

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

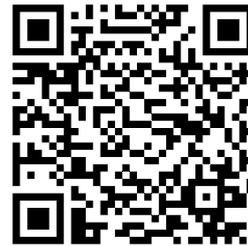
Державний обліковий номер: 0825U003368

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 08-08-2025

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Цибуля Євген Олександрович

2. Yevhen Tsybulia

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0009-0000-3644-5616

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 161

Назва наукової спеціальності: Хімічні технології та інженерія

Галузь / галузі знань: хімічна та біоінженерія

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімічні технології та інженерія

Дата захисту: 05-09-2025

Спеціальність за освітою: 161 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):** PhD 10360

**Повне найменування юридичної особи:** Український державний університет науки і технологій

**Код за ЄДРПОУ:** 44165850

**Місцезнаходження:** вул. Лазаряна, буд. 2, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

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

**Повне найменування юридичної особи:** Український державний університет науки і технологій

**Код за ЄДРПОУ:** 44165850

**Місцезнаходження:** вул. Лазаряна, буд. 2, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 52.45.23.05, 61.31.51

**Тема дисертації:**

1. Одержання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища
2. Synthesis of synthetic rutile from ilmenite concentrates of the Samotkan deposit

**Реферат:**

1. Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей фізико-хімічних процесів хімічного збагачення ільменітових концентратів Самотканського родовища (ІКСР) до синтетичного рутилу (СР) при використанні природної та техногенної сировини з регенерацією реагентів та пошуку шляхів утилізації залізовмісних сполук. Через незначне збагачення сировини, високий залишковий вміст домішок, низький вихід заліза та високі витрати електроенергії виплавляти титанові шлаки ( $\text{TiO}_2$  80–85 %,  $\text{FeO}$  5–7 %) з сильнозмінених ІКСР ( $\text{TiO}_2$  65–68 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  26–28 %) не раціонально. ІКСР більш доцільно хімічно збагачувати до СР ( $\text{TiO}_2 \geq 92$  %). У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію роботи. У першому розділі проведено аналіз науково-технічної літератури щодо переваг і недоліків відомих процесів отримання СР, способів регенерації реагентів і утилізації побічних сполук феруму. Показано, що сполуки  $\text{Fe}^{3+}$  підвищують вилучення урану при кислотному вилуговуванні уранових руд. На основі виконаного аналізу обґрунтовано визначені

задачі та напрямки досліджень. У другому розділі описано використані в дослідженнях матеріали, реагенти та речовини, наведено методи аналізу вихідної сировини, отриманих розчинів та твердих матеріалів. Описано установки та методики одержання СР, окиснення розчинів  $Fe^{2+}$ . Визначення фазового складу сировини та продуктів її переробки. У третьому розділі показано результати проведених досліджень отримання СР з ІКСР. Досліджено карботермічне відновлення ІКСР при 1050–1200 $^{\circ}C$  протягом 4 годин. При оптимальній температурі 1200 $^{\circ}C$  оксиди феруму ІКСР відновлювали до металу на 90 %. Досліджено вилуговування заліза із відновленого ільменіту (ВІ) 6–22 % розчинами  $H_2SO_4$  при 20–75 $^{\circ}C$ . Спочатку взаємодія відбувається швидко з кінетичним контролем процесу за механізмом реакції першого порядку  $K^? = -\ln(1-?)$  з уявною енергією активації  $E_{акт}=40,2-42,6$  кДж/моль. Після вилучення ~57 % феруму, механізм процесу змінюється та вилуговування уповільнюється. Проведено лабораторне моделювання двостадійного протитечійного процесу одержання СР при вилуговуванні ВІ гідролізною сульфатною кислотою відходом виробництва пігментного  $TiO_2$  (ГСКП) протягом 3 год при 75 $^{\circ}C$ . Прожарюванням продукту вилуговування при 800 $^{\circ}C$  отримано СР ( $TiO_2 \geq 92$  %,  $FeO$  2,6 %). Дозована подача ВІ дозволяє знизити кислотність відходу ГСКП до 3–5 г/л  $H_2SO_4$ . Після кристалізації  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  одержаний фільтрат є слабокислим розчином  $FeSO_4$ , що містить домішки  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$  та 22–24 мг/л  $Sc^{3+}$ . Встановлено кінетичні параметри вилуговування заліза із ВІ розчинами  $Fe_2(SO_4)_3$ . До ступеня вилучення 8 % кінетичні криві узгоджуються з автокаталітичною моделлю Prout Tompkins  $kt = \ln(a/(1-a))$  з уявною енергією активації  $E_{акт}=62,7$  кДж/моль. При більших вилученнях процес переходить до моделі сфери, що стискається  $kt = 1 - (1-a)^{1/3}$ , з уявною енергією активації  $E_{акт}=47,3$  кДж/моль. Додатковим вилученням домішок із осаду окиснювального вилуговування при 65 $^{\circ}C$  у 15 % розчині  $H_2SO_4$  та прожарюванням залишку при 800 $^{\circ}C$  отримано СР з вмістом  $TiO_2 \geq 92$  %. У газорідному реакторі з механічним диспергуванням газу досліджено умови регенерації розчинів окиснювального вилуговування. При початковому рН 1,1–1,5 та 60 $^{\circ}C$  за 0,5–1,5 год розчин  $FeSO_4$  у присутності  $NO$  кількісно окиснюється при атмосферному тиску киснем. При цьому, близько третини  $Fe^{3+}$  формує осад кристалічного добре фільтрованого гідрокосульфату ( $Fe_4(OH)_{10}SO_4$ ). Прожарюванням при 750 $^{\circ}C$  із осаду  $Fe_4(OH)_{10}SO_4$  одержано 99,4 %  $Fe_2O_3$ , придатний для отримання пігментів чи заліза прямого відновлення. Досліджено каталізоване  $NO$  окиснення сірчаноокислих розчинів  $FeSO_4$  киснем. Підвищення температури з 25 до 40 $^{\circ}C$  збільшує швидкість окиснення, уявна енергія активації процесу  $E_{акт} = 84,4$  кДж/моль. Порядок реакції по  $NO$  1,48. Окисненням підкислених суспензій  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  отримано 40 % розчини  $Fe_2(SO_4)_3$ , які сертифіковані для використання у якості коагулянтів у процесах водопідготовки та очищення стічних вод. У четвертому розділі досліджено процес агітаційного сірчаноокислотного вилуговування уранової руди Мічурінського родовища з додаванням  $Fe^{3+}$  як окисника урану в складі окисненої ГСКП. Заміщення до 40 %  $H_2SO_4$  на окиснену ГСКП при атмосферному тиску та температурі 75 $^{\circ}C$  підвищує вилучення урану з 76 % до 88 %, при Тв:Рід=1:1, витраті  $H_2SO_4$  90 кг/т руди та відношенні  $C(Fe^{3+})/C(Fe^{2+}) \geq 1$  у фільтратах вилуговування. Двостадійне протитечійне вилуговування підвищує вилучення урану вище 90 %. У п'ятому розділі описано основні стадії та технологічні схеми отримання СР з ІКСР з вилуговуванням ВІ розчинами ГСКП або  $Fe_2(SO_4)_3$ . Розраховано матеріальний баланс переробки 1000 кг ІКСР в СР окиснювальним вилуговуванням. Проведені дослідження дають змогу отримати СР з вмістом  $TiO_2$  не менше 92 %, утилізувати промислові відходи та вирішити задачу корисного використання побічних продуктів феруму.

2. The dissertation focuses on the physicochemical processes of chemical beneficiation of ilmenite concentrates from the Samotkan deposit (ICSD) into synthetic rutile (SR) using natural and technogenic raw materials with reagent regeneration and the utilization of iron-containing compounds. Due to the low beneficiation level, high residual impurities, low iron yield, and high energy costs, smelting titanium slags ( $TiO_2$  80–85 %,  $FeO$  5–7 %) from highly altered ICSD ( $TiO_2$  65–68 %,  $Fe_2O_3$  26–28 %) is inefficient. ICSD is more reasonably chemically beneficiated into SR ( $TiO_2 \geq 92$  %). The introduction substantiates the relevance of the work, defines its aim, objectives, subject, object, and research methods, and outlines scientific novelty, practical significance, personal contribution, and approbation. Chapter 1 analyzes the literature on SR production processes, reagent regeneration, and utilization of iron by-products.  $Fe^{3+}$  compounds are shown to enhance uranium extraction during acid leaching. Based on the analysis, research tasks and directions were identified. Chapter 2 describes materials, reagents, analytical methods

for raw materials, solutions, and solids, as well as equipment for SR production, Fe<sup>2+</sup> oxidation, and phase analysis. Chapter 3 presents the results of obtaining SR from ICSD. Carbothermal reduction at 1050–1200°C for 4 h reduced ICSD iron oxides to metal by 90 % at 1200°C. Iron leaching from reduced ilmenite (RI) with 6–22 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 20–75°C initially follows first-order kinetics  $K_p = -\ln(1-\alpha)$ ,  $E_{act}=40.2-42.6$  kJ/mol. After ~57 % Fe removal, the mechanism changes and slows down. A two-stage counter-current process with hydrolyzed sulfate waste acid (HSWP) at 75°C for 3 h followed by calcination at 800°C yields SR (TiO<sub>2</sub> ≥92 %, FeO 2.6 %). Dosed RI feeding reduces HSWP acidity to 3–5 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Crystallization of FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O gives a weakly acidic FeSO<sub>4</sub> solution with Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, and 22–24 mg/L Sc<sup>3+</sup>. Kinetics of Fe leaching from RI with Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were established. Up to 8 % Fe extraction, the process follows the Prout-Tompkins model  $kt=\ln(\alpha/(1-\alpha))$ ,  $E_{act}=62.7$  kJ/mol. At higher extraction, it shifts to the shrinking-core model  $kt=1-(1-\alpha)^{1/3}$ ,  $E_{act}=47.3$  kJ/mol. Further impurity removal from the oxidative leaching residue at 65°C in 15 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and calcination at 800°C yield SR (TiO<sub>2</sub> ≥92 %). In a gas-liquid reactor, FeSO<sub>4</sub> is oxidized in the presence of NO at pH 1.1–1.5 and 60°C within 0.5–1.5 h by atmospheric oxygen. About one-third of Fe<sup>3+</sup> precipitates as crystalline Fe<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>SO<sub>4</sub>, which upon calcination at 750°C gives 99.4 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suitable for pigments or direct-reduced iron. NO-catalyzed oxidation of FeSO<sub>4</sub> solutions shows increased rate from 25 to 40°C ( $E_{act}=84.4$  kJ/mol, reaction order in NO = 1.48). Acidified FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O suspensions yield 40 % Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solutions certified as water-treatment coagulants. Chapter 4 examines sulfuric acid leaching of Michurinsk uranium ore with Fe<sup>3+</sup> from oxidized HSWP. Replacing up to 40 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with HSWP at 75°C raises uranium recovery from 76 % to 88 % at S:L=1:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 90 kg/t, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ≥1. Two-stage counter-current leaching achieves >90 % recovery. Chapter 5 outlines technological schemes for producing SR from ICSD by leaching RI with HSWP or Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and provides a material balance for processing 1000 kg ICSD. The research enables SR (TiO<sub>2</sub> ≥92 %) production, waste utilization, and valuable use of iron by-products.

### **Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Широке застосування технологій більш чистого виробництва та охорони навколишнього природного середовища

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

### **Публікації:**

- Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Leaching of reduced ilmenite concentrate from the Samotkan deposit using sulfuric acid solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 150-157. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-159-2-150-157>
- Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Agitation leaching of uranium from the Michurinske deposit. *Journal of Chemistry and Technologies*, 33(1), 228-238. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i1.325237>
- Kozhura, O., Tsybulia, Y., Derimova, A., & Yaroshenko, V. (2025). Identifying the conditions for production of synthetic rutile by leaching of reduced Samotkan ilmenite with ferric sulfate solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 134(2), 14-23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2025.328308>
- Кожура, О. В., & Цибуля, Є. О. (2025). Використання нітроген(II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум(II) сульфату. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 36(2), 247-255. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/34>
- Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В., Коваленко І. Л. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із ільменіту XXI Міжнародна науково-практична

- конференція 25–26 травня 2023 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.178-181.
- Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Лахман М. С., Кожура О. В. Утилізація гідролізної кислоти пігментного виробництва в процесі отримання штучного рутилу Технологія-2023: Міжнародна науково-практична конференція 26 травня 2023 р., м. Київ- С.209-210.
  - Цибуля Є., Кожура О. Використання гідролізної сірчаної кислоти при вилуговуванні уранових руд Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (26–29 вересня 2023 р., м. Київ).- Київ.- 2023.- С.230.
  - Цибуля Є. О., Кожура Р. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В. Кінетична модель кислотного вилуговування відновленого Самотканського ільменіту XI Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 06-07 грудня 2023). – Д., 2023. – С. 109-110.
  - Цибуля Є., Кожура Р. Математична модель кінетики вилуговування відновленого ільменітового концентрату сірчаною кислотою II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.215-216.
  - Ярошенко В., Кожура Д., Цибуля Є. Утилізація залізовмісних відходів титанової галузі II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.239-240.
  - Кожура О. В., Цибуля Є. О., Письменний Б. В. Використання залізовмісних відходів титанової галузі для покращення показників вилуговування уранових руд II Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воеводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (16–18 квітня 2025 р., м. Харків). – Київ, 2025.
  - Цибуля Є. О., Кожура Д. О., Ярошенко В. С. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із ільменіту XXIII Міжнародна науково-практична конференція 29–30 травня 2025 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.283-285.

#### **Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:** поліпшення стану навколишнього середовища; підвищення продуктивності праці

#### **Охоронні документи на ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Планується до впровадження

**Зв'язок з науковими темами:** 0122U001135

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

#### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Кожура Олег Вікторович
2. Oleh V. Kozhura

**Кваліфікація:** к.х.н., доц., 02.00.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-6426-8941

#### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Український державний університет науки і технологій

**Код за ЄДРПОУ:** 44165850

**Місцезнаходження:** вул. Лазаряна, буд. 2, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

### **Офіційні опоненти**

#### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Гелеш Андрій Богданович
2. Andriy B. Helesh

**Кваліфікація:** д. т. н., професор, 05.17.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-3310-0940

#### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

#### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Камінський Олександр Миколайович
2. Oleksandr M. Kaminskyi

**Кваліфікація:** к. х. н., доцент, 01.04.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-1971-8437

#### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Житомирський державний університет імені Івана Франка

**Код за ЄДРПОУ:** 02125208

**Місцезнаходження:** вул. В. Бердичівська, буд. 40, Житомир, Житомирський р-н., 10008, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **Рецензенти**

#### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Хлопицький Олексій Олександрович

2. Oleksii O. Khlopytskyi

**Кваліфікація:** к.т.н., доц., 05.17.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-5129-768X

**Додаткова інформація:** <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57192576685>

**Повне найменування юридичної особи:** Український державний університет науки і технологій

**Код за ЄДРПОУ:** 44165850

**Місцезнаходження:** вул. Лазаряна, буд. 2, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Фролова Лілія Анатоліївна

2. Liliia A. Frolova

**Кваліфікація:** д. т. н., професор, 05.17.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-7970-2264

**Додаткова інформація:** 55505810700

**Повне найменування юридичної особи:** Український державний університет науки і технологій

**Код за ЄДРПОУ:** 44165850

**Місцезнаходження:** вул. Лазаряна, буд. 2, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

## VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові**

Скиба Маргарита Іванівна

**голови ради**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові**

Скиба Маргарита Іванівна

**головуючого на засіданні**

**Відповідальний за підготовку**

Цибуля Євген Олександрович

**облікових документів**

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна