

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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 темы исследования

В России, несмотря на наличие титансодержащих железорудных ресурсов, наблюдается дефицит сырья для производства титана. Это обусловлено отсутствием технологий комплексной переработки руды, что затрудняет полное извлечение всех ценных компонентов – железа, титана и ванадия. Разработка таких технологий обеспечит сырьем сталеплавильную, титановую и химические отрасли, а также сократит образование отходов. Пирометаллургические методы позволяют извлекать железо титан и ванадий, однако по причине использования углеродсодержащих материалов в технологическом процессе возникают трудности с образованием карбидов титана, что приводит к необходимости сохранять в оксидной фазе часть железа. В настоящее время в исследованиях, посвященных переработке ильменитовых концентратов, наблюдается тенденция к переходу на использование твердофазных восстановительных технологий. Применение водорода в таких процессах отвечает задачам декарбонизации металлургического производства и соответствует экологическим принципам развития «зелёных» технологий.

Структура и анализ работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов. Диссертация изложена на 126 страницах, содержит 43 рисунка, 21 таблицу и список литературы из 121 наименования.

Содержание диссертации достаточно полно и адекватно отображено в тексте автореферата.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности проблемы, показана научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов исследования, представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава в соответствии с общепринятыми нормами представляет собой обзор аналитических материалов по теме диссертации. В данной главе анализируется сырьевая база титансодержащего железорудного сырья.

Отмечено, что железотитановые руды классифицируются по соотношению железа и TiO_2 на низкотитанистые, железованадиевые и высокотитанистые. Существующие технологии обогащения руд позволяют выделять из них титаномагнетитовые и ильменитовые концентраты. Переработка низкотитанистых концентратов осуществляется через доменную печь и кислородный конвертер, при этом титан теряется в шлаке. Гидрометаллургические методы переработки ильменита приводят к образованию маловостребованных солей. Переработка высокотитанистых ильменитовых концентратов проводится по технологии «Сорель», что позволяет извлекать железо, титан и ванадий. Однако вследствие использования углерода в пирометаллургических технологиях возникают затруднения по причине восстановления титана и образования его карбидов. Внедрение «зелёных» технологий с использованием в качестве восстановителя водорода может решить проблему образования карбидов и расширить диапазон параметров для селективного восстановления железа.

Во второй главе выполнено термодинамическое моделирование восстановления элементов из ильменитового концентрата с использованием углерода и водорода. Моделирование проводилось в изолированной системе с помощью программного комплекса «TERRA», что позволило определить равновесный состав компонентов при различных условиях. В качестве восстановителей использовались углерод и водород в стехиометрических количествах, а также с избытком. Заданное исключение образования карбидов дало возможность выявить условия для селективного восстановления железа. Результаты показали, что селективное восстановление железа углеродом возможно при температуре 750 °C и ниже, но степень металлизации составляет лишь 6,74 %. При 1150 °C она достигает 99,29 %, однако в этом случае восстанавливаются также ванадий и кремний. Восстановление водородом возможно уже при 700 °C с металлизацией 90,08 %, а при 950 °C степень металлизации железа достигает 99,27 %

В то же время восстановление железа водородом позволяет получать высокие степени металлизации при относительно низких значениях температуры по сравнению с карботермическим восстановлением. При этом водородом титан практически не восстанавливается.

В третьей главе описано экспериментальное исследование селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом. Эксперименты с углеродсодержащими восстановителями проводились в температурном диапазоне 900–1300 °C с различными временными выдержками в печи сопротивления Таммана. Восстановление водородом осуществлялось в реакторе вертикальной печи сопротивления

фирмы «RB Automazione» MM 6000 при температурах 900–1200 °C. Полученные образцы анализировались с помощью оптического и электронного микроскопов, а также рентгенофазового анализа для определения элементного состава и фаз.

В результате селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом при 1300 °C наблюдалось выделение карбонитрида титана, преимущественно на поверхности брикета. Внутри брикета выделения не фиксировались из-за отсутствия контакта титана с углеродом. Максимальное количество металлической фазы образовалось у поверхности контакта. При 900 °C образуются железо и диоксид титана, но процесс медленный, и ильменит сохраняется. При 1000 и 1100 °C появляются дититанат железа, но полное восстановление не достигается. Температуры 1200 и 1300 °C способствуют восстановлению железа и титана до низших оксидов, и ильменит не обнаруживается.

Результаты селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата водородом показали, что при температуре 900 °C возможно полное восстановление железа за 30 минут в атмосфере Ar-H₂ с 10% водорода. При температурах 900 и 1000 °C образуются мягкое железо и диоксид титана. Повышение температуры выше 1100 °C способствует восстановлению титана до низших оксидов. Рентгенофазовый анализ выявил наличие металлического железа и диоксида титана, однако для определения ванадия в металлической фазе требуется укрупнение частиц или проведения разделительной плавки.

Сравнение результатов восстановительного обжига и фазового состава показывает, что полное восстановление железа из ильменита с образованием металлического железа и рутила возможно при 900–1000 °C с использованием водорода. При этом восстановительный обжиг с газовой смесью Ar-H₂ (10 %) также приводит к образованию металлического железа и рутила в тех же температурных пределах, что свидетельствует о схожести процессов. Однако при температуре выше 1100 °C образуются железо и аносовит, что указывает на изменение фазового состава в зависимости от температуры. Кроме того, выделение металлической фазы при восстановлении железа углеродом и водородом отличается в зависимости от используемого восстановителя. В частности, карботермическое восстановление требует более высокой температуры и большей продолжительности процесса для достижения полной металлизации по сравнению с процессами, использующими водород. Восстановительный обжиг с газовой смесью Ar-H₂ (10 %) способствует движению катионов к поверхности ильменита, что связано с электрохимическими процессами, для протекания которых необходимо сохра-

нения баланса зарядов в оксиде. По мнению диссертанта, использование такой смеси снижает количество восстановительных вакансий по сравнению с чистым водородом, что затрудняет процесс восстановления в глубине оксида, но одновременно способствует направленному движению кислорода и железа к поверхности рудного зерна. Таким образом, выбор восстановителя и условий обжига существенно влияет на эффективность и результаты восстановления железа из ильменита.

Четвертая глава посвящена пирометаллургическому разделению продуктов металлизации и технологическим рекомендациям переработки ильменитового концентрата для получения мягкого железа и диоксида титана. Металлизированную шихту, полученную при восстановительном обжиге, разделяли на первородное железо и концентрат TiO_2 . Для этого использовали образцы, полученные при 900 °C с водородом и при 1300 °C с углеродом. Разделение проводили в графитовом тигле с защитной молибденовой пластиной. Нагревали до 1700 °C, отбирая пробы шлака. В результате ванадий обнаруживался только в шлаке карботермического восстановления, в то время как при водородном восстановлении селективно извлекалось только железо, а оксидный материал содержал около 90,5% TiO_2 . Эксперименты показали, что твердофазное восстановление железа из ильменитового концентрата водородом эффективно при 900 °C, что ниже температуры плавления руды. Для получения мягкого железа и диоксида титана можно использовать чистый водород или его смеси.

В целом, содержание четвертой главы свидетельствует о том, что автор достиг поставленной цели и выполнил намеченные задачи, в том числе предложил схему рациональной переработки ильменитовых концентратов. Предложенная схема переработки позволит производить диоксид титана и мягкое железо без выбросов парниковых газов и снизит энергозатраты.

Научная новизна исследования:

В лабораторных условиях получены и проанализированы данные о физико-химических процессах, протекающих при твердофазном селективном восстановлении железа из ильменитового концентрата и разделении продуктов металлизации, а именно:

1. Обоснована эффективность селективного твердофазного восстановления железа в кристаллической решетке ильменита водородом с целью получения мягкого железа и концентрата диоксида титана.

2. Показано, что селективное твердофазное восстановление и выделение металлического железа может происходить либо внутри кусков комплексного оксида в окружении анионов кислорода, либо на поверхности. Место выделения металлической фазы определяется различием в скорости

встречного движения заряженных анионных вакансий и ионов кислорода в кристаллической решетке оксида, которое в свою очередь зависит от количества термических и восстановительных дефектов решетки оксида.

3. Установлено, что дититанат железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ является не промежуточным продуктом реакции восстановления, а продуктом растворения образованного при восстановлении рутила с ильменитом, не вступившим в реакцию восстановления.

4. Выявлены условия жидкофазного разделения продуктов восстановительного обжига с использованием водорода в качестве восстановителя при температуре 1650...1700 °С. Полученные результаты и данные литературного анализа позволили рекомендовать технологическую схему переработки ильменитовых концентратов с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- выполнен термодинамический анализ преобразований в изолированной системе при металлизации ильменитового концентрата. Выявлены условия и последовательность изменений количества и состава продуктов восстановления в зависимости от количества восстановителя. Экспериментально изучена последовательность преобразований при твердофазной металлизации ильменитового концентрата. Определены начальный и конечный фазовый состав продуктов твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата. Определены условия твердофазного восстановления железа, при которых титан в продуктах металлизации остается в виде диоксида титана. Выявлено влияние состояния оксидной фазы на характер выделения металлической фазы. Выявлены условия жидкофазного разделения продуктов металлизации ильменитового концентрата после твердофазного восстановления железа водородом с получением мягкого железа и диоксида титана;

- экспериментально подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата водородом с высокой скоростью и получением востребованных продуктов – железа и диоксида титана. Благодаря использованию водорода в качестве замены углерода как восстановителя исключается образование тугоплавких карбидов титана и восстановление титана из диоксида до низших оксидов;

- показана возможность жидкофазного разделения продукта металлизации ильменитового концентрата водородом при температуре 1650...1700 °С с получением первородного железа, пригодного к производству качественной металлопродукции, и концентрата диоксида титана, пригодного для дальнейшей переработки на пигментный диоксид титана;

- показана энергетическая эффективность водородного восстановления по сравнению с восстановлением углеродом за счет восстановления только железа без восстановления титана до низших оксидов. Суммарные затраты энергии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре 900 °С в 2,25 раз меньше затрат на протекание восстановления железа углеродом при температуре 1300 °С и в 1.58 раз меньше, чем при температуре 900 °С;

- предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для комплексной ресурсосберегающей пирометаллургической технологии переработки ильменитового концентрата по двухстадийной схеме путем предварительного восстановления железа водородом при температуре 900 °С в многоподовой печи и разделения продуктов восстановления в плазменной печи. По результатам работы получен патент 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 полученных результатов и выводов подтверждается использованием справочных данных и современного программного обеспечения, соответствием сделанных на основе этих расчетов выводов и рекомендаций экспериментальным результатам. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современного оборудования при проведении высокотемпературных экспериментов; применением широко распространенных, разнообразных и апробированных методов исследования; высоким качеством и точностью исследовательского оборудования, применяемого при анализе экспериментальных результатов; соответствием полученных результатов данным других исследований.

Работа в целом оставляет положительное впечатление, однако имеется ряд замечаний:

1. В работе не приводятся количественные характеристики рекомендуемой технологической схемы: расходы материалов, выход продуктов твердофазного восстановления и разделительной плавки, позволяющие хотя бы ориентировочно оценить экономическую эффективность предлагаемых решений.

2. Не понятно из руд какого месторождения получен исследуемый ильменитовый концентрат? Вызывает вопросы полное отсутствие в химическом составе концентрата таких компонентов как CaO, MnO, MgO, P₂O₅ при почти 100 % балансе (99,97%) элементов в таблице в диссертации и в автореферате.

3. Представляется не очень удачным приведение химического состава шлака в виде элементов, а не виде оксидов, это несколько затрудняет восприятие и анализ экспериментальных данных.

4. В работе не приводится математического описания зависимостей, полученных при обработке экспериментальных данных, например, зависимости степени металлизации продукта от температуры и времени выдержки при использовании различных восстановителей. Такие зависимости могли бы быть очень интересны и полезны для проведения исследований по твердофазному восстановлению комплексных руд.

5. По оформлению работы имеются незначительные замечания: точки в конце названий рисунков, несогласованные окончания, опечатки.

Следует отметить, что приведенные замечания носят уточняющий, в ряде случаев рекомендательный характер, и, в целом, не снижают научно-практическую значимость представленной диссертационной работы

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным положением о присуждении ученых степеней

Диссертация и автореферат Смирнова Константина Игоревича находятся в соответствии между собой и не имеют противоречий. По содержанию диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов. Основные положения диссертационной работы в достаточной мере апробированы, опубликованные по теме диссертации печатные работы и автореферат достаточно полно отражает ее содержание (в том числе издания ВАК, Scopus, WoS). Личное общение с диссертантом показало хорошее владение рассматриваемым научным материалом, умение ставить цели и задачи, обосновывать свою точку зрения.

Несмотря на представленные замечания, носящие в основном частный и, возможно, дискуссионный характер с учетом актуальности выбранного направления исследования, обоснованности и новизны технических решений, значимости полученных результатов, можно сделать вывод о том, что диссертационная работа Смирнова Константина Игоревича является законченной научно-квалификационной работой и содержит все необходимые квалификационные признаки, соответствующие п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемые к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Смирнов Константин Игоревич

вич, достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallurgy черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент,

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры металлургии и химических технологий ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.

Потапова Марина Васильевна

 «10» 03 2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.

Адрес: 455000, Россия, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38

Телефон: +7 961 575 68 69

Адрес электронной почты: marina_potapova8@mail.ru

Я, Потапова Марина Васильевна, выражаю согласие на включение своих персональных данных в аттестационные документы соискателя Смирнова Константина Игоревича и их дальнейшую обработку.

