Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002265

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 17-06-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Медвежинська Ольга Володимирівна
2. Olha Medvezhynska

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Неорганічна і координаційна хімія, фізична хімія, електрохімія

Дата захисту: 03-10-2023

Спеціальність за освітою: середня освіта, хімічні технології та інженерія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ID 2079

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15.25.09, 31.15.33.05, 31.15.30, 31.15.33

Тема дисертації:

1. Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавах на основі хлоридів натрію та кальцію

2. Electrochemical reduction of oxygen-containing compounds of tungsten in melts based on sodium and calcium chlorides

Реферат:

1. Дисертаційна робота спрямована на вирішення актуального завдання сучасної науки та техніки: розробку наукових засад нового комерційного процесу отримання вольфраму із природної сировини, який дозволить виключити із технологічного циклу вольфрамового виробництва стадію її переробки на триоксид вольфраму та відмовитись від використання водню в якості відновника. На відміну від відомих науково-технічних рішень оксигеновмісні сполуки вольфраму (WO 3 та CaWO 4) запропоновано відновлювати методом високотемпературного електролізу у розплавленій евтектичній суміші CaCl 2 –NaCl на рідкому галієвому катоді. Такий катод забезпечує не лише надійний контакт з вихідними сполуками вольфраму та їхню рівномірну поляризацію, але й захищає відновлений вольфрам від окиснення та взаємодії з електролітною

сумішшю. Різниця у питомих масах вихідного триоксиду вольфраму та галію дозволяє уникнути небажаної взаємодії WO 3 з розплавленою електролітною сумішшю, внаслідок якої утворюються побічні продукти: вольфрамат кальцію та оксохлориди вольфраму. Встановлено, що відновлення оксигенновмісних сполук вольфраму як на вольфрамовому, так і на галієвому катодах протікає через низку послідовних електрохімічних перетворень в результаті яких утворюються складнооксидні сполуки кальцію та натрію з вольфрамом різних ступенів окиснення. Відновлення відбувається не лише за рахунок електричного, струму, але й за рахунок натрію та кальцію, які утворюються при електролізі. Необхідною умовою відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму є забезпечення сумісного розряду катіонів розплавленої електролітної суміші на катоді. Оскільки електрохімічне відновлення триоксиду вольфраму в евтектичному розплаві хлоридів натрію та кальцію відбувається через проміжну стадію утворення вольфрамату кальцію, як вихідну сполуку доцільно використовувати не WO 3 , а CaWO 4 . Сприятливими умовами відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму є електроліз із використанням рідкого галієвого катоду як в гальваностатичних, так і потенціостатичних умовах, причому вихідні сполуки вольфраму доцільно використовувати у дрібнодисперсному стані. За умов, що кількість електрики, пропущеної через електролізну комірку, відповідає кількості електрики, теоретично необхідній для повного відновлення завантаженої вихідної вольфрамової сполуки, середній ступінь вилучення вольфраму із WO 3 складає 65 %, вихід за струмом ~ 65 %, розмір часток отриманого вольфрамового порошку ~3,6·10 -2 мкм. Ступінь вилучення вольфраму із CaWO 4 складає ~ 75 %, вихід за струмом ~ 76 % розмір вольфрамового порошку ~3,5·10 2 мкм. Відмічено, що із збільшенням температури ступінь їх кристалічності та розмір часток вольфрамового порошку зростають. Оптимальна температура відновлення складає 800 °С. Питомі витрати електроенергії оцінюються величиною 3,64,0 Вт·год/г вольфраму. Показано, що оксигеновмісні сполуки вольфраму можна відновити і у твердому стані на твердих електродах. Краще відновлюються зразки вихідних сполук вольфраму без попередньої термічної обробки. Питомі витрати електроенергії при відновленні на твердому електроді оцінюються величиною 7,8 Вт·год/г вольфраму. Отриманий порошок вольфраму має середній розмір кристалітів ~ 4,2·10 -2 мкм. Досліджено взаємодію WO 3 та CaWO 4 з розплавленою евтектичною сумішшю CaCl 2 –NaCl у температурному інтервалі 600–800 °С. Виявлено, що рівноважний вміст вольфраму у сольовій фазі у обох випадках однаковий і закономірно зростає із збільшенням температури за однаковим законом. Взаємодія триоксиду вольфраму з розплавом протікає через стадію утворення кальцій вольфрамату. Отримані результати дають підстави вважати, що при взаємодії зазначених оксигеновмісних сполук вольфраму утворюються гомогенні сольові фази потрійної системи CaCl 2 –NaCl–CaWO 4 , вміст у яких вольфрамату кальцію в температурному інтервалі 700:800 °С задовільно описується залежністю ln S = 8,331 – 14057/T. Досліджено фазові рівноваги потрійної системи CaCl 2 –NaCl–CaO в області, збагаченій хлоридом кальцію та натрію; визначено рівноважну концентрацію оксиду кальцію та склад фаз, які при цьому існують у рівноважному стані за різних температур. При постійному співвідношенні компонентів [NaCl]:[CaCl 2] = 1,06 (мол.) у розплавах потрійної системи CaCl 2 –NaCl–CaO рівноважний вміст окси-ду кальцію сягає 12,0 мол.%, при цьому температура їхньої кристалізації не перевищує 550 °С. Суміші зазначеного складу дозволяють здійснювати електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в широкому інтервалі температур (від 550 до 1000 °С) за високого вмісту як хлоридів кальцію та натрію (не нижче за 40 мол.%), так і оксиду кальцію (до 12,0 мол.%).

2. The dissertation is aimed at solving an urgent task of modern science and technology: the development of the scientific foundations of a new commercial process for obtaining tungsten from natural raw materials, which will allow to exclude from the technological cycle of tungsten production the stage of its processing into tungsten trioxide and to abandon the use of hydrogen as a reducing agent. In contrast to known scientific and technical solutions, oxygen-containing compounds of tungsten (WO3 and CaWO4) are proposed to be reduced by the method of high-temperature electrolysis in a molten eutectic mixture CaCl2 –NaCl on a liquid gallium cathode. Such a cathode provides not only a reliable contact with the original tungsten compounds and their uniform polarization, but also protects the reduced tungsten from oxidation and interaction with the electrolyte mixture. The difference in the specific masses of the initial tungsten trioxide and gallium avoids the undesirable interaction

of WO3 with the molten electrolyte mixture, which results in the formation of by-products: calcium tungstate and tungsten oxochlorides. The reduction of oxygen-containing compounds of tungsten on both W and Ga cathodes proceeds through a series of successive electrochemical transformations resulting in the formation of complex oxide compounds of calcium and sodium with tungsten of various degrees of oxidation. Recovery occurs not only due to electric current, but also due to sodium and calcium, which are formed during electrolysis. A necessary condition for the recovery of oxygen-containing compounds of tungsten is the provision of a compatible discharge of the cations of the molten electrolyte mixture at the cathode. Since the electrochemical reduction of tungsten trioxide in the eutectic melt of sodium and calcium chlorides occurs through the intermediate stage of calcium tungstate formation, it is advisable to use calcium tungstate rather than WO3 as the starting compound. Favorable conditions for the recovery of oxygen-containing tungsten compounds are electrolysis using a liquid gallium cathode in both galvanostatic and potentiostatic conditions, and it is advisable to use the original tungsten compounds in a finely dispersed state. Under the conditions that the amount of electricity passed through the electrolysis cell corresponds to the amount of electricity theoretically necessary for the complete recovery of the loaded initial tungsten compound, the average degree of tungsten extraction from WO 3 is 65%, the yield is current ~ 65%,the particle size of the obtained tungsten powder is ~3.6·10 -2 μm. The degree of extraction of W from CaWO4 is ~ 75%, the current output is ~ 76%, the size of the tungsten powder is ~3.5·10 -2 μm. It was noted that with increasing temperature, the degree of their crystallinity and the size of tungsten powder particles increase. The optimal recovery temperature is 800°C. The specific electricity consumption is estimated at 3.6–4.0 Wh/g of tungsten. It is shown that oxygen-containing compounds of tungsten can be recovered in the solid state on solid electrodes. Samples of initial tungsten compounds without prior heat treatment are better recovered. The specific consumption of electricity during recovery on a solid electrode is estimated at 7.8 Wh/g of tungsten. The resulting tungsten powder has an average crystallite size of ~ 4.2·10-2 μm. The interaction of WO3 and CaWO4 with a molten eutectic mixture of CaCl2 –NaCl in the temperature range of 600–800°C was investigated. It was found that the equilibrium content of tungsten in the salt phase is the same in both cases and naturally increases with increasing temperature according to the same law. The interaction of WO 3 with the melt proceeds through the stage of formation of calcium tungstate. The obtained results give reason to consider that the interaction of the mentioned oxygen-containing compounds of tungsten produces homogeneous salt phases of the ternary system CaCl2 –NaCl–CaWO4 , the content of which calcium tungstate in the temperature range of 700:800°C is satisfactorily described by the dependence ln S = 8.331 – 14057/T. The phase equilibria of the CaCl2 –NaCl–CaO ternary system in the area enriched with CaCl2 and NaCl were investigated; the equilibrium concentration of calcium oxide and the composition of phases that exist in an equilibrium state at different temperatures were determined. At a constant ratio of the components [NaCl]:[CaCl2]=1.06 (mol), in the melts of the ternary system CaCl2–NaCl–CaO,the equilibrium content of calcium oxide reaches 12.0mol%, while their crystallization temperature does not exceed 550°C. Mixtures of the specified composition allow electrochemical reduction of oxygen-containing compounds of tungsten in a wide temperature range (from 550 to 1000°C) with a high content of both calcium and sodium chlorides (not lower than 40mol%) and calcium oxide (up to 12.0mol%).

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- Омельчук, А.О.; Скриптун, І.М.; Грицай, Л.В.; Савчук, Р.М.; Босенко, О.В.; Захарченко, М.Ф. Фазові рівноваги в системі NaCl–CaCl2–CaO. Укр. Хім. Журн. 2021, 87 (2), с. 65–73. (https://doi.org/10.33609/2708- 129X.87.02.2021.77-86)

- Bosenko, O.; Kuleshov, S.; Bykov, V.; Omel'chuk, A. Electrochemical reduction of tungsten (VI) oxide from a eutectic melt CaCl2–NaCl under potentiostatic conditions. Journal of the Serbian Chemical Society. 2022, 87 (7–8). pp. 879 – 889. (https://doi.org/10.2298/JSC211105008B)
- Омельчук, А.О.; Медвежинська, О.В.; Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавленій евтектичній суміші хлоридів кальцію та натрію. Доповіді Національної Академії Наук України. 2022, 4, с. 66–76.
- Медвежинська, О.В.; Омельчук, А.О.; Швайка, І.А.; Швайка, І.Д.; Проскурка, Л.І. Взаємодія вольфрам (VI) оксиду та кальцій вольфрамату в евтектичному розплаві CaCl2–NaCl. Укр. Хім. Журн. 2023, 89 (3), с. 25–36. 12 (https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.03.2023.25-36).

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0118U003438, 0122U000842

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Омельчук Анатолій Опанасович
2. Anatolii O. Omelchuk

Кваліфікація: д.х.н., професор, член-кор., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сахненко Микола Дмитрович
2. Mikola D. Sakhnenko

Кваліфікація: д.т.н., професор, 05.17.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-5525-9525

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Код за ЄДРПОУ: 02071180

Місцезнаходження: вул. Кирпичова, буд. 2, Харків, Харківський р-н., 61002, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Каракуркчі Ганна Володимірівна
2. Hanna Karakurkkchi

Кваліфікація: д. т. н., с.д., 05.17.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет оборони України

Код за ЄДРПОУ: 07834530

Місцезнаходження: Повітрофлотський проспект, буд. 28, Київ, 03049, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство оборони України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Японцева Юлія Сергіївна
2. Yapontseva Juliya S.

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Фоманюк Сергій Станіславович
2. Sergii S. Fomanyuk

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Колбасов Геннадій Якович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Колбасов Геннадій Якович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Надія Іваха
Реєстратор	УкрІНТЕІ
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна