

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Нікіфорової Анни Юріївни «Одержання сполук ванадію із відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти»,

яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

16 – Хімічна та біоінженерія

1. Актуальність теми дисертації.

Дисертаційна робота Нікіфорової А.Ю. присвячена експериментальному дослідженню актуальної в науковому та прикладному аспектах задачі комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів (ВВК) виробництва сульфатної кислоти та розробки технологічних параметрів отримання сполук ванадію. У роботі розглядаються фізико-хімічні процеси очищення розчинів вилуговування від арсену та феруму, виділення сполук ванадію і інших компонентів з розчину.

Актуальність даної роботи полягає у тому, що в ній вирішується задача розробки технології вилучення сполук ванадію із вторинних сировинних джерел, оскільки відпрацьовані ванадієві каталізатори (ВВК) є прикладом продукту, який після втрати своїх споживчих якостей з одного боку створює значний тиск на навколишнє середовище, а з іншого – є джерелом кількох цінних компонентів, оскільки вміст ванадію в них на порядок більший, ніж у рудній сировині.

Тому нагальною проблемою сьогодення стало питання переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів для вилучення цінного ванадію на противагу їх захороненню внаслідок високої токсичності складових ВВК, жорстких екологічних вимог до поховання забруднених ванадієм і арсеном відходів та через відсутність в Україні раціональної технології їх утилізації.

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 наукових основ і нових технологій тонкого неорганічного синтезу, мінеральних добрив та ресурсозбереження» (2011–2015 рр. номер держреєстрації 0111U001123), «Розробка нових методів отримання мінеральних добрив, неорганічних наноматеріалів, рідкісноземельних елементів та переробка промислових відходів» (2016–2020 рр. номер держреєстрації 0111U001123), у яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Таким чином, експериментальні і теоретичні дослідження, спрямовані на розробку технології комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів

синтезу сульфатної кислоти, яка вирішить завдання розширення сировинної бази ванадію і зниження екологічного навантаження на довкілля, 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 каталізатору з одержанням ферованадію марки ФВд 50У0,3 (ГОСТ 27130-94, ISO 5451-80) на ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (м. Запоріжжя).

Рукопис написано на 158 сторінках, на яких крім опису розміщено 49 рисунків, 20 таблиць, список використаних літературних джерел з 150 посилань та 2 додатки. У дисертації є вступ, п'ять 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 ванадійвмісної вторинної сировини та наголошують ті проблеми, які існували на початку роботи Нікіфорової А.Ю. Оглядовий розділ логічно закінчується переліком нез'ясованих питань та формулюванням задачі дослідження. Власні розвідані ванадієві руди України бідні і, з екологічних та економічних причин, їх переробка не проводиться. В таких умовах важливе значення отримують процеси вилучення ванадію із вторинної сировини, промислових відходів та напівпродуктів переробки руд інших металів. Встановлено, що одержання сполук ванадію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів набуває економічної доцільності лише за умови комплексної переробки їх цінних компонентів та вирішенні завдання захисту довкілля від токсичних складових. Сформульована мета роботи: розробка процесу комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів виробництва сульфатної кислоти з одержанням сполук ванадію, сульфатів лужних металів і знешкодження основних домішок.

Оцінюючи методику експерименту, треба відзначити значний обсяг і високий

науково-методичний рівень роботи, проведеної дисертантом. Здобувач слушно використав об'ємні методи аналізу для визначення вмісту ванадію та сульфатів в розчинах, вихідній сировині та продуктах переробки ВВК; фотометричні методи для визначення вмісту арсену в розчинах, вихідній сировині, відходах та в нерозчинному залишку вилуговування; рентгенофазовий аналіз для встановлення фазового складу сировини та ванадієвих концентратів; спектрофотометричний аналіз ванадійвмісних розчинів; атомно-абсорбційний метод визначення концентрацій іонів металів та феруму в сировині та водних розчинах; скануюча електронна мікроскопія для дослідження поверхневої структури ВВК; термодинамічні розрахунки для дослідження розчинності в системі $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$. Теоретичні розрахунки та статистичну обробку експериментальних даних здійснювали з використанням пакетів стандартних прикладних програм. 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 комплексної переробки ванадій-вмісної вторинної сировини на основі експериментального і теоретичного обґрунтування хіміко-технологічного процесу переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу сульфатної кислоти.

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:

- Запропоновано використання кінетичної моделі Дікінсона-Хіла відновного вилуговування ванадію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів водними розчинами сірчаної кислоти та сульфур(IV) оксиду. Показано, що згідно обраної кінетичної моделі швидкість вилучення ванадію визначається дифузисю двох реагентів через шар нерозчинного продукту реакції. Визначені уявні порядки реакції по іону гідрогену та ванадил-катіону. Розраховано умовну енергію активації.
- Показано, що іони феруму(II) та арсену(III) можуть бути селективно окиснені гідроген пероксидом при $\text{pH}=2$ в присутності іонів ванадію(IV). Після селективного окиснення феруму(II) та арсену(III), нейтралізація розчинів ванадію(IV) до $\text{pH}=2,8$ дозволяє осадити і вивести до 80–90% арсену у вигляді суміші рентгеноаморфних феруму(III) арсенату та гідроксиду зі зв'язуванням у осад до 10-15% ванадію.
- На основі термодинамічних розрахунків та експериментальних даних встановлено, що в присутності сульфатів лужних металів використання вапна для нейтралізації

розчинів відновного вилуговування ВВК в діапазоні рН=8,0–9,0 при 60°C не супроводжується утворенням нерозчинних ванадатів кальцію. Нейтралізація вапном дозволяє досягти вилучення із розчинів арсенат-іонів до рівнів нижче ГДК.

- Встановлено кінетичні параметри окиснення ванадію(IV) киснем в розчинах вилуговування ВВК при рН=8,0–9,0 в присутності гідроксиду кальцію. Показано, що гіпс інгібує процес окиснення ванадію(IV), а сполуки феруму(III) виступають каталізаторами процесу. Визначено умовну енергію активації 61,8 кДж/моль, що відповідає кінетичному контролю процесу.

4. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Матеріал дисертації повністю викладено в 15 наукових працях, з яких 5 статей у наукових фахових виданнях, 2 патенти України на винахід, 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

На підставі теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень розроблена технологія комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти. Розроблена технологія пройшла успішні дослідно-промислові випробування на ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (м. Запоріжжя). Одержані дослідні зразки концентрату на основі ванадату кальцію, діатоміту та сульфату калію. З концентратів алюмотермічним методом одержано ферованадій марки ФВд 50У0,3 (ГОСТ 27130-94, ISO 5451-80). Новизна запропонованої технології підтверджена патентами України.

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. Введення такого структурного елементу як «Скорочення та умовні позначки» (ДСТУ 3008:2015) значно полегшило б сприйняття роботи.

3. Чому кінетичні дослідження процесу були проведені без вивчення термодинамічної ймовірності перебігу реакцій, адже відомо, що термодинамічні розрахунки є першим кроком досліджень? В роботі не один раз стверджується про проведення термодинамічних розрахунків, але не наведено жодного значення термодинамічних функцій. Наприклад, на стор. 58 дисертації значення $K=2,21 \cdot 10^{-2}$ для рівняння (3.4) та $K=3,5 \cdot 10^4$ для рівняння (3.5), також на стор. 76 дисертації та на стор. 9

автореферату для (реакції 3.15) приведені значення констант рівноваги $K_p=3,8 \cdot 10^{-3}$, проте не зазначено за якої температури (адже константа рівноваги, наприклад, реакції (3.15), досить сильно залежить від температури, змінюючись майже на порядок за умови зміни температури від 30°C до 90°C), до того ж не зрозуміло з тексту, це літературні дані чи результати власних розрахунків, оскільки немає відповідного посилання або результатів розрахованих термодинамічних функцій за різних температур для подальшого розрахунку константи рівноваги. Доцільно було б провести власні розрахунки термодинамічних функцій та констант рівноваги за різних температур для основних реакцій.

4. В науковій новизні на стор. 18 дисертації та стор. 2 автореферату вказано, що «запропоновано кінетичну модель ($k\tau=1/5(1-\alpha)-5/3-1/4(1-\alpha)-4/3+1/20$) відновного вилуговування ванадію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів водними розчинами сірчаної кислоти та сульфур (IV) оксиду», проте це модель Дікінсона-Хіла, яка використана здобувачем для опису кінетики процесу.

Для опису кінетики процесу вилуговування обрано модель Дікінсона-Хіла (3.12), що описує випадок, коли швидкість процесу вилуговування залежить від товщини шару інерту і концентрації двох реагентів або продуктів реакції. Проте не пояснюється, чому обрано саме цю модель, які її переваги, чим відрізняються інші моделі, що наведені в таблиці, окрім того на кожен з моделей, що наведені в таблиці 3.3, немає посилань, що ускладнює їх аналіз. Доцільно було б зробити короткий власний порівняльний аналіз цих моделей, окрім посилання на авторів [119].

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, безпосередньо (стор. 124), окиснення (стор. 125), гіроксиду (стор. 126), вилуговування (стор. 131), розчининяє (132), виплавлення замість виплавлення (132), чотирьохвалентного замість чотиривалентного (стор. 35) та ін. На стор. 48 R – «універсальна газова постійна» замість «універсальна газова стала»; в рівнянні (2.4) об'єм в різних одиницях (мл та л) в одній формулі; константа рівноваги позначається, не зрозуміло з якої причини, трьома різними способами – K , K_p , $K_{\text{рівн}}$; ступінь вилуговування ванадію (α), % в рівнянні (3.6) на стор. 61, проте далі по тексту на стор. 102 (рис. 4.12 – залежність $\ln \alpha$ для V^{4+} від часу окиснення киснем) на графіку по осі ординат – $\ln((C_0-C)/C_0)$; T – температура по тексту приведена в К та °C, що ускладнює аналіз результатів; список використаних джерел має бути оформлено за єдиними вимогами (наприклад, джерела 22, 25, 27, 28, 29, 32, 33, 36, 41 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.

Дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні, поставлені задачі досліджень вирішені, мета досягнута. Матеріал дисертації викладено грамотно, чітко та логічно, отримані результати мають наукову та практичну цінність для технології неорганічних речовин.

Дисертація Нікіфорової А.Ю. є завершеною науковою працею, в якій зроблено вагомий внесок у вирішення однієї з найважливіших проблем сьогодення, пов'язаної із розробкою технології переробки ванадійвмісної 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 відпрацьованих ванадієвих каталізаторів. Практична значущість роботи полягає в тому, що її результати та рекомендації дозволили запропонувати новий, ефективний, більш економічний і швидкий спосіб комплексної переробки відпрацьованого ванадієвого каталізатора з одержанням концентрату на основі ванадату кальцію, діатоміту та сульфату калію, з якого алюмотермічним методом одержано ферованадій марки ФВд 50У0,3 (ГОСТ 27130-94, ISO 5451-80).

Висновок. На підставі наведеного аналізу вважаю, що представлена дисертація Нікіфорової Анни Юріївни «Одержання сполук ванадію із відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти» 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 Нікіфорової Анна Юріївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент,
кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри біотехнології,
біофізики та аналітичної хімії
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»

Наталія МАСАЛІТІНА



Підпис: _____
СВІДЧУЮ:
Офіційний секретар
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»
Заковоротний О.Ю.
20 21 р.

*Відсутнє наріччє
до спеціаліста 20.07.2013
21.07.2013*

Вчений секретар М.В. Макаренко Н.П.