

ВІДЗИВ

офіційного опонента Суворіна Олександра Вікторовича
на дисертаційну роботу НІКІФОРОВОЇ АННИ ЮРІЇВНИ на тему
«ОДЕРЖАННЯ СПОЛУК ВАНАДІЮ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ
КАТАЛІЗАТОРІВ ВИРОБНИЦТВА СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ», поданої на
здобуття ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 –
технологія неорганічних речовин

Актуальність теми дисертаційної роботи. На сьогодні Україна імпортує не менше 5000 т/рік ванадію у вигляді різних сполук для забезпечення потреб металургійної та хімічної промисловості. В той же час в Україні вже накопичено від 3 до 5 тис. т токсичних ванадій- вмісних відходів з щорічним приростом близько 300 т. При цьому, вміст сполук ванадію в таких відходах не рідко перевищує їх вміст в традиційних видах ванадієвих руд. До того ж, при складуванні, переробці чи похованні таких відходів виникає значна екологічна небезпека потрапляння токсичних компонентів у навколишнє середовище. Відсутність в Україні власних покладів ванадій- вмісних руд, придатних з економічної та екологічної поглядів до промислової розробки, приводять до необхідності розробки сучасних технологій одержання сполук ванадію із вторинної сировини. Виходячи з цього, розробка технології саме комплексних технологій переробки ванадій- вмісних промислових відходів, зокрема відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти, є актуальним завданням.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі Нікіфорової А.Ю. є достатніми і базуються на ґрунтовному аналізі науково-технічної літератури щодо технології переробки відпрацьованих ванадій- вмісних каталізаторів та отримання товарних продуктів на основі сполук ванадію. Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням відомих сучасних методів аналізу. Одержані нові наукові положення не суперечать існуючим науковим теоріям та положенням.

Наукова новизна полягає у визначенні кінетичних параметрів процесів вилуговування компонентів відпрацьованого ванадій- вмісного каталізатора окиснення SO_2 до SO_3 водними розчинами сірчаної кислоти та сульфур (IV) оксиду, а також окиснення ванадію(IV) киснем та селективного окиснення іонів феруму(II) й арсену(III) гідроген пероксидом у розчинах вилуговування.

Практичне значення. На основі проведених теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень запропонована технологія комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу H_2SO_4 . Розроблена технологія пройшла успішні дослідно-промислові випробування на ТОВ

«МЕТАЛ СИНТЕЗ» у 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). Практична цінність отриманих результатів підтверджується 2-ма патентами України.

Аналіз змісту роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаної літератури та додатків. Повний обсяг дисертації становить 158 сторінок друкованого тексту, містить 20 таблиць, 49 рисунків, список використаних джерел налічує 150 найменувань.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи; сформульовано мету роботи, завдання, об'єкти і методи досліджень, зв'язок роботи з науковими програмами та планами; представлено наукову новизну та практичне значення, особистий доробок автора при виконанні, апробації і реалізації результатів досліджень; наведено дані про публікації, обсяг і структуру роботи.

У **першому розділі** висвітлені питання сировинної бази ванадію. Наведений огляд та критичний аналіз науково-технічної та патентної літератури щодо особливостей різних способів переробки відпрацьованих ванадій- вмісних каталізаторів. Охарактеризовано фактори, що визначають закономірності протікання процесів вилуговування компонентів відпрацьованих ванадій- вмісних каталізаторів та напрями їх інтенсифікації. Обґрунтовані основні завдання роботи та вибрані напрямки їх вирішення.

Другий розділ містить інформацію щодо фізико-хімічної та технічної характеристики вихідних речовин, наведений опис обладнання та методик проведення досліджень при роботі на лабораторних установках, методів проведення досліджень та методик аналітичного контролю.

У **третьому розділі** представлені результати дослідження хімічного і фазового складу відпрацьованих ванадій- вмісних каталізаторів виробництва сірчаної кислоти, закономірностей вилуговування ВВК розчинами сірчаної кислоти різної концентрації, у тому числі з дозуванням гідроген пероксиду. Зокрема визначені раціональні інтервали варіювання такими технологічними параметрами, як початкова концентрація сірчаної кислоти, її надлишок, температура. Наведений вплив ступеня диспергування відпрацьованого каталізатора та гідродинамічного режиму на ступень вилучення основних компонентів та домішок з відпрацьованого каталізатора. Експериментально підтверджений позитивний вплив додавання перекису водню на ступінь вилучення ванадію з відпрацьованого каталізатора та перешкоджання вилучення солей ванадію з каталізаторів при наявності в них сульфатованадату рубідію. Показано, що підвищенню ступеня вилуговування сполук ванадію з відпрацьованих каталізаторів сприяє його відновлення до сульфату

ванадилу(IV). На підставі проведених експериментальних досліджень запропоновані кінетичні рівняння, які описують процеси вилучення основних компонентів з відпрацьованих каталізаторів в розглянутих умовах.

У **четвертому** розділі вперше наведені результати досліджень щодо очищення розчинів, отриманих після відновного вилуговування компонентів з відпрацьованих каталізаторів від домішок арсену та феруму й осадженню ванадієвих концентратів з використанням різних осаджувачів. На підставі теоретичних розрахунків та чисельних експериментальних досліджень рекомендовані технологічні параметри процесу очищення ванадій- вмісних розчинів, отриманих після переробки каталізаторів, від домішок. Отримане кінетичне рівняння окиснення ванадію(IV) в присутності $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Доведена можливість одержання з очищених розчинів вилуговування ванадату кальцію і ванадату амонію з вилученням >99% та декаванадієвої кислоти з вилученням 97-99%.

Показано, що з концентрату на основі ванадату кальцію з вмістом ванадію 24%, за запропонованих умов, можливо отримати товарний ферованадій. З концентрату на основі ванадату амонію - V_2O_5 кваліфікації "ч", а з концентрату на основі декаванадієвої кислоти - технічний пентаоксид ванадію, що відповідає вимогам сировини для виплавки ферованадію і пентаоксид ванадію марки "ч".

У **п'ятому розділі** на підставі проведених досліджень представлені запропонована принципова технологічна схема утилізації відпрацьованих ванадій- вмісних каталізаторів конверсії SO_2 та її опис. Запропонована схема дозволяє отримувати ванадат кальцію, сульфат калію, діатоміт у вигляді товарних продуктів та сконцентрувати арсен у суміш малорозчинних феруму(III) гідроксиду й арсенату. На підставі отриманих експериментальних даних приведений розрахунок матеріального балансу, визначено витратні коефіцієнти за сировиною. зроблено оцінку економічних витрат на сировину й енергію для одержання 1т ванадію у вигляді ванадату кальцію.

Розрахунками показаний економічний ефект, який становить 395662 грн/т отриманого ванадату кальцію.

У **додатках** наведені: Список праць, опублікованих за результатами дисертації та Акт випробувань розробленої технології відпрацьованих ванадієвих каталізаторів з отриманням ванадієвого концентрату та ферованадію на ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (м. Запоріжжя).

Повнота викладення здобувачем основних результатів роботи в науково-технічних публікаціях.

Основні положення дисертації опубліковано в 15 наукових працях, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 проіндексовані в

наукометричній базі SCOPUS), 8 тезах доповідей наукових конференцій різних рівнів, 2 патентах України на винахід.

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

Зауваження щодо представленої дисертаційної роботи:

1. На рис. 3.9 представлена залежність ступеня вилуговування ванадію α від концентрації сірчаної кислоти при різних мольних співвідношеннях гідроген пероксиду та ванадію, однак пояснення до цього рисунку свідчать, що замість чисельних значень концентрації сірчаної кислоти повинні бути чисельні значення кислотності середовища. Що є правильним? До того ж, якщо у рівнянні 3.6, яке описує площину поверхні, зображеної на рис. 3.9, концентрацію сірчаної кислоти та мольне співвідношеннях гідроген пероксиду до ванадію будуть дорівнювати 0, чисельне значення вилуговування ванадію α (у % мас) становитиме 1,56. Пояснення щодо цього за текстом відсутні. Теж саме стосується рівняння 3.8.

2. Відповідно до рівнянь 3.9 та 3.10, якщо в системах відсутній гідроген пероксид (тобто співвідношення $\frac{\nu(H_2O_2)}{\nu(V)} = 0$) частка гідроген пероксиду повинна становити 0 (оскільки гідроген пероксид відсутній). За даними рисунків 3.11 та 3.12, частка гідроген пероксиду завжди більше 0 за різних концентрацій сірчаної кислоти. Пояснення щодо цього за текстом відсутні.

3. В розділі 2 та підрозділі 3.4 відсутня інформація щодо умов дозування у систему SO_2 . Це ускладнює тлумачення отриманих результатів.

4. Зауваження до оформлення результатів досліджень. Результати, що представлені в таблиці 3.3 та рисунках 3.17 – 3.19 важкі для сприйняття та аналізу. Доцільно було б представити ці дані у вигляді таблиці, але з чисельними значеннями констант, достовірністю апроксимації та значеннями енергії активації.

5. З пояснень щодо рівнянь 3.13, 4.7, 4.8 не відомо, яку розмірність має константа швидкості.

6. До таблиці 3.4 доцільно було б додати чисельні значення концентрації V та As в отриманих кінцевих розчинах для оцінки ступеню розділення компонентів відпрацьованих каталізаторів саме при їх вилученні.

7. В таблиці 4.1. не зазначені одиниці вимірювання, що ускладнює тлумачення наведених даних.

8. За текстом розділу 5 не зазначений склад утворюваних відходів та способи їх утилізації.

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 Нікіфорової Анни Юріївни на тему «Одержання сполук ванадію із відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти» відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць (п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567) щодо кандидатських дисертацій, а її автор Нікіфорова Анна Юріївна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – Технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент:

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

О.В. Суворін

Підпис д.т.н., проф., завідувача кафедри хімічної інженерії та екології
О.В. Суворіна засвідчую:

Вчений секретар Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля, к.т.н., доц.

Г.О. Бойко



Група керівників
Д 08.078.02 15.04.2021р.
Вчений секретар *М.Ф. Макаренко Н.П.*