

ВІДГУК

офіційного опонента Близнюк Ольги Миколаївни на дисертаційну роботу **Дубенко Анастасії Вікторівни «Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану»**, яка подана на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 - Хімічні технології та інженерія галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Україна володіє великими запасами ільменіту – вихідної сировини для виробництва пігментного TiO_2 , який широко використовується в паперово-целюлозній, лако-фарбовій, фармацевтичній, косметичній, харчовій промисловості, тощо. Проте існуючі технології не дозволяють повністю розкривати вихідний рудний матеріал (ступінь вилучення титану не перевищує 50-60%), що призводить до відносно низького ступеня використання сировини, накопиченню промислових шламів та зниженню загальної ефективності виробництва.

Дисертаційна робота Дубенко А.В. присвячена дослідженню актуальної в науковому та прикладному аспектах задачі інтенсифікації переробки титановмісної сировини, теоретичному і експериментальному обґрунтуванню закономірностей процесу сульфатнокислотного вилуговування титану із ільменітових концентратів Малишевського родовища та встановленню технологічно доцільних умов інтенсифікації процесу їх хімічного розкладання у виробництві пігментного діоксиду титану.

Актуальність даної роботи полягає у тому, що в ній вирішується задача виявлення причин, які обумовлюють низьку реакційну здатність зміненого ільменіту, а також визначення можливих способів інтенсифікації процесу його хімічного розкладання, що дозволить підвищити ступінь використання сировини, зменшити собівартість продукції, а також кількість промислових відходів (за рахунок переробки рутилізованих шламів).

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» за держбюджетними науково-дослідними роботами

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).

Таким чином, дослідження, спрямовані на розробку фізико-хімічних основ та удосконалення технології сульфатнокислотного вилуговування титану із ільменітових концентратів Малишевського родовища, 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 акти випробування та впровадження, що наявні в дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах (українська, англійська), вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел з 148 найменувань, трьох додатків на 9 сторінках, містить 52 рисунка, 13 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 218 сторінок.

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 ільменітових концентратів у виробництві пігментного діоксиду титану та наголошують ті проблеми, які існували на початку роботи Дубенко А.В. Оглядовий розділ логічно закінчується переліком нез'ясованих питань та формулюванням задачі дослідження.

Оцінюючи методику експерименту, треба відзначити значний обсяг і високий науково-методичний рівень роботи, проведеної дисертантом. Здобувач слушно використала математичне моделювання (визначення фізико-хімічних умов процесу вилуговування), термогравіметричні і диференціально-термічні методи дослідження (вивчення процесів утворення солей $Ti(SO_4)_2$ і $TiOSO_4$); спектрофотометричний аналіз (визначення вмісту титану, феруму, фторид-іонів в одержаних розчинах після вилуговування); потенціометричний аналіз (визначення закономірностей процесу адсорбції/десорбції домішок електролітів на/з поверхні гідратованого діоксиду титану); ЯМР-спектроскопію (вивчення властивостей сульфатної кислоти); сканувальну електронну мікроскопію, рентгенодифракційний метод (визначення фазового складу і розмірів частинок ільменітового концентрату і шламу); регресійно-статистичний метод, багатофакторний експеримент (планування експерименту і дослідження математичної моделі). 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 підвищення ефективності виробництва діоксиду титану за рахунок розширення сировинної бази виробництва, підвищення ступеню переробки змінених ільменітів та зменшення накопичення промислових відходів.

3. Наукова новизна результатів роботи

Наукова новизна результатів роботи полягає у тому, що описані у дисертації результати отримано вперше.

Найцікавішими, на мій погляд, є такі результати:

- Вперше 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.

- Вперше встановлено, що використання ультразвуку та плазмохімічної активації сульфатної кислоти не інтенсифікують процес сульфатнокислотного вилуговування, а, навпаки, знижують ступінь вилучення титану, що обумовлено прискоренням полімеризації гідросокомплексів титану.

- Показано, що з підвищенням температури понад 190°C і концентрації H_2SO_4 понад 85 мас.% ефективність вилучення титану в процесі сульфатизації зміненого ільменіту різко знижується, що пояснюється процесами полімеризації сполук титану і зменшенням у розчинах кількості гідратованих молекул H_2SO_4 ;

- На підставі термодинамічного аналізу систем $\text{TiO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ і $\text{TiO}_2\text{--NaF--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ доказана можливість самовільного розчинення рутилу в H_2SO_4 з утворенням солей $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ і TiOSO_4 . Експериментально доведено, що гальмування цих реакцій відбувається внаслідок кінетичних труднощів руйнування кристалічної ґратки рутилу.

- Вперше запропоновано розглядати кислотне розкладання рутилу в присутності добавок NaF як гомогенно-гетерогенний каталітичний процес, в якому фторид-іони виконують роль біфункціонального каталізатора, оскільки встановлено, що добавки NaF інтенсифікують реакцію між сульфатною кислотою і рутилом, знижуючи енергію активації з 62,5 до 45,0 кДж/моль..

- Запропоновано 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.

5. Практичне значення отриманих результатів

Вперше розроблено рекомендації щодо оптимальних умов та удосконалення процесу вилуговування зміненого ільменіту, а саме рекомендовано проводити додаткову переробку рутилвмісного шламу, одержаного в процесі сульфатизації ільменітового концентрату. Розроблені рекомендації щодо оптимальних умов та вдосконалення процесу вилуговування дозволили після розкриття сировини

збільшити ступінь вилуговування титану в розчин до 95%, що значно знижує відходи виробництва діоксиду титану та зменшує собівартість його виробництва. Запропонована інтенсифікація процесу сульфатнокислотного вилуговування шляхом розділення основної стадії хімічного розчинення ільменіту на два етапи: сульфатнокислотне вилуговування зміненого ільменітового концентрату (концентрація H_2SO_4 85 мас.%, $T = 190^\circ\text{C}$) та сульфатно-фторидна переробка рутилізованих шламів (додавання NaF в реакційну суміш в мольному співвідношенні $\text{Ti:F}=1:2$, $T = 100^\circ\text{C}$, концентрація H_2SO_4 85 мас.%).

Переконливим доказом обґрунтованості наукових положень і висновків є акт випробування від ТОВ «Науково-дослідний і проектний інститут титану» (м. Запоріжжя), в якому підтверджується ефективність запропонованого сульфатно-фторидного способу переробки рутилізованих шламів, та впровадження одержаних результатів роботи в навчальний процес у ДВНЗ УДХТУ.

4. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Матеріал дисертації повністю викладено в 22 наукових працях, з яких 2 патенти на корисну модель; 9 наукових статей, що проіндексовані міжнародною наукометричною базою даних Scopus, у тому числі 3 статті в закордонних періодичних виданнях; та доведено до відома наукової спільноти у доповідях на 11 міжнародних конференціях. Індекс цитування (*h*-індекс) здобувача згідно бази даних Scopus – 3. В цілому, рівень і кількість публікацій та апробації матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України.

Зауваження щодо представленої дисертаційної роботи:

1. В літературному огляді описаний фторидний спосіб переробки ільменітів такими реагентами, як фторид, гідрофторид та дігідрофторид амонію. На мій погляд, доцільно було б провести експерименти з цими солями для порівняння ефективності застосування фториду натрію.

2. В чому полягає сенс терміну «механічна активація»? Добре відомо, що подрібнення рудної сировини здійснюється для підвищення її питомої поверхні, але це не означає якого-небудь процесу активації. Навпаки, в даному випадку процес подрібнення зміненого ільменіту можна розглядати як дезактивацію, оскільки частина мінералу перетворюється в рутил, який не вилуговується.

3. Незрозуміло використання терміну «хімічна активація». Чому, вибираючи той чи інший реагент для вилуговування титану, ми маємо вважати,

що мова йде про хімічну активацію. У будь-якому випадку мова йде про більшу чи меншу реакційну здатність обраних реагентів по відношенню до складових ільменітового концентрату.

4. В роботі на стор.133 написано, що «... розрив зв'язків –Ti–O–Ti– без додаткових деформацій кристалічної ґратки, більш вигідний при використанні менших за розміром аніонів, в якості яких можна розглядати фторид-іони». Чому не розглядалися, наприклад, хлорид-іони, які є також відносно малими за розмірами?

5. Хотілося б бачити порівняння отриманих кінетичних даних для зміненого ільменіту з експериментальними даними для незміненого ільменіту. Чому не проводили експерименти із незміненим ільменітом?

6. В літературному огляді нічого не сказано про вплив таких факторів інтенсифікації процесу сульфатизації як застосування ультразвуку як фізичного чинника та плазмохімії як хімічного чинника.

7. Чи доречним є розділ 5.4, в якому викладені закономірності десорбції фторидних домішок фторидів на стадії «білої фільтрації»? Яке відношення цей розділ має до теми дисертаційної роботи, яка присвячена інтенсифікації процесу вилуговування?

8. Чому кінетичні дослідження процесу сульфатизації титановмісної сировини були проведені перед вивченням термодинамічної ймовірності перебігу реакцій, адже відомо, що термодинамічні розрахунки є першим кроком досліджень?

9. У оформленні дисертації також є деякі недоліки, а саме: на стор. 127 написано, що «останній член правої частини рівняння (1) розраховували...», проте в тексті немає рівняння (1); в таблицях 4.1, 4.2, 4.3 для ΔS_{298}^0 , помилково вказана розмірність кДж/(моль·К), має бути розмірність Дж/(моль·К); рівняння 3.13, 3.14 (розділ 3, стор. 100) та рівняння 4.2, 4.3 (розділ 4, стор. 110) – однакові; не наведено розмірності величин, що входять в рівняння 3.13, 3.14, 4.2, 4.3, 4.4, 5.2, 5.5–5.16, тощо, що ускладнює аналіз рівнянь.

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.

Висновок. На підставі наведеного аналізу вважаю, що за актуальністю, об'ємом та методичним рівнем досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, науковою новизною та практичною цінністю, рівнем отриманих результатів та висновків, повнотою їх викладення в опублікованих працях, дисертаційна робота відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць, а саме Наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», та вимогам, передбаченим п. 9, 10, 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Вважаю, що здобувач Дубенко Анастасія Вікторівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія).

Завідувач кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії
 Національного технічного університету
 «Харківський політехнічний інститут»
 доктор технічних наук, професор



Вірюк Катерина за списком ДФ 08.078.003
 04.01.2021 р

Голова розової комісії ДФ 08.078.003



Гондус В.І