



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ УДХТУ

д.х.н., проф.

Харченко О.В.

29 жовтня 2020 р.

## ВИТЯГ

з протоколу № 5 від 27.10.2020 р. розширеного засідання кафедри технології неорганічних речовин та екології і кафедри аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

### БУЛИ ПРИСУТНІ:

- з кафедри ТНР та Е: завідувач кафедри, д.т.н., проф. Коваленко І.Л.; д.т.н., проф. Верещак В.Г.; к.т.н., доц. Пасенко О.О.; д.х.н., доц. Гевод В.С.; к.т.н., доц. Головка Д.А.; к.х.н., доц. Груздева О.В.; к.х.н., доц. Кожура О.В.; к.т.н., доц. Макарченко Н.П.; к.т.н., доц. Поліщук Ю.В.; к.т.н., доц. Смирнова О.В.; к.т.н., доц. Смотрасв Р.В.; к.т.н., доц. Скиба М.І.; к.т.н., доц. Фролова Л.А.; к.т.н., доц. Хлоницький О.О.; ст. викладач Євтушенко А.О.; к.х.н., доц. Бутиріна Т.Є.; к.т.н., ас. Архипова В.В.
- з кафедри АХ і ХТХД та КЗ: завідувач кафедри, д.т.н., проф. Ніколенко М.В.; к.х.н., доц. Авдієнко Т.М.; к.т.н., доц. Лабяк О.В., м.н.с. Василенко К.В.; аспірант 4-го р.н. Должиков С.С.

### СЛУХАЛИ:

Повідомлення молодшого наукового співробітника кафедри аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів ДВНЗ УДХТУ Дубенко Анастасії Вікторівни за матеріалами дисертаційної роботи на тему: «Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Тему дисертаційної роботи «Одержання пігментного діоксиду титану сульфатно-фторидним способом» та науковий керівник д.х.н., професор Ніколенко М.В. затверджені на засіданні Вченої ради ДВНЗ УДХТУ (протокол № 9 від "24" листопада 2016 року).

Нова редакція теми дисертаційної роботи «Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану» була затверджена на засіданні Вченої ради ДВНЗ УДХТУ (протокол № 6 від «31» серпня 2020 року.)

Запитання по темі дисертаційної роботи ставили: д.т.н., проф. Коваленко І.Л.; д.х.н., доц. Гевод В.С.; к.х.н., доц. Кожура О.В.; к.т.н., доц. Смотраєв Р.В.; к.т.н., доц. Макарченко Н.П.; д.т.н., проф. Верещак В.Г.; к.х.н., доц. Головка Д.А.

Здобувач дав вичерпні відповіді на всі запитання.

В обговоренні дисертаційної роботи взяли участь: к.х.н., доц. Кожура О.В.; д.т.н., проф. Коваленко І.Л.; д.х.н., проф. Ніколенко М.В.; к.т.н., доц. Макарченко Н.П.

та рецензенти:

д.т.н., проф. Верещак В.Г., к.т.н., доц. Пасенко О.О., які позитивно оцінили проведені автором дослідження, підкреслили актуальність роботи, її наукову новизну та практичну цінність.

**УХВАЛИЛИ:**

### **ВИСНОВОК**

#### **про наукову та практичну цінність дисертації**

молодшого наукового співробітника кафедри аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Дубенко Анастасії Вікторівни

«Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

#### **1. Актуальність теми дослідження.**

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої для України науково-практичної задачі, яка полягає в підвищенні ефективності виробництва діоксиду титану за рахунок розширення сировинної бази виробництва, підвищення ступеню переробки змінених ільменітів, тощо.

Найпоширенішою вихідною сировиною для виробництва пігментного  $\text{TiO}_2$  є ільменітові концентрати, а їх переробка здійснюється за сульфатнокислотною технологією. Основні запаси ільменітів зосереджені в формі рудних розсілів Малишевського та Іршанського родовищ, а одержана з цих родовищ сировина відрізняється своїм мінералогічним складом і хімічними властивостями. Відомо, що переробка ільменітових концентратів Малишевського родовища, навіть при використанні найбільш «жорстких» умов сульфатизації, не дозволяє повністю розкривати вихідний рудний матеріал. Основною причиною низького ступеня переробки ільменіту Малишевського родовища вважається висока ступінь його змінності, а причини, які визначають його відносно невисоку розчинність залишаються дискусійними протягом останніх десятиліть.

Очевидно, що виявлення причин, які обумовлюють низьку реакційну здатність зміненого ільменіту, а також визначення можливих способів інтенсифікації процесу його хімічного розкладання є актуальними задачами,



вирішення яких дозволить підвищити ступінь використання сировини, зменшити собівартість продукції, а також і кількість промислових відходів.

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

Дисертаційна робота виконана, відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Фізико-хімічні основи переробки титано- та молібденовмісної сировини в технологіях оксидних пігментів та каталізаторів» (2015-2016 р., номер державної реєстрації: 0115U003163); «Теоретичні і експериментальні закономірності гетерогенних хімічних процесів синтезу і переробки складнооксидних хемосорбентів, каталізаторів та мінеральної сировини» (2017-2019 р., номер державної реєстрації 0117U001161).

## 3. Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

- показано, що механічна активація ільменітової руди призводить до двох ефектів: збільшується швидкість її хімічного розчинення в сульфатній кислоті і одночасно знижується ступінь використання рудної сировини, оскільки, в шламах підвищується частка нерозчинного рутилу;
- встановлено, що використання ультразвуку та плазмохімічної активації сульфатної кислоти не інтенсифікують процес сульфатнокислотного вилуговування, а, навпаки, знижують ступінь вилучення титану, що обумовлено прискоренням полімеризації гідросококомплексів титану;
- показано, що з підвищенням температури понад 190°C і концентрації сульфатної кислоти понад 85 мас.% ефективність вилучення титану в процесі сульфатизації зміненого ільменіту різко знижується. Такі ефекти пояснюються процесами полімеризації сполук титану і зменшенням у розчинах кількості гідратованих молекул сульфатної кислоти;
- на підставі розрахунків термодинамічної ймовірності перебігу реакцій в системах  $TiO_2-SO_3-H_2O$  і  $TiO_2-NaF-SO_3-H_2O$  показано, що рутил може самовільно розчинятися в сульфатній кислоті з утворенням солей  $Ti(SO_4)_2$  і  $TiOSO_4$ . Разом з тим, експериментально доведена загальмованість таких реакцій через кінетичні труднощі руйнування кристалічної ґратки рутилу;
- встановлено, що добавки фториду натрію інтенсифікують реакцію між сульфатною кислотою і рутилом за допомогою зниження енергії активації з 62,5 до 45,0 кДж/моль. Тому, кислотне розкладання рутилу в присутності добавок фториду натрію запропоновано розглядати як гомогенно-гетерогенний каталітичний процес, в якому фторид-іони виконують роль біфункціонального каталізатора;
- запропоноване модифіковане рівняння моделі «стискної сфери», яке описує гетерогенний хімічний процес за участю трьох реагентів: одного твердого (рутилу) та двох у рідинній фазі (сульфатної кислоти

та фторид-іонів). Показано, що для розрахунку швидкості процесу необхідно враховувати як концентрацію сульфатної кислоти, так і концентрацію фторидів.

#### **4. Теоретичне та практичне значення результатів дисертації.**

Вперше розроблені рекомендації щодо оптимальних умов та удосконалення процесу вилуговування зміненого ільменіту, а саме рекомендовано проводити додаткову переробку рутилвмісного шламу, одержаного в процесі сульфатизації ільменітового концентрату.

Запропонована інтенсифікація процесу сульфатнокислотного вилуговування шляхом розділення основної стадії хімічного розчинення ільменіту на 2 етапи: сульфатнокислотне вилуговування зміненого ільменітового концентрату та сульфатно-фторидна переробка рутилізованих шламів (сировина, що не розчинилася на попередньому етапі).

В умовах ТОВ «Науково-дослідний і проектний інститут титану» (м. Запоріжжя) успішно виконані випробування запропонованого сульфатно-фторидного способу вилуговування титану із зміненого ільменіту. Показано, що запропонований спосіб дозволяє вилучити до 95,9% титану, що в 1,6-1,9 разів вище в порівнянні з класичною технологією вилуговування змінених ільменітів

#### **5. Використання результатів роботи.**

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. Теоретичні та експериментальні результати використані при викладанні лекційних курсів в межах навчального навантаження кафедри у наступних дисциплінах:

- «Хімія та технологія харчових добавок» для студентів 4 курсу спеціальності 161 -Хімічні технології та інженерія (ступінь бакалавра);
- «Методи досліджень хіміко-технологічних систем і процесів» для студентів 5 курсу спеціальності 161 - Хімічні технології та інженерія (ступінь магістра).

**6. Особиста участь автора** в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі полягає в критичному аналізі та систематизації патентної та науково-технічної літератури, за темою дисертаційної роботи, плануванні та здійсненні експериментальних і теоретичних досліджень, виконанні необхідних розрахунків, обробці отриманих результатів та формулюванні висновків, підготовці доповідей, публікацій та заявок патентів на корисну модель. Постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків, проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Ніколенком М. В.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, виборі методики експериментів та методик аналізів, проведенні експериментальних досліджень, обговоренні та підготовці публікацій за результатами досліджень.



Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», науковий керівник д.х.н., професор Ніколенко М.В.

Дисертаційна робота Дубенко А.В. є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

**7. Перелік публікацій за темою дисертації** із зазначенням особистого внеску здобувача.

За результатами досліджень опубліковано 22 наукові праці, у тому числі 9 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР та/або Європейського Союзу), 2 патенти України на корисну модель, 11 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

1. Калашников, Ю.В.; Ніколенко, Н.В.; Качалова, А.С.; Дубенко, А.В.; Абрамова, А.Н. “Влияние механической активации ильменита Малышевского месторождения на его фазовый состав и скорость сульфатизации.” Вопросы химии и химической технологии, vol. 5, 2015, pp. 57–69.

(Здобувачем виконано експерименти з вилуговування ільменітового концентрату, встановлено вплив механічної та ультразвукової активації сировини на ступінь вилучення титану в розчин в процесі сульфатизації.)

2. Ніколенко, Н.В.; Дубенко, А.В.; Сущинский, А.Д.; Калашников, Ю.В. “Сернокислотное разложение измененного ильменита.” Вопросы химии и химической технологии, vol. 4, no. 108, 2016, pp. 55–62.

(Здобувачем виконано пошук і систематизацію даних різних науково-технічних джерел щодо впливу сульфатної кислоти на ступінь вилуговування титану та проведено експерименти з вилуговування, в яких встановлено оптимальну концентрацію сульфатної кислоти в процесі сульфатизації ільменітового концентрату.)

3. Nikolenko, N.V.; Zakharov, R.I.; Dubenko, A.V.; Moleva, G.V.; Avdienko, T.N. “Optimization of Plasma Treatment of Aqueous Sodium Chloride Solutions.” High Energy Chemistry, vol. 51, no. 2, 2017, pp. 122–127.

(Здобувачем виконано пошук, систематизацію і огляд науково-технічної літератури за темою публікації.)

4. Ніколенко, Н.В.; Дубенко, А.В.; Вашкевич, Е.Ю.; Дмитрикова, Л.В. “Температурный оптимум процесса сернокислотного разложения измененного ильменита.” Вопросы химии и химической технологи, no. 3, 2018, pp. 70–78.

(Здобувачем виконано експерименти з вилуговування ільменітового концентрату, в яких встановлено оптимальну температуру процесу сульфатизації, написано вступну частину на основі знайденої і систематизованої науково-технічної літератури, прийнято участь в

- обговоренні результатів.)
5. Nikolenko N.V., Aksenenko E.V., Tarasevich Yu.I., Dubenko A.V., Malakhova E.V. "Charge-controlled Adsorption for Wide-Gap Polar Adsorbents." *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, vol. 5, 2018, pp. 37–45.  
(Здобувачем виконано критичний аналіз науково-технічної літератури та перекладено рукопис на англійську мову, оформлено рукопис згідно встановлених правил редакції.)
  6. Dubenko, A.V.; Nikolenko, N.V.; Velichenko, A.B.; Suschinskii, A.D. "Thermodynamic Modeling of Sulfate-Acid and Sulfate-Fluoride Leaching of Titanium." *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, no. 3, 2020, pp. 69–76.  
(Здобувачем прийнято участь в розробці концепції досліджень, виконано пошук, систематизацію різних літературних джерел, проведено термодинамічні розрахунки і аналіз досліджуваних систем, оформлено рукопис згідно правил редакції.)
  7. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; Aksenenko, E.V.; Kostyniuk, A.; Likozar, B. "Mechanism, Thermodynamics and Kinetics of Rutile Leaching Process by Sulfuric Acid Reactions." *Processes*, vol. 8, no. 6, 2020, 640.  
(Здобувачем експериментально встановлено та систематизовано закономірності процесу вилуговування зміненого ільменіту, зроблено необхідні термодинамічні розрахунки, підготовано рукопис для публікації.)
  8. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; Kostyniuk, A.; Likozar, B. "Sulfuric Acid Leaching of Altered Ilmenite Using Thermal, Mechanical and Chemical Activation." *Minerals*, vol. 10, no. 6, 2020, 538.  
(Здобувачем експериментально встановлено та систематизовано закономірності процесу вилуговування зміненого ільменіту за різних умов інтенсифікації процесу, зроблено необхідні розрахунки, підготовано рукопис для публікації.)
  9. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Вашкевич, О.Ю.; Баскевич, О.С. "Сульфатно-фторидне вилуговування змінених ільменітів." *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, no. 4, July 2020, pp. 43–54.  
(Здобувачем експериментально встановлено закономірності процесу сульфатно-фторидного вилуговування, визначено технологічно-доцільних умов досліджуваного процесу, проведено усі необхідні розрахунки.)
  10. Дубенко, А. В.; Ніколенко, М. В.; Сущинський, О. Д. Патент України "Спосіб Отримання Пігментного Діоксиду Титану." №116737, опубл. 12.06.2017, 4 с.  
(Здобувачем виконано усі необхідні експерименти щодо розробки нового способу вилуговування титановмісної сировини і підготовано усю необхідну документацію для оформлення заявки на патент на корисну модель.)
  11. Дубенко, А. В.; Ніколенко, М. В.; Сущинський, О. Д. Патент України



“Спосіб Переробки Титановмісної Сировини.” №136304, опубл. 12.08.2019, 2019, 4 с.

(Здобувачем виконано усі необхідні експерименти щодо розробки нового способу вилугування титановмісної сировини і підготовано усю необхідну документацію для оформлення заявки на патент на корисну модель.)

12. Дубенко, А.В.; Калашников, Ю.В.; Ніколенко, М. В. “Кінетика Стадії Сульфатизації ільменіту малишевського родовища.” Тези Дев’ятої української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» / Донецький Національний Університет, 29 – 30 березня, 2016, р. С. 186.  
(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень щодо встановлення впливу механічної активації сировини на процес сульфатизації.)
13. Nikolenko, N.V.; Okovytyy, S.I.; Samchileev, I.S.; Dubenko, A.V.; Solovov, V. A. “Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents.” Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface» devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko institute of surface chemistry of NAS of Ukraine, 2016, р. Р. 46.  
(Здобувачем підготовано тези доповідей.)
14. Ніколенко, М.В.; Дубенко, А.В.; Вашкевич, О.Ю.; Калашников, Ю.В. “Математична модель процесу сульфатизації зміненого ільменіту.” Тези VI міжнар. наук.-практ. конференції «Комп’ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2016»: Збірник наукових статей V міжнар. наук.-практ. конф., Київ, 18-20 травня, 2016, pp. 94–99.  
(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)
15. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Балажак, Ю.В.; Сущинський, О.Д. “Кінетичні дослідження процесу сульфатизації зміненого ільменіту Малишевського родовища.” Збірник тез доповідей десятої української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, Вінниця, 27–29 березня, 2017, Р. 198 с.  
(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)
16. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; Vashkevich, O.Yu.; Tovstopyat T.A. “Fluoride anions desorption from titanium oxyhydroxide surface.” Abstracts: XVI polish – ukrainian symposium. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications, Maria Curie-Skłodowska University, 2018, р. 31.  
(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)
17. Ніколенко, М.В.; Дубенко, А.В.; Лабяк, О.В.; Вашкевич, О.Ю. “Математическая модель процесса растворения рутила сульфатно-

- фторидным способом.” Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: збірник наукових статей шостої міжнар. наук.-практ. конф., 2018, pp. 113–118.  
(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу, виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)
18. Дубенко, А.В.; Николенко, Н.В.; Куцевол, А.Е. “Статистический анализ процесса выщелачивания титаносодержащего сырья сульфатно-фторидным способом.” Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019: Збірник наукових статей сьомої міжнар. наук.-практ. конф., 2019, pp. 34–39.  
(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу, виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)
19. Дубенко, А.В.; Николенко, Н.В. “Влияние температуры на степень извлечения титана в процессе сульфатизации ильменита.” Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019): Збірник тез доповідей XII міжнародної української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (19–21 березня), 2019, р. С. 159.  
(Здобувачем виконано кінетичні дослідження процесу вилуговування ільменіту при варіюванні температури процесу та підготовано тези доповідей.)
20. Дубенко, А.В.; Николенко, М.В.; Куцевол, А.Є. “Закономірності десорбції специфічно адсорбованих аніонів на поверхні оксигідроксиду титану.” «XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії», 2019, pp. 145–148.  
(Здобувачем розроблено методику експериментів, виконано необхідні розрахунки та підготовано тези доповідей.)
21. Дубенко, А.В.; Николенко, М.В.; Куцевол, А.Є. «Оптимальні параметри стадії відмивки домішок електролітів в процесі синтезу харчової добавки E171.» Перший том збірника тез доповідей IX міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», vol. 1, 2019, р. 33.  
(Здобувачем розроблено методику експериментів, виконано необхідні розрахунки.)
22. Дубенко, А.В.; Николенко, Н.В.; Самчилеев, И.С.; Вашкевич, Е.Ю. «Оптимизация процесса сернокислотного выщелачивания титана из ильменитовых руд.» Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2020: Збірник наукових статей восьмої міжнар. наук.-практ. конф., 2020, pp. 188–193.  
(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу, виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)



ВВАЖАТИ, що дисертаційна робота Дубенко А.В. «Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії, за своїм науковим рівнем та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, 11 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, та відповідає напрямку наукового дослідження освітньо-наукової програми ДВНЗ УДХТУ зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

РЕКОМЕНДУВАТИ дисертаційну роботу «Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану», подану Дубенко Анастасією Вікторівною на здобуття ступеня доктора філософії, до захисту.

Результати відкритого голосування:

«За» – двадцять один.

«Проти» – не має.

«Утримались» – один.

Рецензенти:

д.т.н, професор, професор кафедри  
технології неорганічних  
речовин та екології



Верещак В.Г.

к.т.н, доцент, доцент кафедри  
технології неорганічних  
речовин та екології



Пасенко О.О.

Головуючий на засіданні завідувач  
кафедри технології неорганічних  
речовин та екології,  
д.т.н., професор



Коваленко І.Л.

Вчений секретар кафедри технології  
неорганічних речовин та екології,  
к.т.н., доцент



Макарченко Н.П.