є значна кількість стилістичних помилок (с. 24, 25, 43, 46, 47, 58, 70, 79, 88, 91, 93, 95, 96, 101, 103, 105, 109, 110), наприклад:

- «Другий такого ж зразка молібдату заліза з содою готували…….» с. 43;

- «…процеси їх полімеризації через відносно низькій концентрації насичених розчинів досліджуваних осадів не впливають істотно на величини їх розчинність» с. 47;

- «…технологія заснована на використанні в якості вихідних сполук відпрацьований залізо- молібденовий каталізатор і розчин аміаку» с. 101;

- «Вакуумно-випарні установки на порядок економніші у використанні пару» с. 105;

- «…вірішена науково-практична задача створення наукові основ…» с. 110.

Втім ці зауваження не є принциповими, не впливають на достовірність наукових положень та висновків і не знижують моєї високої оцінки роботи в цілому.

Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Матеріали дисертації повністю викладено в 20 наукових працях, в які входять 7 статей в наукових фахових журналах України та 2 статті у періодичних фахових виданнях інших держав, одне з яких включено до міжнародних наукометричних баз; на момент захисту дисертації розробки за темою дисертації захищені трьома патентами України. Результати та висновки дисертаційної роботи пройшли апробацію на 8 науково-технічних міжнародних та вітчизняних конференціях.

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

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Вважаю, що з дисертаційною роботою слід ознайомити університети та науково-дослідні установи України, що мають відношення до технології неорганічних речовин.

Висновок. В дисертації отримані нові науково-обґрунтовані експериментальні результати, які у сукупності вирішують важливу науково-практичну задачу з встановлення закономірностей процесу комплексної переробки залізо- і молібденвмісної вторинної сировини і розробки на їх основі технологічних параметрів отримання неорганічних сполук молібдену і заліза. Це має суттєве значення для розвитку хімічної промисловості України.

За рівнем проведених досліджень можна заключити, що Самчилєєв І.С. володіє науковою кваліфікацією, яка відповідає шуканому науковому ступеню.

На підставі наведеного аналізу вважаю, що представлена дисертація І.С. Самчилєєва «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 є завершеною науково-дослідною роботою, яка за своїм обсягом, методичним та науковим рівнем, актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, новизною отриманих результатів і практичною цінністю повністю відповідає вимогам п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів» щодо 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,
доцент кафедри хімічної інженерії та екології
Східноукраїнського національного
університету ім. В. Даля,
кандидат технічних наук, доцент Ожередова М.А.

підпис кандидата технічних наук,
доцента Ожередової М.А.
засвідчую:
Вчений секретар Східноукраїнського
Національного університету імені
Володимира Даля,
кандидат технічних наук, доцент Бойко Г.О.

Відгук надійшов до спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 04.01.2019 року

Вчений секретар Макарченко Н.П.