

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Смирнова Константина Игоревича «Твердофазное селективное восстановление железа в ильменитовом концентрате с целью получения мягкого железа и концентрата диоксида титана», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Актуальность работы

Ильменит — это важный источник железа, титана и ванадия. Рациональное использование ильменитовых концентратов имеет большое значение для промышленности Российской Федерации. Для извлечения ценных элементов из ильменитовых концентратов применяются гидрометаллургические и пирометаллургические методы. Гидрометаллургические методы включают сернокислотный и хлоридный способы, которые применяются для извлечения диоксида титана с образованием мало востребованных солей железа и ванадия. Пирометаллургический способ позволяет извлекать титан, железо и ванадий из ильменита, однако использование углерода в качестве восстановителя создает технологические трудности по причине образования тугоплавких карбидов титана, что вызывает необходимость неполного извлечения железа. Стоит также отметить высокую экологическую нагрузку на окружающую среду гидрометаллургических методов и высокую энергоемкость пирометаллургических методов. В связи с этим становятся актуальными исследования, посвященные разработке новых методов комплексной переработки ильменитовых концентратов, способствующих полному извлечению ценных элементов и снижению экологического воздействия на окружающую среду.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 21 таблиц, список литературы включает 121 наименование.

Во введении обоснована актуальность проблематики диссертационного исследования, сформулирована цель работы и задачи, дан анализ степени изученности вопроса, освещена научная новизна работы, её практическая значимость и достоверность полученных результатов. Также представлены сведения об апробации работы в научном сообществе, публикации результатов и личном вкладе соискателя.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы как отечественной, так и зарубежной, касающейся темы диссертации. Проведен анализ существующих технологий переработки ильменитовых концентратов, а также тенденции развития. Показаны тенденции развития технологий переработки ильменитовых концентратов на использование технологий предварительного восстановления, и использования водорода в целях декарбонизации.

Вторая глава посвящена термодинамическому моделированию восстановления элементов из ильменитового концентрата углеродом и водородом. Моделирование позволило рассчитать равновесный состав системы, условия и температурные диапазоны для селективного восстановления элементов в зависимости используемого восстановителя и его количества в системе.

Селективное восстановление железа возможно только при температурах до 750 °С, но с низкой степенью металлизации (6,74 %). При повышении температуры до 1150 °С степень металлизации железа достигает 99,29 %, но одновременно восстанавливаются ванадий (100 %) и кремний (96,03 %). Принудительное исключение возможности образования карбидов позволяет селективно восстанавливать железо до степени металлизации 97,6 % при 1150 °С, но при 1200 °С начинается восстановление ванадия и кремния.

Селективное восстановление железа возможно уже при 700 °С с высокой степенью металлизации (90,08 %). При 950 °С степень металлизации железа достигает 99,27 %, при этом кремний имеет степень металлизации 97,58 %, а степень восстановления ванадия составляет 2,07 %. По результатам моделирования титан водородом практически не восстанавливается.

Таким образом, восстановление железа углеродом требует высоких температур и сопровождается восстановлением других элементов. Водород обеспечивает более высокую степень металлизации железа при относительно низких температурах, что позволяет существенно расширить область по температуре для селективного восстановления железа без сопутствующего восстановления других элементов.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям твердофазного селективного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом.

Эксперименты с углеродом проводились при температурах 900–1300 °С с изотермической выдержкой от 60 до 300 минут, а с газовой смесью Ar-H₂ (H₂-об10 %) — при 900, 1000, 1100 и 1200° С с выдержкой от 3 до 15 часов. Эксперименты по восстановлению железа чистым водородом проводились при температуре 900 °С и выдержкой 30 минут.

Восстановление железа углеродом при 1300°С сопровождается выделением на поверхности брикета карбонитрида титана. Внутри брикета карбонитрид титана не обнаруживается по причине отсутствия контакта титана с углеродом. При более низких температурах карбонитрид титана также не обнаруживается. В зернах ильменита по всему объему происходит выделение металлической фазы, преимущественно вблизи поверхности контакта с углеродом. При температуре 900 °С образуются железо и диоксид титана, но полное восстановление железа не достигается даже при максимальной выдержке 300 минут, что свидетельствует о малой скорости протекания реакции восстановления. При 1000 °С и 1100 °С в продуктах металлизации присутствует дититанат железа FeO·2TiO₂, что показывает

результат взаимодействия ильменита с диоксидом титана. Повышение температуры до 1200–1300 °С способствует восстановлению не только железа, но и титана до низших оксидов, при этом ильменит в продуктах восстановления отсутствует.

Восстановление водородом в атмосфере Ar-H₂ (H₂-10 об. %) при 900 °С и 1000 °С показало возможность селективного восстановления железа с получением металлического железа и диоксида титана. При 1100 °С и выше титан восстанавливается до низших оксидов. Восстановление чистым водородом при 900 °С за 30 минут приводит к полному восстановлению железа. Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления показывает наличие металлического железа и диоксида титана, однако малый размер частиц железа затрудняет точный анализ методами микрорентгеноспектрального анализа.

По результатам экспериментальных исследований восстановления железа из ильменита предлагается последовательность фазовых преобразований. При температурах ниже 1100 °С взаимодействие ильменита с углеродом и водородом приводит к образованию конечных целевых продуктов — железа и рутила по реакциям: $\text{FeTiO}_3 + \text{C}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}$ и $\text{FeTiO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. При температуре 1100 °С и выше восстановление железа протекает с образованием аналогичных продуктов, однако рутил вступает в реакцию с ещё не восстановившимся ильменитом, образуя соединение дтитаната железа FeTi_2O_5 . Дальнейшее восстановление железа из дтитаната железа сопровождается еще и восстановлением титана с образованием аносовита Ti_3O_5 . Показано, что суммарные затраты энергии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре 900 °С в 2,25 раза меньше затрат на карботермическое восстановление при температуре 1300 °С за счёт использования более эффективного энергоносителя — водорода, и отсутствия протекания реакций восстановления титана до низших оксидов.

В четвертой главе рассматривается процесс разделения продуктов металлизации с использованием высоких температур. Также в этой главе предлагаются технологические рекомендации по эффективной переработке ильменитового концентрата с получением мягкого железа и диоксида титана.

Анализ продуктов разделения показал, что ванадий обнаруживается только в металле и шлаке при разделении продуктов карботермического восстановления. В свою очередь, при разделении продуктов водородного восстановления ванадий не обнаруживается, что свидетельствует о селективном восстановлении только железа при использовании водорода.

Полученный в результате разделения продуктов восстановительного обжига с использованием водорода шлак содержит около 90,5 % TiO_2 , что соответствует количеству диоксида титана в концентратах, получаемых из богатых рутилом природных руд.

Результаты экспериментов по твердофазному селективному восстановлению и разделению продуктов восстановления позволили предложить технологическую схему переработки ильменитового концентрата с получением востребованных продуктов — мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Степень обоснованности полученных положений, выводов и рекомендации. Результаты экспериментальных исследований, выводы и научные положения, выносимые на защиту, имеют высокую степень обоснованности, которая подтверждается применением современных и стандартных методов исследования.

Научная новизна

В ходе исследования следует определить наиболее примечательные и значимые результаты, которые соответствуют критериям научной новизны.

1. Показана возможность селективного восстановления железа в твердой фазе водородом с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана, при этом обоснована технологическая целесообразность по сравнению с аналогичными карботермическими технологиями.

2. Было установлено, что восстановление и выделение металлического железа может происходить как внутри кусков комплексного оксида, так и на его поверхности. Образование карбидов титана происходит только вблизи его контакта с углеродом.

3. Показано, что дититанат железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ не является промежуточным продуктом реакции восстановления железа, а образуется при растворении рутила, который не вступил в реакцию восстановления.

4. Впервые показано, что продукты восстановительного обжига, полученные с использованием водорода в качестве восстановителя, удается разделить в интервале температур 1650–1700 °С.

Практическая значимость работы

1. В результате экспериментов доказана возможность селективного восстановления железа в твердой фазе из ильменитового концентрата с использованием водорода в качестве восстановителя, что позволяет получить востребованные продукты: железо и диоксид титана. А использование водорода вместо углерода в качестве восстановителя исключает образование тугоплавких карбидов титана и восстановление титана из диоксида до низших оксидов.

2. Показано, что в интервале температур 1650–1700 °С можно разделить продукт металлизации ильменитового концентрата на мягкое железо, которое подходит для производства качественной металлопродукции, и концентрат диоксида титана, который можно использовать для дальнейшей переработки в пигментный диоксид титана.

3. Показаны перспективы использования водорода для восстановления железа, по сравнению с карботермическим процессом, поскольку при этом восстанавливается только железо, а не титан до низших оксидов, и позволяет снизить суммарные затраты энергии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре 900 °С в 2,25 раза по сравнению с использованием углерода при температуре 1300 °С.

4. Предложена технологическая схема и набор оборудования для комплексной ресурсосберегающей пирометаллургической переработки ильменитового концентрата по двухстадийной схеме.

5. Результаты работы были оформлены в виде патента на изобретение RU № 2826667 C1 от 07.03.2024 «Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов».

Достоверность результатов

Достоверность результатов подтверждается прежде всего использованием широкого спектра современного оборудования и современных экспериментальных методов исследования, анализа полученной информации и обработки экспериментальных данных.

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских конференциях.

Основные положения и результаты диссертационного исследования опубликованы в 11 в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 2 – в изданиях, входящих в наукометрические базы Scopus, 5 статьи в других журналах и сборниках научных трудов. Получен 1 патент на изобретение РФ.

Автореферат диссертации и публикации полностью соответствуют и отражают содержание диссертации.

Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне полностью соответствует паспорту научной специальности 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

По содержанию работы имеется ряд **вопросов и замечаний**:

1) На с. 19 диссертации указано «Стоит отметить, что по технологической схеме «доменная печь – кислородный конвертер» извлекаются только железо и ванадий, а титан теряется со шлаком». Мнение о безвозвратной потере все большего количества титана с увеличением количества диоксида титана в железорудном сырье и доменном шлаке не вполне верно. Точнее сказать, что пока нет технологий извлечения диоксида

титана из доменных шлаков. Известны разработки по использованию азотнокислой и фтораммонийной технологий для извлечения диоксида титана из доменных шлаков.

2) На рис. 4.5 диссертации и рис. 11 автореферата приведена рациональная схема переработки ильменитовых концентратов. В предыдущих разделах (табл. 2.1) представлен состав ильменитового концентрата, который использовали при проведении термодинамических расчетов. По-видимому, этот концентрат использовался и для разделительной плавки. Другой состав не приведен. Представлены составы металла и шлака после разделительных плавов при использовании водорода и углерода (табл. 4.1-4.2 диссертации и табл. 4-5 автореферата). Но не представлена прогнозная оценка качества мягкого железа, пигментного диоксида титана и титановой губки.

3) Не представлены даже оценочные экономические расчеты переработки ильменитового концентрата с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Вышеуказанные замечания не снижают научной и практической ценности результатов представленного диссертационного исследования и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку выполненной работы.

В целом диссертационная работа Смирнова Константин Игоревича выполнена на современном научно-техническом уровне и представляет собой законченное исследование.

Считаю, что диссертационное исследование «Твердофазное селективное восстановление железа в ильменитовом концентрате с целью получения мягкого железа и концентрата диоксида титана» полностью соответствует требованиям, сформулированным в п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и предъявляемым требованиям на соискание учёной степени кандидата технических наук, а сам

автор Смирнов Константин Игоревич заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Официальный оппонент,

доктор технических наук,
главный научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии
восстановительных процессов
ФГБУН Института металлургии
имени академика Н.А. Ватолина
Уральского отделения
Российской академии наук,
г. Екатеринбург

Дмитриев Андрей Николаевич

12 марта 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук г. Екатеринбург.

Адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Телефон: +7 (343) 267-89-08.

Адрес электронной почты: andrey.dmitriev@mail.ru

Я, Дмитриев Андрей Николаевич, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе

Подпись Дмитриева А.Н. заверяю:

Ученый секретарь

Института металлургии УрО РАН,

кандидат химических наук



М.П.

П.В. Котенков