

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Федоренка Андрія Олександровича
“ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТИТАНУ(III) СУЛЬФАТУ У ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА ТИТАНУ(IV) ОКСИДУ”,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за
спеціальністю 05.17.03 – “Технічна електрохімія ”

Актуальність роботи.

Підвищення вимог до TiO_2 -пігменту, зокрема до його хімічної чистоти й оптичних властивостей, зумовлює необхідність вдосконалення технологічних процесів з одержання та очищення такого продукту. Особливо важливим і водночас складним є очищення технологічних розчинів від іонів $Fe(III)$, які спричиняють небажані забарвлення отримуваного пігменту. Відтак розроблення гнучких технологій, які відповідають сучасним вимогам якості до TiO_2 -пігменту, екологічним вимогам і конкурентоспроможності є перспективним напрямом.

Наявні технології TiO_2 -пігменту включають, переважно, хімічне відновлення іонів $Fe(III)$ у технологічних розчинах. Найчастіше для того використовують залізний брухт, який спричиняє забруднення останніх хромофорами, та дорогий алюмінієвий порошок. Заміна хімічного методу відновлення іонів $Fe(III)$ та іонів титанілу(IV) на електрохімічний дає змогу уникнути введення у розчини додаткових реагентів і тим самим зменшити собівартість продукту та послабити негативний вплив виробництва на навколишнє природне середовище. Відтак розроблення наукових і технологічних засад електровідновлення сполук феруму(III) і титану(IV) є актуальною темою дисертаційної роботи Федоренка А.О.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується й тим, що вона спрямована на розв'язання таких завдань, поставлених у Договорі про науково-технічну та навчальну співпраці Таврійського Національного

університету імені В.І. Вернадського та ПАО “Кримський ТИТАН” (м. Армянськ), де співшукач був виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи Федоренка А.О. забезпечується ґрунтовним аналізом джерел наукової та науково-технічної літератури з теорії катодних процесів у кислих сульфатних розчинах, що містять іони Fe(III) та титану(IV) й технології електрохімічного відновлення технологічних розчинів сульфатного виробництва TiO₂-пігменту. Проаналізовано стан розроблення методів і технологій електрохімічного відновлення за схемами Fe(III) → Fe(II); Ti(IV) → Ti(III). Виявлені головні недоліки існуючих методів та обґрунтована перспективність використання електрохімічного синтезу активного відновника Ti₂(SO₄)₃·8H₂O у технології виробництва TiO₂.

Достовірність отриманих результатів і сформульованих дисертантом висновків підтверджується застосуванням таких методів досліджень: циклічної вольтамперометрії та кондуктометричних вимірювань для встановлення кінетичних параметрів електрохімічних реакцій утворення відновників й ефективності процесів електролізу; методу поляризаційного опору та гравіметрії для дослідження корозійної тривкості електродів у сульфатних розчинах; спектрофотометричного та термогравіметричного аналізів для визначення хімічного складу електролітів й електродів.

Це дало змогу дисертанту одержати нові важливі наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, а також сформулювати обґрунтовані висновки та рекомендації. Основні наукові положення та рекомендації, сформульовані у дисертації, підтверджено позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань розробленої технології.

Наукова новизна.

Вагомими науковими результатами дисертаційної роботи Федоренка Андрія Олександровича можна вважати такі:

1) запропонований естафетний механізм відновлення Fe(III) і Ti(IV) за участю гідрид-іонів, адсорбованих на поверхні катоду, що складає наукове підґрунтя технології електрохімічного синтезу $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$;

2) визначені енергії активації та струму обміну електрохімічної реакції для нержавіючої сталі та ніобію, що стало теоретичним підґрунтям для використання таких матеріалів як катодів для електролізу у розчинах сульфатної кислоти;

3) встановлення високої каталітичної активності ніобію в реакціях відновлення Fe(III) і Ti(IV) у технологічних сульфатних розчинах за рахунок значної енергії зв'язку Nb-H, а також його висока стійкість;

4) встановлення можливості зниження концентраційної поляризації за рахунок перемішування електроліту в електролізерах під дією складової компоненти сили Лоренца з використанням постійних магнітів із зовнішнім і внутрішнім розташуванням магнітних полів;

5) розроблення теоретичних основ електрохімічного синтезу $Ti_2(SO_4)_3$.

Практичне значення одержаних результатів полягає в такому:

1) розробленні електрохімічної технології, яка забезпечує відновлення Fe(III) до Fe(II) та стабілізацію технологічних розчинів від окиснення сполук Fe(II), що дало змогу підвищити білизну TiO_2 -пігменту;

2) пропонуванні використовувати у кислому сульфатному розчині катоду з легованої сталі з ніобієвим покриттям, аноду – легована сталь з MnO_2 -покриттям;

3) розробленні конструкції електролізерів із застосуванням постійних магнітів для електрохімічного синтезу відновника $Ti_2(SO_4)_3$;

4) позитивних результатах лабораторно-промислових випробувань розроблених електродів на ПАТ “Кримський Титан”.

Оформлення дисертаційної роботи.

У першій главі наведено аналіз існуючих джерел наукової, патентної й технічної інформації з сульфатної технології титану(IV) оксиду. На основі порівняння сучасних методів, зосереджено увагу на літературі з питання електрохімічного відновлення іонів титану(IV) і феруму(III) до титану(III) феруму(II) у кислих сульфатних розчинах. Порівняні характеристики конструкцій електродів та електролізерів. Зроблено висновок про економічну й екологічну перевагу електрохімічного методу одержання титану(III) сульфату. У другій главі наведено перелік реактивів і методів, які використовували для досліджень. Описано методики аналітичного контролю сполук титану та феруму у технологічних розчинах. Третя глава охоплює результати експериментальних досліджень та їх аналізу з такого: визначення перенапруги виділення водню на титані, латуні, легованій сталі та ніобії; визначення енергії активації реакцій відновлення водню при застосуванні цих металів як потенційних електродних матеріалів; кінетичних особливостей відновлення титанілу сульфату; визначення перенапруги виділення кисню на робочих електродах; виготовлення робочих електродів. Притім пропонується схема естафетного механізму перенесення іонів гідрогену через ланцюг із молекул води та естафетна схема механізму рекомбінації іонів гідрогену під час електрохімічного відновлення гідратованих катіонів титанілу. Базуючись на результатах експериментів й аналізу наукової літератури запропоновано вибір матеріалів катодів й анодів для електрохімічного відновлення іонів титану(IV) і феруму(III) до титану(III) феруму(II) у кислих сульфатних розчинах. У четвертій главі основна увага зосереджена на фізико-хімічних засадах синтезу титану(III) сульфату, встановленні виходу продукту за струмом і розробленні методів

контролю технологічних розчинів. П'ята глава включає опис запропонованих електролізерів, їх конструктивні особливості та принцип роботи. У шостій главі описано принципову технологічну схему (блок-схему) технології титану(IV) оксиду, яка базується на електрохімічному відновленні іонів титану(IV) і феруму(III) у кислих сульфатних розчинах. Наведені розрахунки витрати електроенергії та економічної ефективності запропонованої технології.

Дисертація написана за використання джерел наукової літератури останніх 5...10 років за темою дисертації.

Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Основний зміст дисертації опубліковано у 29 наукових роботах, а саме у 6 статтях у наукових фахових виданнях, одна з яких в іноземному фаховому журналі наукометричної бази Scopus, 3 патентах України на корисну модель. Апробацію матеріалів дисертаційної роботи проведено на 13 наукових і науково-технічних конференціях, результатами чого є тези.

Дисертаційна робота Федоренка А.О. є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі зі створення наукових основ електрохімічної технології титану(III) сульфату та технологічних засад електрохімічного відновлення титану(IV) і феруму(III) у кислих сульфатних розчинах.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

Зауваження до дисертації.

1. До глави 1. Огляд літератури, наведений у главі 1, базується на посиланнях, половина з яких (26 із 54) – підручники та навчальні посібники. До того ж серед них такі, що видані у 1972 (посилання 14), 1977 (посилання 21), 1981 (посилання 37) роках. Відтак статей у періодичних наукових виданнях – 2 (без врахування наукових праць дисертанта).

Не оправданим є детальний опис методик синтезу та аналізу: електрохімічне відновлення титану(IV) (С.17), методики аналізу титану (III) (С.18-20). З таким матеріалом можна ознайомитись у конкретній праці. До того ж це скоріше відноситься до глави 2.

2. До глави 2. У 2.3 наведено результати електрохімічного відновлення Fe(III) і Ti(IV) з даними закономірностей (табл. 2.1-2.4), виходу за струмом (табл. 2.5), що не відповідає назві глави. Незрозумілою є доцільність обговорення відновних властивостей Sn(II) у 2.7 (С. 47, 48).

3. До глави 3. На рис. 3.1а, де наведена залежність питомого електричного опору 3d-металлов від заповнення електронами d^m – підрівня без усяких пояснень, аргументацій включені р-елементи (Ga, Ge, As, Se).

На С.55 наведені функції залежності питомого електричного опору від ступеня заповнення 4d- і 5d –металлов без зазначення їх “походження”.

На С.55-56 описана методика експерименту, що є матеріалом глави 2.

Не обґрунтовано вибір температури 15°C для визначення перенапруги виділення водню на латуні, легованій сталі, титані (рис.3.2-3.10). Ніобій досліджували (С.68) за 25°C. Адже, у наступних главах розглядається як технологічний діапазон температур 50...60°C.

Для визначення перенапруги виділення водню на катодах з металів різної природи неоднакова геометрія електродів – титанова пластина та сітка з латуні та леговоної сталі. Окрім того нема інформації про геометрію сіток. Відтак не врахований стан поверхні електрода на виділення водню на таких матеріалах (рис.3.10, 3.12).

На С.63 зазначно, що “Самая низкая плотность силы тока от перенапряжения наблюдается у титана, в связи с тем, что он реагирует с серной кислотой.” Що розуміється під взаємодією? Адже титанові корзини, титанові ванни, титанові катоди роками експлуатують для кислих сульфатних розчинів, електролітів.

На C.68. описано, що поляризацію вивчали на ніобієвій пластині площею 4 мм². Адже за таких розмірів відчутним є “крайовий” ефект.

На C.82. без обґрунтування зв'язку з досліджуваною системою наведено рівняння фотохімічного процесу $O^{2-} + 2H^+ + K \rightleftharpoons H_2O_2$. Притім у схемі реакцій генерування іонів титану(+3) окисник H_2O_2 не враховується.

Формула $[Ti^{3+}OH]^{2+}(SO_4^{2-})_2$ записана неправильно.

C.87. Фраза “Таким образом, можно с полной уверенностью утверждать, что процесс восстановления таких ионов как $[TiO(H_2O)_4]^{2+}$ происходит с участием $H^+...$ ” звучить як незаперечний факт. Однак, відповідно до наведеного матеріалу це скоріше припущення, гіпотеза.

C.101. “Нанести электрохимическим способом двуокись марганца на нержавеющую сетку”. Про який електрохімічний спосіб йде мова?

На C.102. та й у подальших характеристиках анода вказано про сітку покриту MnO_2 . Притім не зазначено, який це електрод – сітчастий чи суцільний пластинчастий, що важливо з точки зору гідродинаміки розчину.

C.89. Після фрази “Гидрид-ион H^- является донором электронной пары, проявляя свойства лиганда в координационных соединениях ...” замість рівняння утворення гідридних комплексів наведено рівняння (3.27), утворення молекулярного водню, що не відображає комплексоутворення.

C.95. Висновок “Из эксперимента выявлено: оптимальная температура электролиза – 55...65 °С ...” не зовсім узгоджується із рис.3.21, з якого випливає позитивний вплив подальшого нагрівання.

C.104-105. Дано посилання [102-113] на нанесення ніобієвих покриттів із розплавів, але не наведено методики отримання катодів.

4. До глави 4.

C.109. Повторення матеріалу (судження, висновки) глави 1 і 3. Наприклад, “Восстановление сульфата титана(IV) до титана(III) химическим

способом является проблемным, т.к. ион титана(III) является более сильным восстановителем, нежели хлорид олова(II) [155].”

С.109. Чому вибрано діапазон температур 40...60 °С, тоді як у главі 3 зроблено висновок про оптимальні 60...65 °С?

С.123. Система із чотирьох ОН груп біля одного атома є нестабільною. Відтак запис $Ti(OH)_4$ (H_4TiO_4) не відповідає реальному складу речовини.

5. До глави 5.

С.126. “в качестве материала ... для катода – сетка из нержавеющей стали, а также сетка из нержавеющей стали, покрытая ниобием.”. Який же насправді катод? До того ж електроди мають кількісні характеристики: геометрію, товщину покриття,

С.131. “Электролизер с вращающимся катодом разработан с целью растворения пасты гидратированного диоксида титана ($TiO(OH)_2$, ... в период осуществления электрохимического восстановления титана(IV).” Це що електроліт-суспензія? Адже у попередньому матеріалі такі електроліти не описані й не досліджені.

6. До глави 6. “Растворимость в 1 – 2 % серной кислоте титанилсульфата составляет 690 г/дм³ при 25 °С.” Звідки такі дані?

7. Загальні зауваження.

У списку літератури багато підручників і посібників (51). Мало є англійської періодики (7). Зустрічаються помилки (посилання [71]), (посилання [5] і [7]).

Різною є розмірність однакових величин. Так, густина струму в А/см² (С. 21, 112, рис.3.22, 3.24, 4.1), А/дм² (С. 44, 87, 110, 124, ...); енергія зв'язку кДж/моль (с.с. 76, 82, 84, 89) і ккал/моль (С. 86, 88).

Не завжди дотримано назви сполук за чинною номенклатурою. Наприклад, диоксид титану замість титану (IV) оксид; диоксид сірки, замість

сульфуру (IV) оксид; розчини соляної, сірчаної кислот, замість хлоридної, сульфатної.

Висновки.

Зазначені вище зауваження не знижують позитивної оцінки та значення дисертаційної роботи Федоренка А.О.

Дисертаційна робота “Електрохімічний синтез титану(III) сульфату у технології виробництва титану(IV)” за актуальністю, науковою новизною одержаних результатів і висновків, їх достовірністю та практичною значимістю, обсягом відповідає вимогам пп. 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 до кандидатських дисертацій, а її автор – Федоренко Андрій Олександрович заслуговує присудження вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – “Технічна електрохімія”.

Офіційний опонент,
професор кафедри хімії і технології
неорганічних речовин
Національного університету
“Львівська політехніка”,
доктор технічних наук (05.17.03), професор



О.І. Кунтий

Підпис проф. Кунтого О.І. засвідчую

Вчений секретар
Національного університету
“Львівська політехніка”, доцент




Р.Б. Брилинський