

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Писаренко Сніжани Василівни на тему «Лужне вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища», представлену на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань «16 Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю «161 Хімічні технології та інженерія»

### Актуальність теми дисертації

Україна володіє великими запасами ільменіту, що складаються з 40 розвіданих розсипних і корінних родовищ, на 16-ти з яких зараз проводиться промисловий видобуток і збагачення. Основні запаси зосереджені в формі рудних розсипів Малишевського та Іршанського родовищ. Одержані з цих родовищ ільменітові концентрати, відрізняються своїм мінералогічним складом і, відповідно, хімічними властивостями. Так, наприклад, переробка ільменітових концентратів Малишевського родовища сульфатнокислотним способом вилуговування, навіть при використанні найбільш «жорстких» умов сульфатизації (200°C, 96% сульфатна кислота), не дозволяє повністю розкривати вихідний рудний матеріал (ступінь вилучення титану не перевищує 50-60%). Це, в свою чергу, призводить до відносно низького ступеня використання сировини, накопиченню промислових шламів та зниженню загальної ефективності виробництва. Основною причиною низького ступеня переробки ільменітів вважається висока ступінь їх змінності. Вважається, що при тривалому вивітрюванні руди за рахунок винесення двовалентного феруму, відбувається збагачення ільменіту титаном (так званий процес лейкоксенізації титанової руди). Вміст  $\text{TiO}_2$  в таких ільменітах досягає 60-65 мас.% і вище, що робить їх менш придатними для сульфатнокислотного способу їх переробки.

Очевидно, що розробка можливих способів інтенсифікації процесу хімічного розкладання змінених ільменітів є актуальною задачею, вирішення яких дозволить підвищити ступінь використання сировини та зменшити собівартість продукції. Автор дисертаційної роботи пропонує вирішити це завдання способом лужного вилуговування. Не дуже зрозуміло навіщо в дисертації так доскіпливо розглядаються процеси переробки ільменітів родовищ Єгипту, Китаю, Шрі Ланки, Індії, Австралії або Нової Зеландії, якщо вони не мають відношення до складу українських титанових руд і тим паче не відносяться до лужного вилуговування. Слід відмітити, що метод

лужного вилуговування не є новим і його принципові переваги, як і недоліки добре відомі. Цей метод представляє собою комбінацію спікання вихідної руди з лугом та подальшого кислотного вилуговування одержаного продукту. Позитивним аспектом даного методу є те, що в процесі лужного спікання сполуки кремнію перетворюються на добре розчинні силікати, що дозволяє переробляти руди, які містять значні кількості мінералів кремнію. Однак, через високу вартість лугів, використовуваних при переробці титановмісної сировини, а також значної витрати кислоти на процес подальших стадій нейтралізації і кислотного вилуговування титану, даний метод вважається невиправданим для переробки бідних на титан руд.

Незважаючи на таку загальноприйняту думку, Писаренко Сніжана Василівна зі своїм науковим керівником обирають саме цей метод і ставлять метою дослідження визначення оптимальних умов проведення процесу лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища. Цікаво відмітити, що вже на стадії планування досліджень ставиться завдання не одержувати діоксид титану, як цільовий продукт класичних виробництв з переробки ільменіту, а зупинитись на стадії одержання проміжного продукту – титанату калію. Тому були заплановані дослідження з визначення сфери використання такого продукту процесу лужної переробки ільменітового концентрату, а саме його використання в якості фотокаталізатору. Безсумнівно, що такий підхід здешевлює технологію переробки ільменіту, але виникає нова проблема – наскільки багато потрібно виробляти калію титанату, що робити з ним після зниження фотокаталітичної активності, в яких галузях промисловості і в якій кількості в ньому є потреба і т.п.

Отже, актуальність дисертаційної роботи можна сформулювати як пошук альтернативної технології хімічної переробки ільменітів Іршанського родовища. Звісно, що без доскіпливого вивчення цього процесу неможливо отримати відповіді на вище наведені питання і тому проведені дослідження мають безсумнівне теоретичне і практичне значення.

### **Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни**

В результаті проведених досліджень була отримана певна наукова новизна, а саме:

1. На підставі термодинамічного аналізу систем  $\text{FeTiO}_3\text{--NaOH--O}_2$  і  $\text{FeTiO}_3\text{--KOH--O}_2$  доказано, що ільменіт може самовільно реагувати з лугами і киснем з утворенням нових фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  або  $\text{K}_2\text{TiO}_3$ . Для досліджених систем зміни енергії Гібса за стандартних умов складають, відповідно,  $-420$  і  $-840$  кДж/моль та з ростом температури їх значення лінійно зменшуються.
2. Вперше показано, що швидкість лужного розкладання ільменіту в атмосферних умовах при дворазовому надлишку лугу в інтервалі температур  $180\text{--}260$  °С добре описується моделлю гетерогенного процесу "стисненої сфери" з лімітуючою стадією хімічної реакції. Уявна енергія активації процесу  $22$  кДж/моль свідчить про кінетичний режим проходження процесу і помірний вплив зростання температури на ступінь лужного розкладання ільменіту.

Нажаль, в дисертації не описана статистична обробка результатів вимірювань. Тому достовірність наукових результатів забезпечується лише опосередковано, а саме комплексом отриманих закономірностей, які не суперечать відомим фізико-хімічним закономірностям перебігу гетерогенних хімічних процесів.

Наукова мета і поставлені завдання в дисертаційній роботі виконані практично повністю. Писаренко С.В. повною мірою оволоділа методологією досліджень в галузі проблематики лужного розкладання ільменітової руди.

### **Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності**

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Писаренко С.В. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності «161 Хімічні технології та інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Хімічні технології та інженерія».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям переробки мінеральної сировини.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Писаренко Сніжани Василівни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації,

плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

### **Мова та стиль викладення результатів**

Дисертаційна робота написана українською мовою. Автор дисертаційної роботи дотримується загальноприйнятої термінології, що відповідає науковим стандартам та є доречним. Викладення матеріалу в дисертації є послідовним та логічним. Стиль мовлення є аргументованим та науково-обґрунтованим, що забезпечує чіткість та точність викладення матеріалу в дисертаційній роботі.

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури та додатку. Загальний обсяг дисертації 159 сторінок.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційного дослідження, сформульовано мету та завдання, окреслено об'єкт, предмет і методи дослідження, описано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено огляду сучасних джерел літератури щодо методів переробки титановмісної руди. Особлива увага приділена перспективам лужного вилуговування титану, яке вважається альтернативним способом переробки ільменіту.

Другий розділ дисертаційної роботи присвячений об'єктам, методам та методикам дослідження.

Третій розділ дисертації присвячений аналізу фізико-хімічних характеристик ільменіту Іршанського родовища. Представлено результати досліджень методами скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом, ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенівської дифракції. Виконано термодинамічні розрахунки для реакцій ільменіту з калій та натрій гідроксидами. Представлено результати кінетичних досліджень процесу лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом, визначені його оптимальні умови процесу та обрана адекватна кінетична модель.

Четвертий розділ присвячений проведенню досліджень адсорбційних та фотокаталітичних властивостей синтезованого калій титанату щодо двох барвників – катіонного і аніонного.

П'ятий розділ присвячений розробці технологічної схеми виробництва калій титанату шляхом лужного вилуговування ільменіту. Наведено

детальний опис ключових етапів процесу вилуговування, а також виконано розрахунок матеріального балансу.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи**

Наукові результати дисертації висвітлені у 21 науковій публікації здобувача, серед яких 4 статті: 1 стаття у закордонному виданні, 1 стаття у науковому виданні, що включено на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 3 статті у періодичних наукових виданнях, що проіндексовані у базах даних Web of Science та/або Scopus і які віднесені до третього квартилю (відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank). Також результати дисертації були апробовані на 12 наукових фахових конференціях.

Наукові праці здобувача мають високий науковий рівень, що підтверджується публікаціями у виданнях, що належать до третього квартилю. У всіх публікаціях дотримано принципи академічної доброчесності.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

### **Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи**

1. Проведена велика робота з літературного огляду за темою переробки титановмісної сировини. Незрозуміло навіщо так детально розглядати технологічні схеми кислотного вилуговування титану з родовищ ільменітів Китаю, Єгипту, Шрі Ланки, Індії, Австралії та Нової Зеландії, якщо темою роботи обрано лужне вилуговування титану.
2. Нажаль в дисертації відсутній розділ з постановки мети і завдань досліджень. Тобто мета і перелік завдань є в рефераті і в преамбулі дисертації, але чомусь відсутні в самому тексті дисертації. Також незрозуміло чому мета роботи на стор. 3 і 19 викладена по-різному.
3. В переліку завдань для досягнення поставленої мети автор вказує на необхідність вивчення фазового складу ільменіту Іршанського родовища, що є дивним, оскільки його промислова розробка без такої інформації була б неможливою. Невже склад рудного концентрату

Іршанського родовища є невідомим і його потрібно додатково визначати?

4. При описі термодинамічних досліджень на стор.92 з'являється дивна нумерація реакцій – 68 і 69. Потім ця нумерація неодноразово повторюється в таблиці і в тексті дисертації.
5. На основі термодинамічних розрахунків був зроблений висновок, що КОН є кращим реагентом для вилуговування, ніж NaOH. Цей висновок не є коректним, оскільки термодинамічні розрахунки підтверджують лише можливість перебігу хімічної реакції. Не зрозуміло чому в дисертації не представлені кінетичні дані по ефективності вилуговування титану цими обома реагентами в однакових умовах. Калію гідроксид у два рази дорожче ніж натрію гідроксид. Для промислових процесів можливість використання більш дешевого реагенту має велике значення.
6. Зауваження до викладення наукової новизни:
  - наукова новизна дисертаційної роботи сформульована в більшій мірі в формі анотації без надання відповідної конкретики;
  - економічна доцільність процесу синтезу калій титанату віднесена до наукової новизни, що не є правильним;
  - встановлений необхідний надлишок лугу та тривалість процесу лужного розкладання руди мають значення для використаної експериментальної установки і при масштабуванні процесу на промислові умови ці параметри можуть змінитися;
  - вказується, що вперше встановлено, що калій титанат володіє фотокаталітичними властивостями процесу деструкції барвників. Використання калію титанату як реагенту для фотокаталітичного очищення стічних вод і можливий механізм його дії, що включає стадію адсорбції барвника, описано в літературі і тому не може вважатися новизною;
  - в науковій новизні вказано, що калій титанат володіє фотокаталітичними властивостями в процесі деструкції таких барвників, як метиленовий синій та конго червоний. Однак в дисертації (розділ 4.2) і у висновках написано, що конго червоний не піддається фотокаталітичному руйнуванню під дією ультрафіолетового опромінення в присутності калій титанату.

7. Незрозуміло чому розділ 3 має назву «Експериментальна частина». А що, розділ 4 – це не експериментальна частина? Очевидно, що дисертант загубив назву третього розділу.
8. В таблиці 3.10 наведені розміри частинок калій титанату, що були розраховані за даними рентгенівської дифракції з використанням формули Шерера. Результати таких розрахунків свідчать не про розмір частинок матеріалу, а про розмір його кристалітів, тобто монокристалів, які під час кристалізації виростають з окремого зародка і ростуть до зіткнення з іншими сусідніми кристалітами. Розмір частинок твердої фази і розмір її кристаліти – це принципово різні речі.
9. В дисертації вказується, що на рисунках 4.6 і 4.7 зображено моделі ізотерм адсорбції. Дуже дивна форма представлення даних – навіщо на кожному рисунку приведена ще раз його зменшена копія? Також необхідно відмітити, що на рисунках представлені не моделі ізотерм, а самі ізотерми в координатах тих чи інших моделей. Яка необхідність використовувати більшість цих моделей, коли вони не призначені для опису адсорбції барвників із розчинів на непористому адсорбенті? Наприклад, дуже дивує висновок про можливість використання ізотерми Тьомкіна. Логарифмічна ізотерма адсорбції була запропонована Тьомкіним для тлумачення результатів адсорбційних вимірів на металевих поверхнях, для яких зміна енергії адсорбції із зростанням заповнення поверхні має фізичний сенс. Для досліджених в дисертації об'єктів таке допущення нічим не виправдано.
10. Загальні висновки повинні починатися з того, що описується науково-технічне завдання, яке вирішено в даній дисертаційній роботі, а не викладання того, що зроблено в хронологічному порядку.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують отриману наукову новизну і практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

### **Висновок про дисертаційну роботу**

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Писаренко Сніжани Василівни на тему «Лужне вилугування ільменітового концентрату Іршанського родовища» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого

розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань «16 Хімічна та біоінженерія». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Писаренко Сніжана Василівна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань «16 Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю «161 Хімічні технології та інженерія».

**Офіційний опонент:**

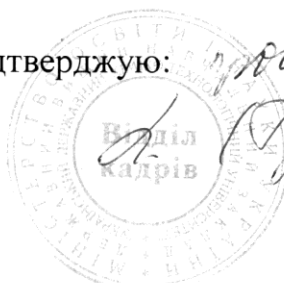
Завідувач кафедри АХіХТХДтаКЗ  
ДВНЗ «Український державний  
Хіміко-технологічний університет»,  
доктор хімічних наук за спеціальністю  
02.00.11 - колоїдна хімія, професор



Микола НІКОЛЕНКО

18 грудня 2023 р.

Підпис проф. Ніколенка М.В. підтверджую:



проф. зах. В.К.  
(Драгова О.У.)