

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Писаренко Сніжани Василівни

на тему «**Лужне вилуговування ільменітового концентрату**

Іршанського родовища»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія

за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертації.

Запаси титанової руди у світі, за різними оцінками, становлять кілька сотень мільярдів тонн. Найбільш поширеним титановмісним мінералом є ільменіт. Фазовий і хімічний склад титанової руди визначається походженням і географічним розташуванням її родовищ. Так, для ільменіту українських родовищ характерний високий вміст титану(IV) оксиду – понад 70 % мас.

Ільменітова руда – природний ресурс із значним потенціалом використання у різних галузях промисловості. Тому розроблення нових та удосконалення існуючих методів перероблення цієї руди однозначно сприятиме економічному розвитку регіонів концентрування її родовищ.

Цільовий продукт і фазовий склад вихідної руди впливають на вибір способу перероблення ільменітової руди. На сьогодні основними способами перероблення титановмісної руди є кислотні, зокрема хлоридний і сульфатний, для яких характерні великі об'єми викидів забруднювачів у навколишнє середовище, значна кількість домішок у продукті, який потребує додаткового очищення. Лужне вилуговування титану із природної титановмісної сировини може стати конкурентоспроможною альтернативою для використання кислотних способів. Порівняно з іншими методами перероблення титановмісної руди, лужне вилуговування ті володіє низкою переваг, а саме: великою швидкістю переведення ті у розчинну форму титанатів, високим ступенем

перероблення сировини, менш токсичним впливом на навколишнє середовище, відсутністю необхідності застосування високовартісного корозійностійкого обладнання.

Необхідно зазначити, що недостатньо вивченими залишаються такі аспекти лужного вилуговування, як визначення оптимальних умов його реалізації, встановлення впливу природи вихідної сировини на протікання хімічної взаємодії між компонентами та механізмів вилуговування.

Відсутність комплексних досліджень перероблення ільменітів українських родовищ (зокрема й Іршанського родовища) з високим вмістом титану(IV) оксиду робить пошук раціонального способу вилуговування ті з такої ільменітової руди актуальним науково-прикладним завданням, що потребує невідкладного вирішення.

Наукові дослідження за тематикою дисертаційної роботи виконано за програмою Міністерства освіти і науки України у межах держбюджетної науково-дослідної роботи «Фізико-хімічні властивості синтетичних твердотільних неорганічних матеріалів» (№ ДР 0122U002273).

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Під час виконання дисертаційної роботи здобувачка отримала нові науково обґрунтовані теоретичні й експериментальні результати у галузі перероблення ільменітових руд, на підставі яких розробила технологію лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища з одержанням цільового продукту – калію титанату, який після очищення від побічних продуктів реакції за розробленою методикою із використанням етанолу володіє фотокаталітичними властивостями у процесах деструкції катіонних барвників.

Ступінь обґрунтованості наукових результатів, висновків і рекомендацій у дисертаційній роботі Сніжани Писаренко є високим і ґрунтується на аналізі джерел інформації за проблематикою перероблення титановмісних руд, правильній постановці мети і завдань досліджень, опрацюванні отриманих

результатів, достовірність яких забезпечено використанням під час виконання досліджень комплексу сучасних методів аналізу (сканівної електронної мікроскопії, рентгеноспектрального елементного мікроаналізу, ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, рентгенівської дифракції, фотоколориметрії, UV/Vis-спектроскопії), коректністю розрахунків основних термодинамічних функцій системи за стандартних умов з використанням електронних баз даних, кореляцією низки результатів із відомими даними літератури, відтворюваністю результатів та їх взаємоузгодженістю.

Перспективність використання результатів дисертаційного дослідження підтверджено актом їх впровадження у навчальний процес кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка, зокрема для викладання таких дисциплін «Хімія твердого тіла», «Хімія функціональних матеріалів», «Методи синтезу та очистки неорганічних сполук», «Сучасні синтетичні неорганічні матеріали», «Green chemistry» для здобувачів вищої освіти першого та другого рівнів вищої освіти спеціальності 102 Хімія.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає у такому:

- доведено, що вилуговування ільменіту калію гідроксидом є термодинамічно вигіднішим процесом, ніж за використання як агента для вилуговування натрію гідроксиду;
- обґрунтовано економічну доцільність синтезу калію титанату вилуговуванням ільменіту (фракція ≤ 71 мкм) калію гідроксидом за мольного співвідношення ільменіту до лугу 1:2 і нагрівання за температури 453 К упродовж 3 год.;
- розвинені наукові уявлення про механізм лужного вилуговування ільменіту калію гідроксидом. Встановлено, що вилуговування ільменіту калію гідроксидом за експериментально визначених умов найбільш вдало описується моделлю «стисненої сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції за низьких значень енергії активації;

- розроблено методику очищення калію титанату, отриманого лужним вилуговуванням ільменіту калію гідроксидом, із застосуванням рециркуляції етанолу в реакційній системі;

- вперше встановлено, що калію титанат, отриманий лужним вилуговуванням ільменіту калію гідроксидом, після очищення від побічних продуктів за розробленою методикою з використанням етанолу володіє фотокаталітичними властивостями у процесах деструкції катіонних барвників (зокрема, метиленового синього);

- встановлено, що адсорбція барвників з їх водних розчинів поверхнею калію титанату описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку, та визначено, що механізм адсорбції полягає у електростатичній взаємодії між функціональними групами поверхні адсорбента та молекулами барвника в розчині, однак адсорбція на межі поділу фаз «адсорбат-адсорбент» є лімітуючою стадією;

- на основі значення енергії адсорбції (менше 2 кДж/моль), розрахованого за рівнянням Дубініна-Радushкевича, підтверджено фізичний характер адсорбції молекул барвника поверхнею калію титанату;

- показано, що синтетичний калію титанат є перспективним фотокаталізатором для деструкції метиленового синього;

- вперше розроблено технологічну схему одержання калію титанату способом лужного вилуговування ільменіту калію гідроксидом, яка дає змогу мінімізувати шкідливі викиди в навколишнє середовище та зменшити витрати під час виробництва калію титанату шляхом рециркуляції етанолу, луку та непрореагованого ільменіту.

Кожне положення наукової новизни переконливо підтверджено відтворюваними достовірними результатами експериментальних досліджень.

Отже, завдання, необхідні для досягнення мети дисертаційної роботи, виконано повністю, а здобувач об'єктивно оволодів методологією наукової діяльності.

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 перероблення 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. Викладення матеріалу в дисертації є послідовним і логічним. Стиль мовлення аргументований і науково-обґрунтований, що забезпечує доступність і точність викладення матеріалу в дисертаційній роботі.

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

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційного дослідження, сформульовано мету та завдання дисертації, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, висвітлено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів, деталізовано особистий внесок здобувача і наведено дані щодо апробації результатів дисертації.

У **першому розділі** наведено дані щодо поширення титановмісної руди, зокрема ільменіту, в Україні та світі, висвітлено залежність фазового і хімічного складу ільменітової руди від місця її генезису та вплив складу на вибір способу перероблення ільменітової руди. Основну увагу зосереджено на критичному аналізі способів перероблення титановмісних руд та показано перспективи лужного вилуговування ільменіту калію і натрію гідроксидами для отримання хімічно активних сполук Ti. Окреслено основні сфери використання титановмісних сполук. Наприкінці розділу сформульовано мету дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** представлено об'єкт, методи та методики досліджень. Об'єктом дослідження обрано ільменітовий концентрат з Іршанського родовища у Житомирській області. Наведено методики лужного вилуговування ільменіту калію гідроксидом, визначення Ti(IV) в розчині, очищення отриманого калію титанату, проведення адсорбційних і фотокаталітичних досліджень, а також методи аналізу очищеного зразка калію титанату (сканівна електронна мікроскопія, рентгеноспектральний елементний мікроаналіз, ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням, рентгенівська дифракція).

У **третьому розділі** наведено результати досліджень фізико-хімічних характеристик (морфології, якісного та кількісного елементного складу, функціональних груп та середнього розміру частинок) ільменіту Іршанського родовища з використанням методів сканівної електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом, ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, рентгенівської дифракції. Виконано розрахунки основних термодинамічних функцій стану системи (зміни ентальпії, ентропії та енергії Гіббса) для процесів лужного вилуговування ільменіту калію і натрію гідроксидами. Проаналізовано вплив розміру частинок ільменіту, мольного співвідношення вихідних компонентів, тривалості вилуговування, температурного режиму на процес лужного вилуговування ільменіту калію гідроксидом, визначено оптимальні умови цього процесу, встановлено механізм вилуговування. Розраховано уявну енергію активації лужного вилуговування,

значення якої (22 кДж/моль) вказує на кінетичний режим протікання процесу з низькою енергією активації. Методом сканівної електронної мікроскопії підтверджено, що середній розмір частинок отриманого калію титанату менший, ніж 200 нм, а частинки схильні до утворення агрегатів. На основі результатів, отриманих із використанням методу рентгенівської дифракції, за формулою Шеррера розраховано середній розмір частинок калію титанату (~32 нм).

У **четвертому розділі** подано результати досліджень адсорбційних і фотокаталітичних властивостей поверхні калію титанату, синтезованого методом лужного вилугування ільменіту Іршанського родовища, щодо барвників – метиленового синього і конго червоного.

Встановлено, що адсорбція барвників з їх водних розчинів поверхнею калію титанату описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку. Визначено, що механізм адсорбції полягає у електростатичній взаємодії між функціональними групами поверхні адсорбента та молекулами барвника в розчині, однак адсорбція на межі поділу фаз «адсорбат-адсорбент» є лімітуючою стадією.

На основі значення енергії адсорбції (менше 2 кДж/моль), розрахованого за рівнянням Дубініна-Радushкевича, підтверджено фізичний характер адсорбції молекул барвника поверхнею калію титанату.

Показано, що синтетичний калію титанат є перспективним фотокаталізатором для деструкції метиленового синього. Встановлено, що фотокаталітична деструкція конго червоного не відбувається, що пов'язано, ймовірно, із низькою здатністю до адсорбції цього барвника на поверхні калію титанату, що є однією з початкових стадій фотокаталізу.

У **п'ятому розділі** розроблено технологічну схему одержання калію титанату способом лужного вилугування ільменіту калію гідроксидом. Наведено детальний опис ключових етапів лужного вилугування ільменіту, а також виконано матеріальні розрахунки цього процесу.

Висновки, загалом, відображають отримані здобувачем найважливіші наукові і практичні результати.

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 висвітлено у 21 науковій публікації здобувача, серед яких: 1 стаття у науковому виданні, включеному на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 3 статті у виданнях, віднесених до першого-третього квартилів (Q1–Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

Результати дисертації було апробовано на 13 наукових фахових конференціях.

Наукові праці здобувача мають високий науковий рівень, що підтверджено публікаціями у виданнях, віднесених до третього квартилю відповідно до класифікації SCImago Journal. В усіх публікаціях дотримано принципи академічної доброчесності.

Отже, наукові результати з кожного розділу експериментальної частини дисертаційної роботи повністю висвітлено у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. У схемі кислотного вилугування ільменіту з використанням флокулянтів на різних стадіях виробничого процесу (с. 38, рис. 1.9) флокулянти не використовують зовсім.

2. Пропущено коефіцієнти перед продуктами та вихідними реагентами у рівняннях реакцій (31) і (52). У рівнянні реакції (64) вказано неправильний коефіцієнт перед водою.

3. На мою думку, доцільно було б заокруглити значення середнього розміру частинок ільменіту (с. 92, табл. 3.2) і середнього розміру частинок калію титанату (с. 111, табл. 3.10) до одиниць.

4. Необхідно зазначити, що результати, які наведено, відповідно, на рис. 3.10 і у табл. 3.6, на рис. 3.11 і у табл. 3.7, на рис. 3.12 і у табл. 3.8, на рис. 4.8 і у табл. 4.9, на рис. 4.9 і у табл. 4.10, на рис. 4.10 і у табл. 4.11, взаємно дублюються.

5. Зважаючи на характер залежності зміни енергії Гіббса від температури для вилуговування ільменіту калію гідроксидом (с. 95, рис. 3.7), можливо, було б доцільно спробувати реалізувати цей процес за температури, нижчої, ніж 453 К.

6. Не зовсім зрозумілим є використання рівнянь Яндера (с. 103, р-ння 3.13) і Журавльова-Лесохіна-Темпельмана (с. 104, р-ння 3.15) для вивчення механізму лужного вилуговування ільменіту калію гідроксидом, оскільки умови їх застосування суттєво відрізняються від тих, за яких здійснювали дослідження, результати яких наведено у дисертаційній роботі.

7. Висновок (с. 105) про те, що лужне вилуговування ільменіту калію гідроксидом найбільш вдало описується швидкістю взаємодії компонентів відповідно до моделі «стисненої сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції (коефіцієнт кореляції – 0,9728), доцільно було б підтвердити на основі порівняння значень коефіцієнта кореляції для усіх використаних моделей.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів, а також 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 вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища» виконана на високому науковому рівні, не

порушує принципів академічної доброчесності та є завершеним науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі перероблення мінеральної сировини. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачено у 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:

доцент кафедри хімії і
технології неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»,
к.т.н.



Юрій СУХАЦЬКИЙ

Підпис доц. Сухацького Ю.В. засвідчую

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ

«26» грудня 2023 року