

## ВІДЗИВ

офіційного опонента Суворіна Олександра Вікторовича на дисертаційну роботу Дубенко Анастасії Вікторівни на тему «Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану», поданої на здобуття ступеня доктора філософії 161 - Хімічні технології та інженерія галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія

**Актуальність теми дисертаційної роботи.** Відомо, що найпоширенішою вихідною сировиною для виробництва пігментного  $TiO_2$  є ільменітові концентрати. В Україні є в наявності великі запасами ільменіту, що складаються з 40 розвіданих розсипних та корінних родовищ. Основні запаси ільменіту зосереджені в формі рудних розсипів Малишевського та Іршанського родовищ. Ільменітові концентрати цих родовищ відрізняються своїм мінералогічним складом і, відповідно, хімічними властивостями й здатністю до подальшої переробки. Ефективність процесів переробки титановмісної сировини визначається багатьма факторами, однак на сьогодні складно визначити оптимальні умови підвищення ефективності процесів вилуговування ільменітових концентратів. Таким чином, виявлення причин, які обумовлюють низьку реакційну здатність ільменітів, а також визначення можливих способів інтенсифікації процесів його хімічного розкладання є актуальними задачами, вирішення яких дозволить підвищити ступінь використання сировини й, відповідно, зменшити кількість промислових відходів.

Дисертаційна робота присвячена 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.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій,** викладених в дисертаційній роботі Дубенко А.В. є достатнім і базується на всебічному та ґрунтовному аналізі науково-технічної літератури щодо технології збагачення ільменіту та отримання продуктів на його основі. Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням відомих сучасних методів аналізу. Одержані нові наукові положення не суперечать існуючим науковим теоріям та положенням.

**Наукова новизна.** На підставі проведених досліджень вперше встановлений вплив механічної активації ільменітової руди, ультразвукової та плазмохімічної активації сульфатної кислоти на інтенсивність процесу сульфатнокислотного вилуговування компонентів ільменітової руди. Встановлений вплив додавання фториду натрію на зниження енергії активації реакції між рутилом та сульфатною кислотою й запропоноване модифіковане кінетичне рівняння за моделлю «сфери, що стискається», яке описує гетерогенний хімічний процес за участю трьох реагентів: одного у твердій фазі - рутилу та двох у рідинній фазі - сульфатної кислоти та фторид-іонів.

**Практичне значення.** На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропонований двохстадійний процес



сульфатного вилуговування компонентів ільменітового концентрату з додаванням фториду натрію на другій стадії, що дозволяє збільшити ступінь вилуговування титану в розчин до 95% й, відповідно, знижує кількість відходів виробництва діоксиду титану та зменшує собівартість його виробництва.

Практична цінність отриманих результатів підтверджується розробкою технологічних процесів, які захищені 2-ма патентами України на корисну модель, а також виконанням робіт відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» та завдань 2-х держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України. Результати дисертаційної роботи впроваджені в умовах ТОВ «Науково-дослідний і проектний інститут титану» (м. Запоріжжя) та в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ.

**Аналіз змісту роботи.** 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 вступі** обґрунтовано актуальність роботи, її зв'язок з науковими програмами та планами, сформульовані мета та задачі дослідження, наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача і основні результати реалізації.

**У першому розділі** наведений огляд та критичний аналіз науково-технічної та патентної літератури щодо особливостей кислотних (хлоридних, сульфатних та фторидних) та лужних способів переробки ільменітових концентратів у виробництві пігментного діоксиду титану. Охарактеризовано фактори, що визначають закономірності протікання процесів вилуговування та напрями їх інтенсифікації. Обґрунтовані основні завдання роботи та вибрані напрямки їх вирішення.

**Другий розділ** містить фізико-хімічну та технічну характеристику вихідних речовин, опис обладнання та методик проведення досліджень при роботі на лабораторних установках та методик аналітичного контролю.

**Третій розділ** містить результати Дослідження хімічного і фазового складу ільменітових концентратів Малишевського родовища. Проаналізовані електронно-мікроскопічні знімки та EDX-спектри зразків ільменітового концентрату. Встановлено, що мольне співвідношення Ti/Fe перевищує стехіометричне майже у 2,4 рази, що свідчить про значний ступінь змінності ільменіту Малишевського родовища.

Наведені результати механічної активації рудної сировини та її вплив на фазовий склад ільменітового концентрату та умови його розчинення в сульфатній кислоті.

Наведені основні результати дослідження кінетики процесу вилуговування ільменітового концентрату в умовах, аналогічним регламентованим ВАТ «Сумхімпром». Показано, що подрібнення ільменітової руди призводить до двох ефектів: збільшення швидкості її хімічного розчинення в сульфатній кислоті та, водночас – до зниження ступеню використання рудної сировини, оскільки в шламах підвищується частка нерозчинного рутилу.



Наведені результати експериментів з визначення впливу ультразвукової активації процесу сульфатизації титан-вмісної сировини. Показано, що застосування ультразвуку на стадії сульфатизації саме зміненого ільменіту є недоцільним, що обумовлено інтенсифікацією процесу незворотної полімеризації оксисульфату титану.

Дослідженнями впливу температури на процес вилуговування саме змінених ільменітових концентратів Малишевського родовища показано, що оптимальною є температура близька до  $180^{\circ}\text{C}$ , оскільки при  $200^{\circ}\text{C}$ , зростає можливість послідовного утворення двох солей  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  і  $\text{TiOSO}_4$ , які переходять в осад у міру зростання вмісту титану в розчині і наявність яких підтверджується результатами термогравіметричного аналізу продуктів розчинення. Визначені константи швидкості та енергія активації процесу розчинення зміненого ільменітового концентрату в сірчаній кислоті.

**В четвертому розділі** наведені результати досліджень з можливості хімічної інтенсифікації сульфатнокислотного вилуговування ільменітового концентрату. Визначений вплив концентрації сульфатної кислоти та її плазмохімічної активації на ефективність процесів вилуговування ільменітових концентратів.

Приведені результати термодинамічного аналізу хімічних перетворень в системах  $\text{TiO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  та  $\text{TiO}_2\text{--NaF--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  та наступними кінетичними дослідженнями обґрунтований вибір фторидного активатора й визначене раціональне співвідношення  $\text{Ti:F}$  в реакційному середовищі.

**У п'ятому розділі** вперше представлені результати досліджень процесу переробки зміненого ільменіту і рутилу сульфатно-фторидним способом. Визначена оптимальна концентрація кислоти в процесі вилуговування сульфатно-фторидним способом, масове співвідношення рідина/тверде та мольне співвідношення  $\text{Ti/F}$ . На підставі проведених досліджень запропонована кінетична модель процесу. Встановлено, що добавки фториду натрію інтенсифікують реакцію між сульфатною кислотою і рутилом за допомогою зниження енергії активації з 62,5 до 45 кДж/моль. Аналіз отриманих кінетичних досліджень дозволяє розглядати кислотне розкладання рутилу в присутності добавок фториду натрію як гомогенно-гетерогенний каталітичний процес, в якому фторид-іони виконують роль біфункціонального каталізатора. Доведено, що використання ультразвуку на стадії відмивки отриманих осадів інтенсифікує процес десорбції домішок з їх поверхні в 2-4 рази.

**В шостому розділі** представлені матеріали щодо розробки технологічної схеми сульфатно-фторидного вилуговування рутилвмісних шламів та оцінка витрат на їх переробку. Наведений опис основних стадій і технологічної схеми, в цілому, переробки рутилвмісних шламів, результати розрахунку матеріального балансу процесу переробки ільменітового концентрату. Техніко-економічними розрахунками доведено, що запропонований спосіб переробки концентратів зміненого ільменіту дозволяє вилучити до 95,9% титану, що в 1,6-1,9 разів вище в порівнянні з класичною технологією вилуговування змінених ільменітів. Загальні витрати на етапі сульфатно-фторидного способу вилуговування складають 38917,2 грн на переробку 1 т ільменітового концентрату.



У додатках наведені: Акт випробувань вилуговування титану із змінених ільменітів Малишевського родовища (ТОВ «Науково-дослідний і проєктний інститут титану»); Акт впровадження в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ результатів дисертаційної роботи; Список публікацій за темою дисертації.

**Повнота викладення здобувачем основних результатів роботи в науково-технічних публікаціях.** Основні положення дисертації опубліковано в 22 друкованих роботах. Серед них: 2 патенти на корисну модель; 9 наукових статей, проіндексовані міжнародною наукометричною базою даних Scopus, у тому числі 3 статті опубліковані закордонних періодичних виданнях; 11 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій різних рівней. Індекс цитування (h-індекс) здобувача згідно бази даних Scopus становить 3.

**Оцінка оформлення дисертації.** Дисертаційна робота оформлені відповідно до існуючих вимог Міністерства освіти і науки України. Здобувач послідовно та доступно викладає матеріал й узагальнює запропоновані рішення, рекомендації та висновки.

#### **Зауваження щодо представленої дисертаційної роботи:**

1. В тексті дисертації (в першу чергу вступ та аналітичний огляд літератури) не обґрунтований вибір ільменіту лише Малишевського родовища. В роботі немає досліджень іншої сировини для порівняння, наприклад, лейкоксенованого ільменіту з Валки-Гацківського родовища, який відноситься до ільменітів з середнім ступенем змінності і має власний «набір» домішок (ванадій, ніобій, скандій). Також не оцінений вплив домішок та можливість додаткового вилучення інших цінних компонентів рудної сировини. В розділах 3 – 5 не з'ясовано чи будуть актуальними встановлені закономірності вилуговування для змінених ільменітів з інших родовищ.
2. В експериментах був використаний ільменітовий концентрат саме з фракцією –40 мкм. За текстом не з'ясовано чому саме ця фракція, а не, наприклад, 60 або 30 мкм.
3. За текстом необхідно було навести пояснення на підставі яких засад ступінь вилучення титану розраховували не на основі загального вмісту титану у руді, як це зазвичай робиться у видобувній промисловості, а на основі тільки «розчинного» титану, тобто без врахування кількості титану, що міститься в рутильній частині сировини. На мій погляд, в тексті дисертаційної роботи необхідно було б детальніше пояснити чому було обрано саме такий спосіб розрахунку ступеню вилучення титану.
4. Зауваження щодо вживаної термінології. За текстом представленої дисертаційної роботи автор посилається на розроблені математичні моделі, які насправді є лише кінетичними моделями. Математична модель обов'язково вміщує, щонайменш, рівняння матеріального балансу по кожній речовині, кінетичні рівняння та рівняння теплового балансу, які вирішуються одночасно.
5. В дисертаційній роботі в розділі 6 при описанні умов переробки сировини та технологічної схеми немає рекомендацій щодо часу проведення процесу вилуговування зміненого ільменіту, хоча в попередніх розділах про це згадується.
6. Представлені результати досліджень відображають лише модельні експерименти. Дисертаційна робота не має результатів досліджень на масштабованих об'єктах. Результати досліджень не апробовані в промислових



умовах, наприклад на підприємстві «Сумихімпром», на яке здобувач неодноразово посилається в тексті.

7. Одним з головних питань сучасних хімічних виробництв є проблема утилізації відходів. В тексті дисертаційної роботи (розділ 6) необхідно було навести хоча б можливі напрями вирішення цієї проблеми.

8. Здобувач стверджує, що склад руди змінюється при помелі. Чому ви вважаєте, що склад змінюється за рахунок хімічної взаємодії, а не в наслідок «розлому» зерна породи за рахунок утворення механічних дефектів або активації поверхні за рахунок розмолу?

Вказані зауваження носять уточнюючий характер й не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи

**Загальний висновок.** Актуальність теми дисертаційної роботи, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, які сформульовані в роботі, їх новизна та достовірність, повнота їх висвітлення у науково-технічних працях, значення отриманих результатів для науки і практики та її завершеність дають можливість зробити висновок, що дисертаційна робота Дубенко Анастасії Вікторівни на тему «Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану» відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць (Наказ МОН України №40 від 12 січня 2017 рю «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п.п. 9, 10, 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р.№ 167), а її автор Дубенко Анастасія Вікторівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія).

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,  
завідувач кафедри хімічної інженерії  
і екології Східноукраїнського  
національного університету  
імені Володимира Даля

Олександр Суворін

Підпис д.т.н., проф., завідувача кафедри хімічної інженерії і екології засвідчую:

Вчений секретар Східноукраїнського  
національного університету  
імені Володимира Даля

Григорій Бойко



*Вікторія Калішова*  
*Гонча Радова*  
*свердла 08.08.003*  
*свердла 07.08.003*  
*Толус В.І.*  
*04.01.2021р.*