

На правах рукописи



Смирнов Константин Игоревич

**ТВЕРДОФАЗНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА
В ИЛЬМЕНИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МЯГ-
КОГО ЖЕЛЕЗА И КОНЦЕНТРАТА ДИОКСИДА ТИТАНА**

Специальность 2.6.2.

Металлургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)») на кафедре пиromеталлургических и литейных технологий.

Научный руководитель: **Рошин Василий Ефимович**,
доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник НИЛ «Водородные технологии в металлургии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)».

Официальные оппоненты: **Дмитриев Андрей Николаевич**,
доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории пиromеталлургии восстановительных процессов ФГБУН Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

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

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва.

Защита диссертации состоится «02» апреля 2025 г. в 14:00 в ауд. 1001 главного учебного корпуса на заседании диссертационного совета 24.2.437.01 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-61, e-mail: smirnovk@susu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243701-d-21229801/smirnov-konstantin-igorevich>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доцент, к.т.н.



Н.А. Шабурова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Несмотря на широкое распространение титансодержащего железорудного сырья, в Российской Федерации наблюдается дефицит сырья для производства продукции из титана – пигментного диоксида титана и металлического титана вследствие отсутствия технологий рациональной комплексной переработки таких руд. Разработка и освоение технологии комплексной переработки титансодержащих руд с извлечением всех ценных элементов – железа, титана и ванадия позволит обеспечить сырьем предприятия сталеплавильной промышленности, титановой, а также ферросплавной, лакокрасочной и химической промышленности. Условия невосполнимости обрабатываемых минеральных ресурсов, высокая стоимость добычи полезных ископаемых требует наиболее разумного и бережного их использования, что позволит обеспечить сырьем ряд отраслей, значительно сократить или полностью исключить образование техногенных отходов.

Пирометаллургические способы используют для извлечения железа и ванадия, однако в зависимости от количества TiO_2 в концентрате технологический процесс ведут по различным технологиям. Низкотитанистые (титаномагнетитовые) концентраты используют путем их вовлечения в технологии интегрированного завода по схеме «доменная печь – кислородный конвертер». Переработка ильменитовых концентратов пирометаллургическим процессом ведут по технологии «Sorel», которая позволяет получать высокотитанистый шлак и попутно ванадиевый чугун, однако при этом в целях экономии электрической энергии и предотвращения образования тугоплавких оксикарбонитридов титана оставляют в шлаке до 10 масс. % железа для получения жидкоподвижного шлака.

Основными гидрометаллургическими способами переработки являются сернокислотный и хлоридный способы. Сернокислотный способ используют для извлечения диоксида титана из ильменитовых концентратов, при этом образуются мало востребованные соли железа и ванадия. Использование ильменитовых концентратов для получения диоксида титана хлоридным способом не получило промышленного развития вследствие большого удельного расхода хлора и отсутствия рациональной схемы переработки побочных продуктов хлорирования. Для переработки хлоридным способом используют высокотитанистые шлаки, полученные пирометаллургическим способом по технологии «Sorel», уменьшение содержания оксида железа в которых позволит существенно сократить расход хлора. При хлоридном способе на стадии очистки продуктов конденсации возможно извлечение соединений ванадия, которые в дальнейшем отправляются на извлечение ванадия, что побуждает к сохранению ванадия в оксидной фазе для его наибольшего извлечения.

Важными проблемами пирометаллургической переработки ильменитовых руд и концентратов является вероятность образования тугоплавких карбидов титана, что накладывает существенные ограничения на технологические параметры переработки, а также восстановление титана до низших оксидов, что приводит к лишним затратам энергии вследствие протекания окислительных процессов после выпуска титанистого шлака. Альтернативным восстановителем углероду при переработке ильменита может стать водород, преимуществом

которого является его газообразное агрегатное состояние, более высокое сродство к кислороду при низких температурах и низкая растворимость в твердом железе. С учетом принятых правительством Российской Федерации официальных документов, в которых предусмотрено ряд мер для разработки и в недалёком будущем освоения «зелёных» технологий, основанных на использовании водорода, в том числе и в металлургии, становится актуальным использование водорода как восстановителя металлов.

Исследованиями по переработке титансодержащих железорудных материалов в настоящее время занимается большое количество научных коллективов. Однако известные научные разработки направлены, в основном, на извлечение одного или нескольких полезных элементов. В работах по комплексной переработке подобных руд, основанной на предварительном восстановлении и последующем разделении продуктов восстановления плавлением, существенным недостатком является неизбежное совместное с железом восстановление до низших оксидов титана.

Степень разработанности темы исследования

Возможность переработки титансодержащего железорудного сырья обсуждается на протяжении многих лет. Переработка низкотитанистого железорудного сырья в виде титаномагнетитовых концентратов реализована по схеме «Доменная печь – кислородный конвертер» в России г. Нижний-Тагил на ООО «ЕВРАЗ-НТМК». Высокотитанистое железорудное сырье, ильменитовые концентраты, перерабатывают по технологии плавки в руднотермических печах на ПАО «Корпорация ВСППО-Ависма», и на предприятии «Крымский титан» по гидрометаллургической технологии.

Цель работы. Определение условий селективного восстановления железа из ильменитового концентрата при использовании углерода и водорода с последующим разделением продуктов восстановления на железо и концентрат оксидов титана.

Задачи работы

1. Методами термодинамического моделирования и экспериментальных исследований определить условия для селективного восстановления железа из ильменита углеродом и водородом без восстановления титана до низших оксидов и ванадия.

2. Исследовать механизм селективного восстановления железа в кристаллической решетке ильменита при различных условиях.

3. Исследовать последовательность фазовых преобразований при восстановительном обжиге ильменитового концентрата и использовании углерода и водорода в качестве восстановителя.

4. Разделить продукты восстановительного обжига на металл и концентрат оксидов титана.

5. Разработать основы технологии переработки ильменитовых концентратов с целью получения востребованных металла и концентрата оксидов титана.

Научная новизна работы

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 внутри кусков комплексного оксида в окружении анионов кислорода, либо на поверхности. Место выделения металлической фазы определяется различием в скорости движения заряженных анионных вакансий и ионов кислорода и железа сквозь кристаллическую решетку оксида, которое в свою очередь зависит от количества термических и восстановительных дефектов кристаллической 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.

Практическая значимость

1. Экспериментально подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата водородом с высокой скоростью и получением востребованных продуктов железа и диоксида титана. Вследствие использования водорода в качестве замены углерода как восстановителя исключается образование тугоплавких карбидов титана и восстановление титана из диоксида до низших оксидов.

2. 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.

3. 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.

4. 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 С1, от 07.03.2024 «Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов».

Теоретическая 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.

Методология, аппаратура и методы исследования

Для решения поставленных задач использованы следующие методы исследования.

Образцы исходных материалов, продуктов восстановительного обжига и продуктов разделительной плавки заливали эпоксидной смолой, выдерживали около 10 минут в вакуумной камере (установка Struers citovac для обеспечения вакуума) с целью удаления воздуха в порах и трещинах. Полученные образцы шлифовали в установке Struers tegrapol-15 и аншлиф исследовали на оптическом микроскопе в отраженном свете. Микрорентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного энергодисперсионным детектором Oxford INCA X-max 80; рентгеноструктурный фазовый анализ образцов на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом и высокоскоростным детектором D-teX Ultra. Расшифровку дифрактограмм выполняли в программе PDXL с использованием базы кристаллографических данных PDF2 2009 года. Количественную оценку фазового состава производили с помощью приложения Rietveld Refinement.

Термодинамический расчёт условий твердофазного восстановления проведен с помощью программы TERRA с дополненной базой термодинамических данных. Эксперименты по твердофазному селективному восстановлению железа углеродом проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана). Температуру внутри печи измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары BP5/20. Эксперименты по твердофазному селективному восстановлению железа водородом с использованием газовой смеси Ar-H₂ с содержанием водорода 10 об. % проводили на установке термического анализа Netzsch STA 449F1 «Jupiter», а чистым водородом – в

реакторе с проточной атмосферой многофункциональной печи сопротивления R.V. Automazione s.r.l. MM 6000.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменитового концентрата углеродом и водородом.

2. Результаты экспериментального исследования селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом с получением продуктов – мягкого железа и концентрата диоксида титана.

3. Результаты исследования фазовых преобразований при селективном восстановлении железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом.

4. Результаты исследования механизма восстановления железа из ильменитового концентрата в твердой фазе.

5. Практические рекомендации по технологии получения мягкого железа и концентрата диоксида титана из ильменитового концентрата с использованием водорода в качестве восстановителя.

Степень достоверности результатов

Достоверность термодинамических и теоретических расчетов обеспечена использованием надежных 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.

Апробация работы и использование результатов

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, 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, 1 патент на изобретение.

Результаты исследования доложены лично автором на российских и международных конференциях: «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Первоуральск, 2019 г., Аша 2024 г.); «Промышленное производство и металлургия». Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ и АО «ЕВРАЗ НТМК» (Нижний Тагил, 2021 г.); 12-й и 13-й научных конференциях аспирантов и докторантов ЮУрГУ (Челябинск, 2020 г., 2021 г.); XII Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии и машиностроение». (Республика Казахстан, г. Темиртау, 2023 г.); 2-я Международная Конференция: «Качество стали 2024 – от руды до проката» (High Grade Steel – 2024). (Москва, 2024 г.).

Личный вклад автора

Анализ литературного материала, постановка цели и задач. Планирование и проведение термодинамического моделирования и экспериментальных исследований по твердофазному селективному восстановлению железа из ильменитового концентрата. Исследование элементного и фазового составов, образующихся в результате восстановления металлических и неметаллических фаз. Выявление особенностей восстановления элементов из ильменитового концентрата при восстановлении углеродом и водородом. Обобщение результатов экспериментальных исследований и их обработка. Обсуждение полученных результатов совместно с научным руководителем, непосредственное участие в подготовке публикаций.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» по пунктам: 4. Термодинамика и кинетика металлургических процессов; 9. Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов; 16. Твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов.

Связь диссертации с планами НИР

Работа выполнена при финансовой поддержке научного проекта РФФИ № 20-38-90105\20.

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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.

В первой главе на основе литературных источников проведен анализ сырьевой базы титансодержащего железорудного сырья. Показано, что в зависимости от отношения количества железа к TiO_2 железотитановые руды и концентраты из них подразделяют на низкотитанистые ($Fe/TiO_2 > 8$), железованадиевые ($Fe/TiO_2 = 2 \dots 8$) и высокотитанистые ($Fe/TiO_2 < 2$). При этом высокое количество диоксида титана в высоко- и среднетитанистых железных рудах обусловлено наличием в них ильменита. Существующими технологиями обогащения удается выделить из этих руд концентраты титаномагнетитовый и ильменитовый.

Переработка низкотитанистых концентратов реализована по схеме «доменная печь – кислородный конвертор». Ценным продуктом переработки в доменной печи является ванадиевый чугуны, из которого в кислородном конвертере извлекают ванадий с получением ванадиевого шлака. Продукты технологической схемы перерабатывают в сталь и феррованадий. Однако на стадии

доменной плавки весь титан теряется со шлаком. Технологии переработки ильменитовых концентратов также не отвечают представлениям о рациональном природопользовании. Основная технология переработки ильменитовых концентрата нацелена на извлечение диоксида титана гидрометаллургическими методами, при которых образуются маловостребованные соли железа и ванадия. Пирометаллургические методы нацелены на получение ванадиевого чугуна и высокотитанистого шлака. Однако в шлаке оставляют около 10 масс. % оксидов железа для разжижения шлака и предотвращения образования карбидов титана. Чугун в дальнейшем переделывают в сталь, а высокотитанистый шлак готовят к переработке по гидрометаллургической схеме с получением диоксида титана и дальнейшего передела в титановую продукцию. Важно отметить, что в результате переработки ильменитовых концентратов по пирометаллургической схеме совместно с железом до низших оксидов восстанавливается еще и титан, что существенно усложняет технологическую схему подготовки высокотитанистого шлака к гидрометаллургическому переделу вследствие ограничения по количеству низших оксидов титана в 25 %.

Пирометаллургическую переработку ильменитовых руд и концентратов проводят при достаточно высоких температурах для достижения высокой скорости восстановления железа, однако в таких условиях совместно с железом восстанавливается и титан с образованием тугоплавких низших оксидов, что усложняет разделение продуктов металлизации и дальнейшую переработку высокотитанистого шлака на диоксид титана. С учетом ранее опубликованных правительством Российской Федерации официальных документов, в которых предусмотрено ряд серьёзных мер для разработки и в недалёком будущем освоения «зелёных» технологий, основанных на использовании водорода, в том числе и в металлургии, использование водорода как восстановителя металлов становится наиболее актуальным. Использование водорода в качестве восстановителя железа при переработке ильменита позволит не только исключить проблему карбидообразования титана, но и выявить условия для селективного восстановления железа в твердой фазе с сохранением титана в виде его диоксида.

Вторая глава посвящена термодинамическому моделированию восстановления элементов углеродом и водородом из ильменитового концентрата.

Описание и сравнение процессов, протекающих при восстановлении элементов углеродом и водородом из ильменитового концентрата, выполнены в процессе термодинамического моделирования изолированной системы с использованием программного комплекса «TERRA». Термодинамическое моделирование позволило определить равновесный состав компонентов системы при использовании углерода и водорода, а также при изменении их количества, определить условия и температурную последовательность преобразований компонентов системы, прогнозировать условия для селективного восстановления элементов из ильменитового концентрата.

Методика термодинамического моделирования равновесных состояний заключалась в поиске максимального значения энтропии системы путем проведения программой итерационных расчетов, в результате которых

определяются вещества и их равновесное количество на основе данных о составе исходных компонентов системы (концентрат и восстановитель) и двух термодинамических параметров равновесного состояния системы (температуры и давления).

В качестве рудной части шихты был взят ильменитовый концентрат состава, масс. %:

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅
46,94	16,71	34,75	0,43	0,90	0,24

В качестве восстановителя использовали углерод или водород в количестве, необходимом по стехиометрии на восстановление железа, или с избытком, который составлял для углерода 10, 20, 30 и 100 масс. %, а для водорода в 10, 100 и 1000 раз превышающий стехиометрическое количество. С учетом возможности образования карбидов только при непосредственном контакте реагентов был выполнен расчет, в котором искусственно исключена возможность их образования.

На рис. 1 представлены результаты термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменитового концентрата углеродом, углеродом с исключением образования карбидов и водородом.

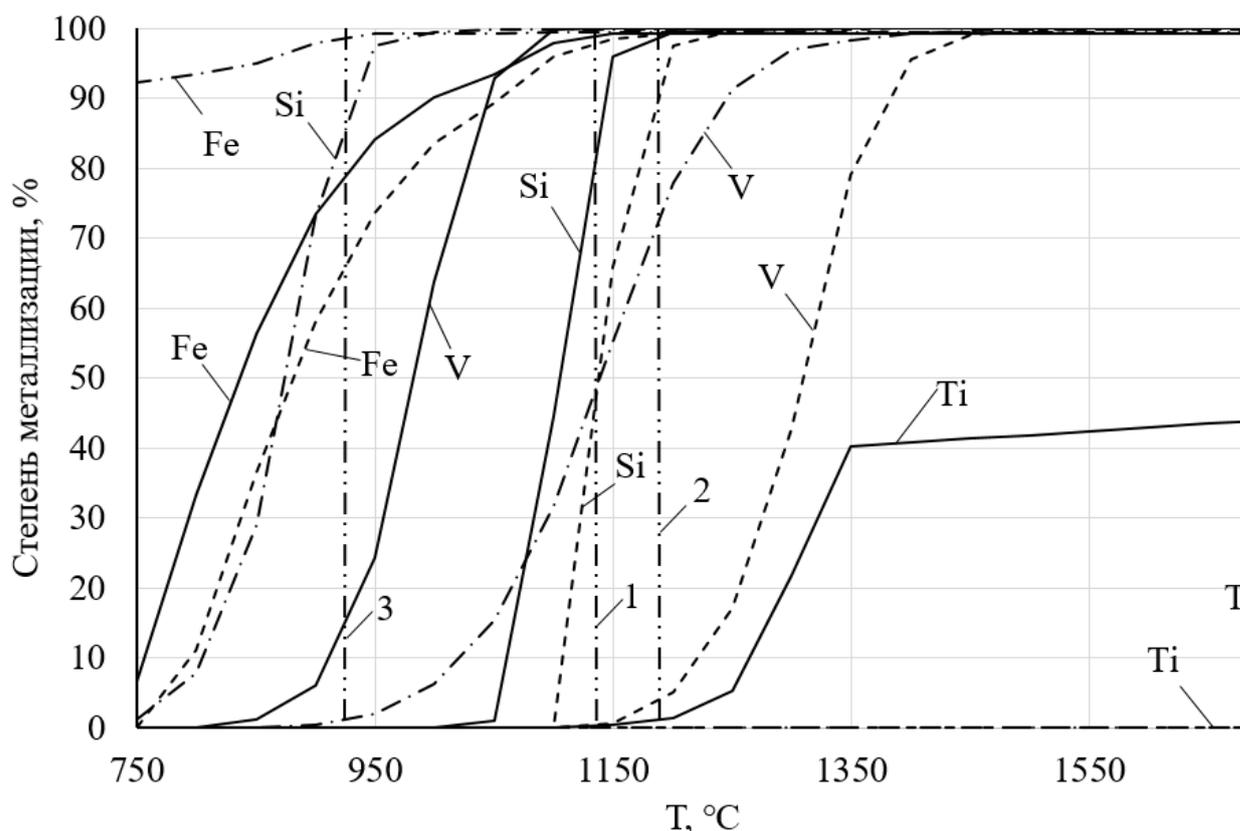


Рис. 1. Равновесные степени металлизации элементов: — — — — карботермическое восстановление; - - - - карботермическое восстановление без образования карбидов; — · — · — восстановление водородом

Результаты термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменитового концентрата углеродом свидетельствуют о наличии ограниченных условий для селективного восстановления железа. При использовании углерода селективное восстановление железа возможно только при

температуре 750 °С и ниже, однако при данной температуре равновесная степень металлизации железа составляет всего 6,74 %. Повышение температуры приводит к восстановлению совместно с железом ванадия и кремния, и при температуре 1150 °С расчетная равновесная степень металлизации железа достигает своего максимума в 99,29 %, рис. 1, линия 1. При этих условиях равновесные степени металлизации ванадия, кремния и титана составляют 100, 96,03 и 0,37 %.

Необходимо отметить, что согласно литературным данным протекание восстановительных процессов в ильменитовых концентратах с использованием углерода затруднено и практически не наблюдается при температурах ниже 900 °С, а образование карбидов железа титана и ванадия без наличия их контакта в виде металла с углеродом практически невозможно. Принудительный запрет образования карбидов железа, ванадия и титана в системе позволил определить условия для селективного восстановления железа углеродом в условиях температуры 1150 °С и ниже. При этом равновесная степень металлизации железа составляет 97,6 %. Повышение температуры выше 1150 °С способствует восстановлению ванадия и титана. Максимальная равновесная степень металлизации железа 99,32 % достигается при температуре 1200 °С, рис 1, линия 2, а равновесные степени металлизации кремния и ванадия составляют 97,61 и 5,17 %.

Согласно полученным результатам термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменитового концентрата водородом селективное восстановление железа возможно при температуре 700 °С с равновесной степенью металлизации железа 90,08 %. Повышение температуры до 950 °С способствует получению степени металлизации железа 99,27 %, а кремния и ванадия равными 97,58 и 2,07 %, рис. 1, линия 3. Реакции восстановления кремния и ванадия в данных условиях, как и в случае варианта восстановления углеродом с запретом образования карбидов, вряд ли получают заметное развитие. 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.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию твердофазного селективного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом или водородом с получением железа и диоксида титана и разделению продуктов восстановления плавлением.

Эксперименты по селективному восстановлению железа из ильменитового концентрата углеродом приводили в интервале температур 900...1300 °С с шагом 100 °С и продолжительностью изотермической выдержки 60, 120, 180, 240 и 300 минут в герметизированной печи сопротивления (печи Таммана) с графитовым нагревателем (рис. 2). Для этого в рабочее пространство печи помещали корундовый тигель с шихтой состоящей из брикета ильменитового концентрата массой около 3г. засыпанного боем графитовых нагревателей. Затем печь закрывали крышкой для создания восстановительной атмосферы, нагревали и выдерживали по заданному температурно временному режиму.

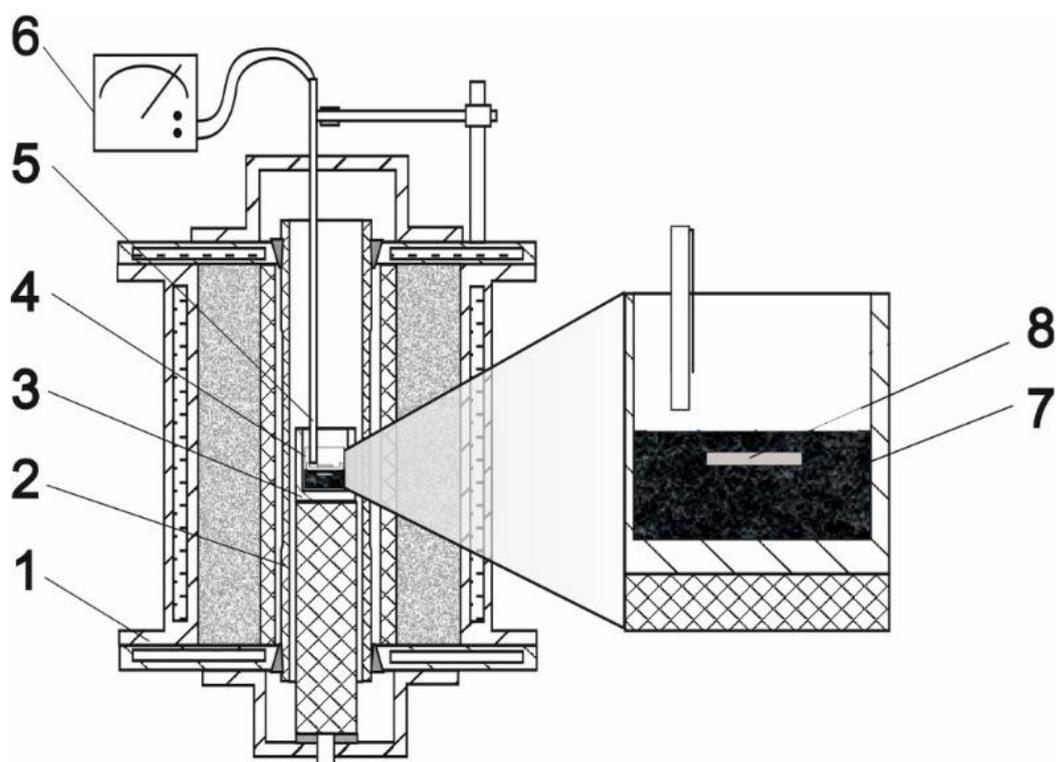


Рис. 2. Схема эксперимента : 1 – печь Таммана; 2 – графитовый нагреватель; 3 – подставка под тигель; 4 – тигель с шихтой; 5 – термопара; 6 – мультиметр; 7 – графит; 8 – брикет из ильменитового концентрата

Эксперименты по селективному восстановлению железа из ильменитового концентрата водородом проводили на установке термического анализа Netzsch STA 449F1 «Jupiter» с использованием газовой смеси Ar-H_2 , с содержанием водорода 10 об. %. Эксперименты проводили при температурах 900, 1000, 1100 и 1200 °С и выдерживали при этой температуре до выхода на плато по изменению массы (достижения равновесия). Таким образом, время изотермической выдержки для температуры 900 °С составило 15 часов, и для 1000, 1100 и 1200 °С 10 часов. Для получения промежуточных результатов проводили эксперименты с временем изотермической выдержки 7.5, 5, 5 и 3 часа для температур 900, 1000, 1100 и 1200 °С соответственно.

По результатам, полученным на установке термического анализа, выбрали температуру для проведения экспериментов с чистым водородом. Эксперименты по восстановлению железа из ильменитового концентрата чистым водородом проводили в реакторе вертикальной печи сопротивления фирмы «RB Automazione» MM 6000. Процесс восстановления вели в потоке водорода при температуре 900 °С до выхода на плато по изменению массы (достижения равновесия) при расходе водорода 5 л/мин.

Полученные образцы продуктов восстановления после охлаждения разделяли на 2 части. Одну часть заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали с помощью оптического и электронного микроскопа. Визуализацию распределения элементов и исследование элементного состава фаз определяли микрорентгеноспектральным методом с использованием энерго-дисперсионного детектора Oxford INCA X-max 80 на растровом электронном микроскопе JSM-6460LV фирмы JEOL. Вторую часть измельчали для проведения

рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом и высокоскоростным детектором D-teX Ultra. Напряжение и ток рентгеновской трубки составляли 40 кВ и 30 мА соответственно. Съемку проводили со скоростью 5 градусов в минуту в диапазоне углов 2θ от 5 до 90 градусов. Расшифровку дифрактограмм выполняли в программе PDXL с использованием базы кристаллографических данных PDF2 2009 года.

Результаты селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом. В результате восстановительного обжига образцов в контакте с углеродом только по поверхности при температуре 1300°C наблюдалось выделение карбонитрида титана, причем очаг выделения наблюдался на ребрах брикета и распространялся к центру верхней и нижней грани, рис. 3. При этом выделения карбонитрида титана внутри брикета не наблюдалось ввиду отсутствия контакта титана с углеродом.

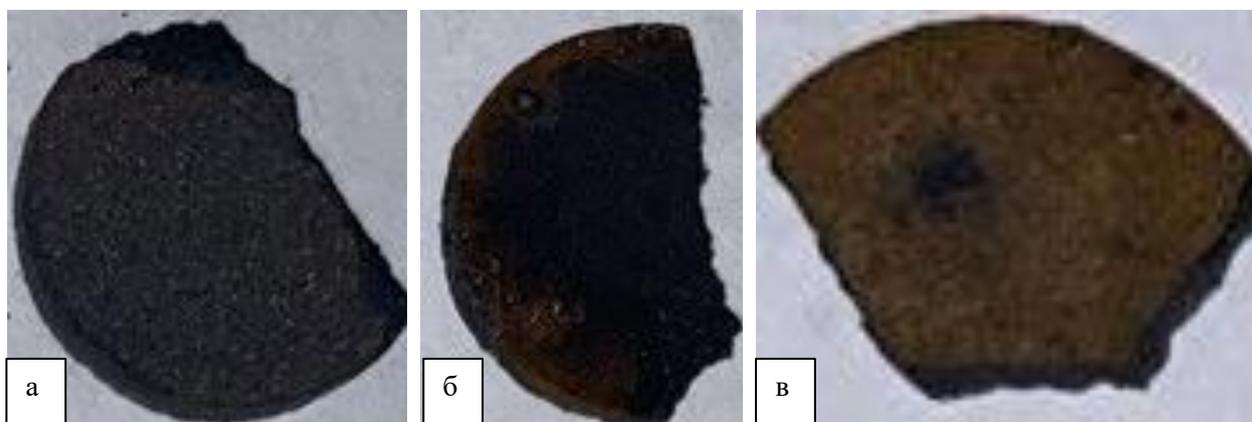


Рис. 3. Образование карбонитрида титана на поверхности брикета после восстановительного обжига при температуре 1300 °С в контакте с углеродом по поверхности: а – 1 час; б – 2 часа; в – 5 часов

В результате восстановления в зернах ильменита по всему объему образцов происходит выделение металлической фазы. При этом, как и следовало ожидать, максимальное количество металла образовалось вблизи поверхности контакта восстановителя (углерода) и ильменита. В результате восстановления железа из ильменитового концентрата при температуре 900 °С образуются целевые продукты железа и диоксид титана, однако скорость процесса мала, и даже при выдержке в 300 минут в образцах наблюдается ильменит. При температурах 1000 и 1100 °С помимо железа и TiO_2 в продуктах металлизации наблюдается фаза дититаната железа $FeO \cdot 2TiO_2$. В этих условиях, как и при температуре 900 °С ввиду малой скорости процесса полное восстановление железа даже при максимальной выдержке не достигается. Повышение температуры до 1200, 1300 °С способствует восстановлению не только железа, но и титана до низших оксидов при этом ильменит в продуктах восстановления не наблюдается (рис. 4, таблица 1).

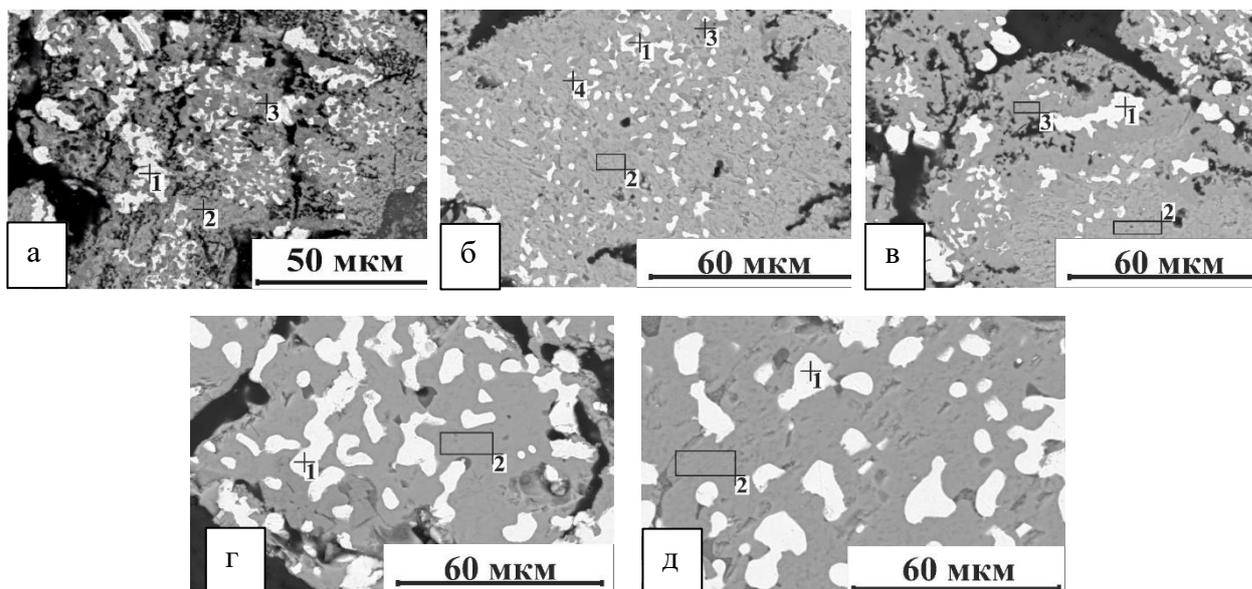


Рис. 4. Продукты восстановительного обжига образца ильменитового концентрата в контакте с углеродом: а – температура 900°C выдержка 60мин.; б – 1000°C, 180мин.; в – 1100°C, 180мин.; г – 1200°C, 180 мин.; д – 1300°C, 60 мин

Таблица 1. Результаты анализа состава продуктов восстановления, ат. % (рис. 4)

Рис. 4	Уч. анализа	O	Ti	V	Fe	Фаза
а	1	–	–	–	100	Fe (металлическое железо)
	2	72,8	14,5	0,1	12,6	FeO·TiO ₂ (ильменит)
	3	74,8	22,5	0,3	2,4	TiO ₂ (диоксид титана)
б	1	–	–	–	100	Fe (металлическое железо)
	2	69,3	16,6	0,2	14,0	FeO·TiO ₂ (ильменит)
	3	71,6	25,4	0,5	2,6	TiO ₂ (диоксид титана)
	4	66,1	22,6	0,4	10,9	FeO·2TiO ₂ (дититанат железа)
в	1	–	–	–	100	Fe (металлическое железо)
	2	70,0	16,6	0,3	13,1	FeO·TiO ₂ (ильменит)
	3	69,9	21,9	0,4	7,8	FeO·2TiO ₂ (дититанат железа)
г	1	–	–	0,1	99,9	Fe (металлическое железо)
	2	69,3	26,3	0,4	4,0	Ti ₃ O ₅ (аносовит)
д	1	–	–	0,1	99,9	Fe (металлическое железо)
	2	71,3	26,7	0,5	1,5	Ti ₃ O ₅ (аносовит)

Результаты селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата водородом. Восстановительный нагрев ильменитового концентрата в проточной атмосфере газовой смеси Ar-H₂ с содержанием водорода 10 об. % показал возможность селективного восстановления железа водородом в твердой фазе с получением продуктов мягкого железа и оксидной фазы на основе диоксида титана при температурах 900 и 1000 °C. Повышение температуры процесса выше 1100 °C способствует восстановлению титана до низших оксидов (рис. 5, таблица 2).

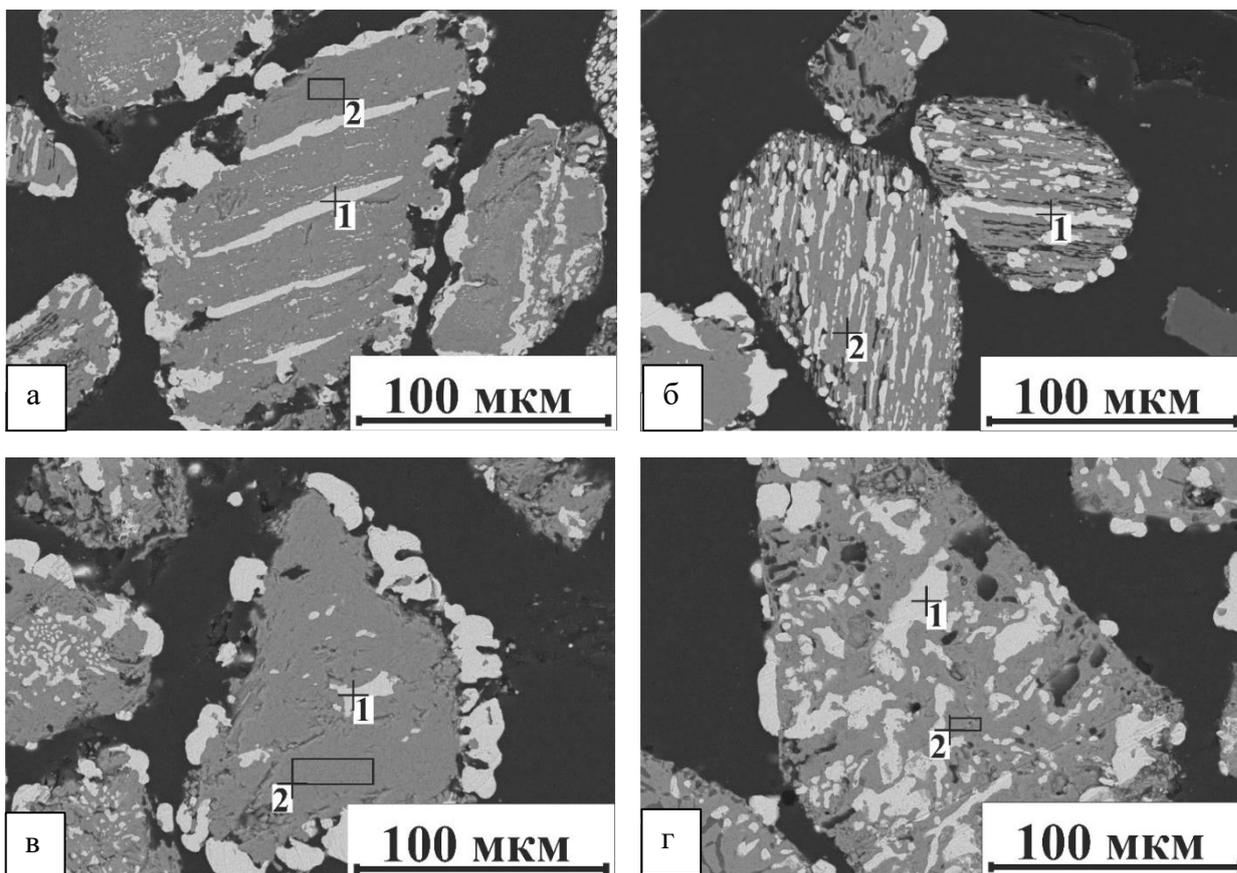


Рис. 5. Продукты металлизации образца ильменитового концентрата водородом при использовании газовой смеси Ar-H_2 с содержанием водорода 10 об. %:
 а – температура 900 °С выдержка 15 ч.; б – 1000 °С, 10 ч.; в – 1100 °С, 10 ч.; г – 1200 °С, 10 ч

Таблица 2. Результаты анализа состава продуктов восстановления, ат. % (рис. 5)

Рис. 5	Уч. анализа	O	Ti	V	Fe	Фаза
а	1	–	–	–	100	Fe (металлическое железо)
	2	74,0	25,4	0,3	0,2	TiO ₂ (диоксид титана)
б	1	–	–	0,1	99,9	Fe (металлическое железо)
	2	71,4	27,8	0,4	0,4	TiO ₂ (диоксид титана)
в	1	–	–	0,1	99,9	Fe (металлическое железо)
	2	73,6	25,6	0,4	0,4	Ti ₃ O ₅ (аносовит)
г	1	–	–	0,1	99,9	Fe (металлическое железо)
	2	69,8	29,4	0,4	0,4	Ti ₃ O ₅ (аносовит)

Восстановительный обжиг ильменитового концентрата с использованием чистого водорода в качестве восстановителя при температуре 900 °С показал возможность полного восстановления железа за 30 минут. Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов показали наличие двух фаз в продуктах восстановления – металлическое железо и диоксид титана, которые являются целевыми продуктами. Однако, вследствие малого размера частиц металлической фазы (меньше диаметра электронного пучка), при анализе, по-видимому, захватывается часть оксидной фазы, в связи с этим определить наличие и количество ванадия в металлической фазе возможно только после укрупнения металлических частиц или разделительной плавки (рис. 6, таблица 3).

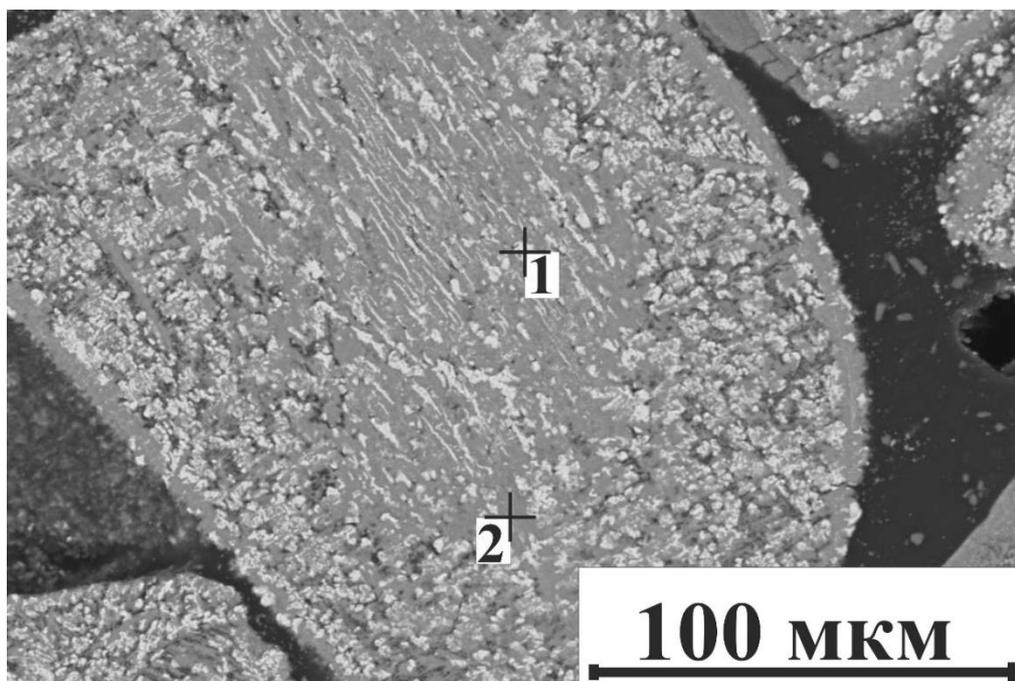


Рис. 6. Продукты восстановительного обжига с использованием чистого водорода при температуре 900 °С и выдержке 30 мин

Таблица 3. Результаты анализа состава продуктов восстановления, ат. % (рис. 8)

Уч. анализа	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	22,1	6,0	0,1	71,8	Fe (металлическое железо)
2	73,3	23,4	0,3	3,0	TiO ₂ (диоксид титана)

Сопоставление результатов экспериментальных исследований продуктов восстановительного обжига при карботермическом и водородном восстановлении, их фазовых составов, результатов микрорентгеноспектрального анализа свидетельствует том, что:

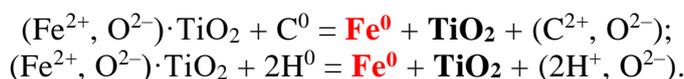
1) восстановление железа из ильменита с получением целевых продуктов металлического железа и рутила наблюдается только при относительно низкотемпературном восстановлении (900 и 1000 °С) с использованием в качестве восстановителя и углерода и водорода, а при более высокой температуре (1100, 1200 и 1300 °С) – с получением железа и аносовита;

2) полное восстановление железа водородом при температуре 900°С завершается в течение 30 минут, тогда как карботермическое восстановление при этой температуре не завершается в течение и 5 часов. Таким образом, для достижения полного восстановления железа при карботермическом восстановлении требуются либо более длительные выдержки при данной температуре, либо повышение температуры для увеличения скорости протекания реакции;

3) полное селективное восстановление железа из ильменитового концентрата наблюдается только в условиях водородного восстановления при температуре 900 °С, что качественно подтверждает результаты термодинамического расчета. Повышение температуры процесса сопровождается восстановлением ещё и ванадия. При карботермическом восстановлении также возможно селективное восстановление железа, однако для осуществления такого процесса требуется проведение длительной выдержки для

достижения высокой степени металлизации железа вследствие малой скорости восстановления при температуре 900 и 1000 °С.

Таким образом, в результате анализа данных о продуктах промежуточных и конечных стадиях процесса восстановления можно представить схему фазовых преобразований при восстановлении железа в ильмените углеродом и водородом (рис. 7). При температурах ниже 1100 °С в результате взаимодействия ильменита с восстановителем (и углеродом и водородом) образуются конечные целевые продукты (железо и рутил) по реакциям:



При более высокой температуре (1100 °С) и выше в результате химической реакции образуются такие же продукты, как и при низкотемпературном восстановлении, однако рутил вступает в реакцию с ильменитом, ещё не вступившим в реакцию восстановления, образуя при этом соединение дититаната железа $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 = \text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$. Дальнейшее восстановление железа из дититаната железа сопровождается восстановлением титана с образованием аносовита Ti_3O_5 . Таким образом, образование железа и аносовита при высокой температуре протекает по реакциям:

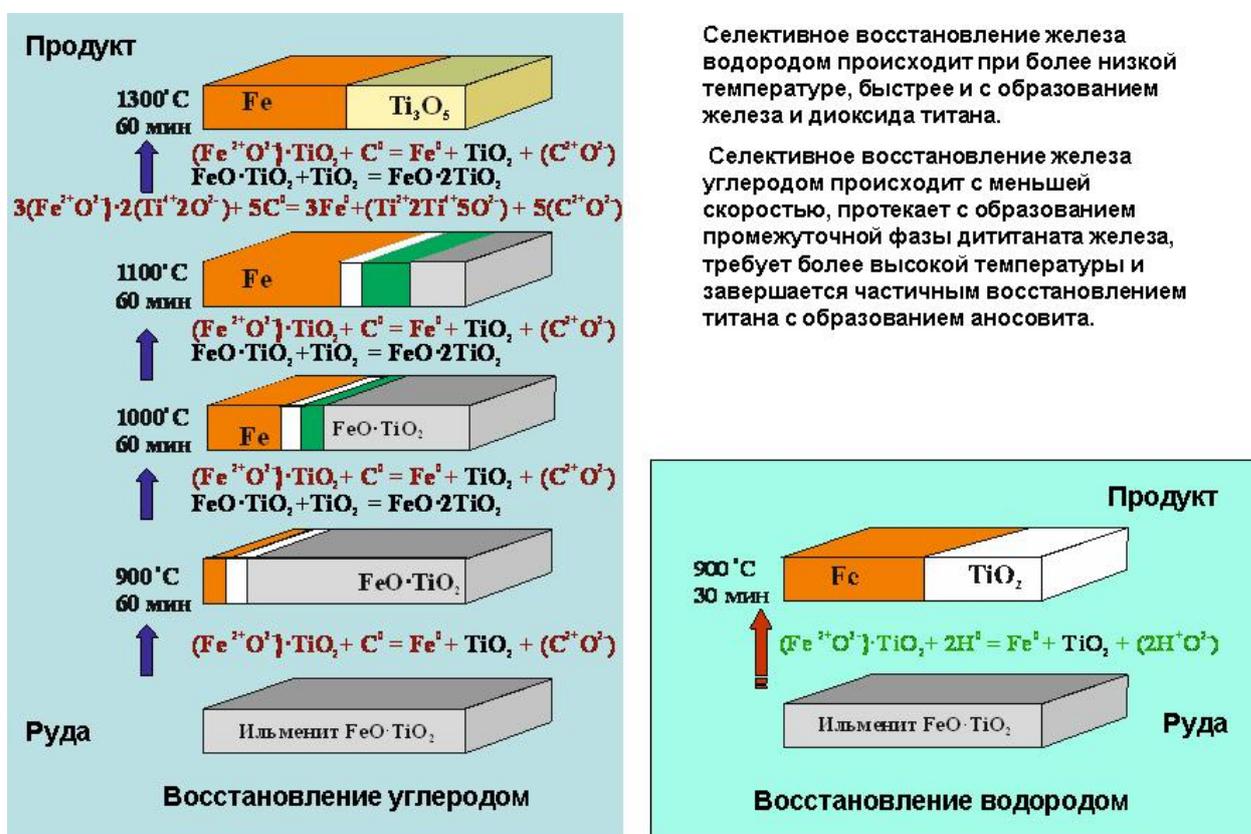
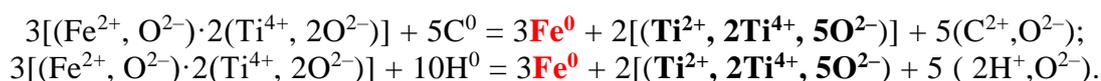
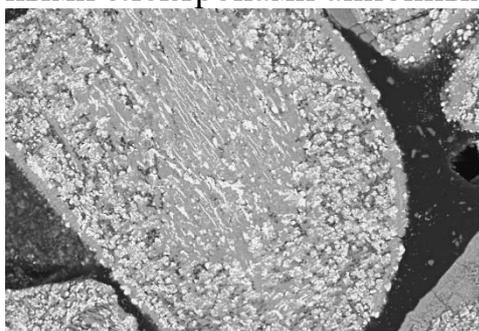


Рис. 7. Схема фазовых преобразований при восстановительном обжиге

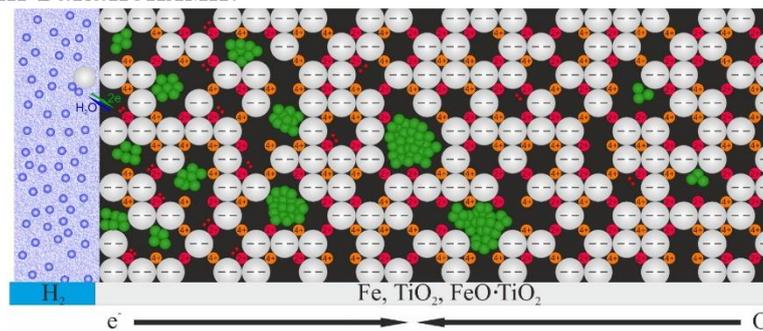
Результаты расчета затрат энергии показали, суммарные затраты энергии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре 900 °С в

2,25 раз меньше затрат на протекание карботермического восстановления при температуре 1300 °С и составляют 268,7 кДж на 1 моль FeTiO_3 , и 1,58 раз меньше по сравнению с карботермическим процессом при температуре 900 °С в большей мере за счет использования более эффективного энергоносителя – водорода.

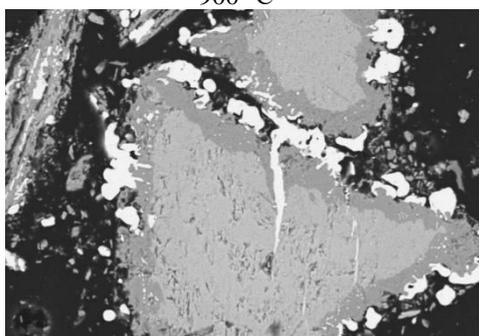
Характер выделения частиц металлической фазы при восстановлении железа углеродом и водородом. Характер выделения металлической фазы при восстановительном обжиге с использованием газовой смеси Ar-H_2 (10 %) при температуре 900 и 1000 °С существенно отличается от наблюдаемого при карботермическом восстановлении и восстановлении чистым водородом, рис. 8. Выделение металла на поверхности частиц ильменита, а также образование безжелезистой фазы рутила, как бы обволакивающей фазу ильменита, свидетельствует о движении катионов в частицах ильменита к их поверхности. Направленное движение катионов железа, несомненно, связано с протеканием процесса восстановления, которое в свою очередь подчиняется электрохимическим законам. При движении катионов в кристаллической решетке оксида должен соблюдаться баланс зарядов в каждой точке объема. Таким образом, движение катионов в оксиде возможно либо совместно с анионами кислорода, либо совместно с заряженными электронами анионными вакансиями.



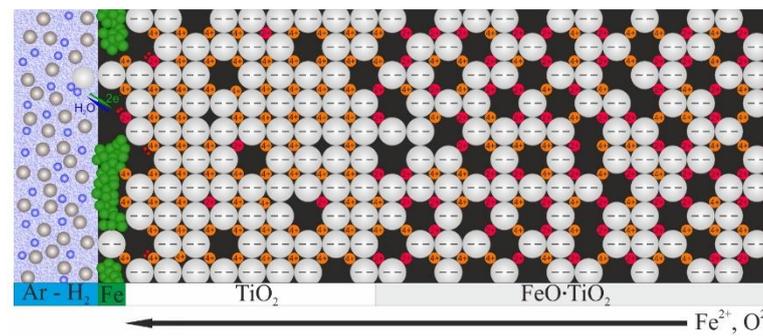
Продукты восстановительного обжига с использованием чистого водорода при 900 °С



Плоская схема образования вакансий и выделения металлической фазы внутри оксида



Продукты восстановительного обжига с использованием газовой смеси Ar-H_2 , содержание водорода 10 об. % при 1000 °С



Плоская схема катионной проводимости и выделения металлической фазы на поверхности оксида

Рис. 8. Различный характер выделения металла, при восстановлении водородом с различным парциальным давлением

Согласно электронному механизму восстановления, возможность протекания процесса связана с «псевдожидким» состоянием оксида, что

обеспечивается наличием большого количества дефектов (термических, примесных и восстановительных вакансий) в кристаллической структуре.

В условиях одинаковой температуры количество термических дефектов, так называемых дефектов Шоттки, должно быть одинаковое количество. Так как в обоих случаях использовался один материал – ильменит, то количество примесных дефектов также не должно влиять на получение различных результатов. При проведении экспериментов использовались различные восстановители с разным восстановительным потенциалом. Восстановительный потенциал газовой смеси Ar-H₂(10 %) ниже, чем у чистого водорода, следовательно, количество восстановительных вакансий при использовании газовой смеси ниже. По-видимому, в условиях относительно малого количества восстановительных дефектов для достижения псевдожидкого состояния распространение процесса восстановления вглубь оксида затруднено. А по мере появления восстановительных вакансий на поверхности, где происходит контакт оксида с восстановителем, количество вакансий больше и появляется возможность для направленного движения кислорода совместно с железом.

Четвертая глава посвящена пирометаллургическому разделению продуктов металлизации, а также предложены технологические рекомендации рациональной переработки ильменитового концентрата с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Разделение продуктов металлизации. Металлизированную шихту, полученную при восстановительном обжиге ильменитового концентрата, разделяли пирометаллургическим методом на первородное железо и концентрат диоксида титана. Для пирометаллургического разделения готовили металлизированные образцы, полученные восстановительным обжигом при температуре 900 °С и выдержке 30 минут с использованием водорода в качестве восстановителя, и при температуре 1300 °С с использованием углерода. При проведении разделительной плавки использовали тигель из графита. Для предотвращения контакта оксидной составляющей шихты со стенками тигля устанавливали пластину из молибдена на дно тигля и свернутую в трубку по стенке. Качеством металла при проведении эксперимента пренебрегали ввиду его меньшей температуры плавления. В графитовый тигель с защитной молибденовой пластиной помещали шихту. После установки тигля поднимали температуру в печи до температуры 1700 °С в течение часа. В процессе нагрева от 1600 до 1700 °С визуально наблюдали за процессом и намораживанием на нагретый стальной прут отбирали пробы шлака. После расплавления продукты разделения извлекали из печи и выливали в чугунную изложницу.

Вид и состав металла и шлака после жидкофазного разделения продуктов металлизации представлен на рисунках 9, 10 и таблице 4, 5. Из анализа результатов разделения видно, что в процессе разделения продуктов восстановительного обжига ильменитового концентрата видно, что в металле и шлаке наблюдается ванадий только при разделении продуктов карботермического восстановления, что также подтверждалось результатами микрорентгеноспектрального анализа продуктов восстановления. В свою очередь в металле водородного восстановления ванадий не обнаруживается, что свидетельствует о

селективном восстановлении только железа при восстановлении водородом. Также при проведении пирометаллургического разделения и при карботермическом и при водородном восстановлении в шлаке неизбежно растворяются примеси пустой породы. Таким образом, при разделении продуктов водородного восстановления удастся селективно извлекать железо из кристаллической решетки ильменита с получением концентрата оксидов титана и ванадия.

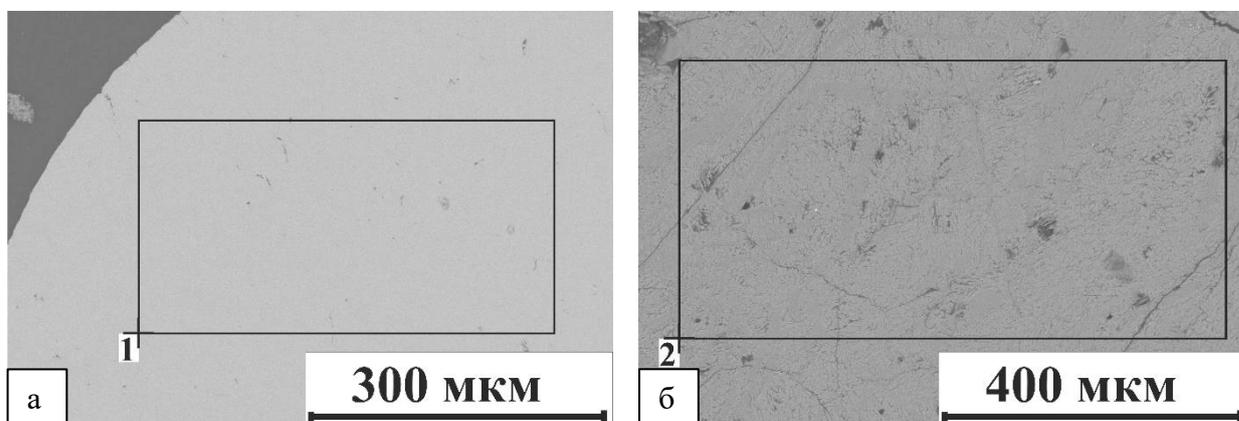


Рис. 9. Металл и шлак после разделительной плавки продуктов восстановления водородом, таблица 4

Таблица 4. Состав металла и шлак после разделительной плавки продуктов восстановления водородом, масс %

1 – металл							2 – шлак					
O	Si	Ti	V	Fe	Mo	Итог	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO	Итог
0,4	0,0	0,0	0,0	99,4	0,2	100	1,2	1,6	90,5	0,5	6,2	100

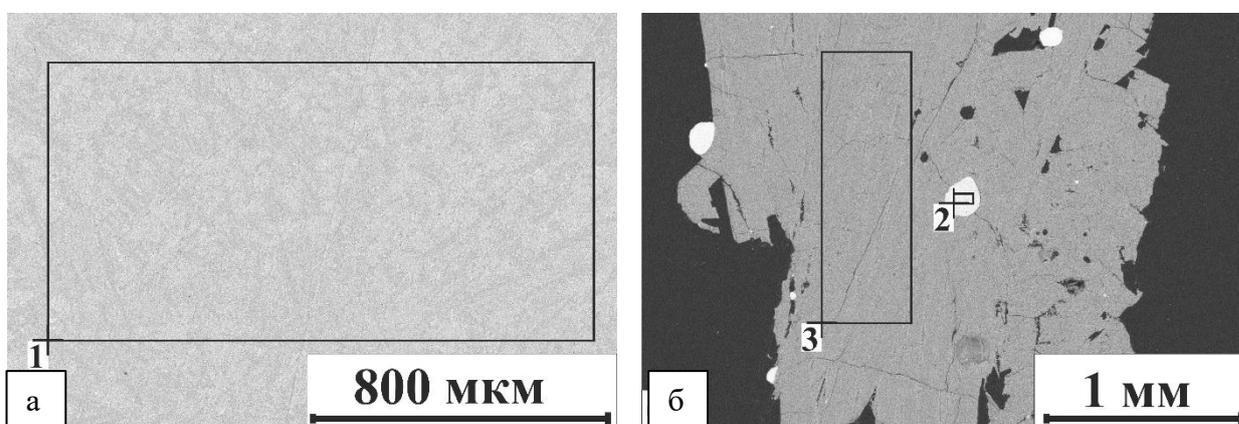


Рис. 10. Металл и шлак после разделительной плавки продуктов восстановления углеродом, таблица 5

Таблица 5. Состав металла и шлак после разделительной плавки продуктов восстановительного обжига с использованием водорода оксидный материал имеет в своем составе

	1, 2 - металл								3 - шлак					
	O	Al	Si	Ti	V	Fe	Mo	Итог	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ti ₃ O ₅	V ₂ O ₅	FeO	Итог
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	76,0	23,9	100	0,7	1,1	79,6	0,4	18,2	100
2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	96,9	3,1	100						

Получаемый в результате разделения продуктов восстановительного обжига с использованием водорода оксидный материал имеет в своем составе

порядка 90,5 масс. % TiO_2 , что по количеству диоксида титана соответствует концентратам, получаемым из природных богатых рутилом руд.

Технологические рекомендации. Результаты экспериментов, изложенными в главе 3, показано, что развитие процессов твердофазного селективного восстановления железа в ильменитовом концентрате водородом обладает высокой скоростью уже при температуре 900 °С, то есть ниже температуры плавления руды. Температура и длительность выдержки оказывают существенное влияние на процесс восстановления элементов.

Для твердофазного восстановления железа с получением полупродукта металлизированного ильменитового концентрата, состоящего из мягкого железа и диоксида титана можно использовать чистый водород или смесь водорода с инертным газом. Возвращение неиспользованного водорода возможно путем осушения отходящих газов.

В качестве агрегата для металлизации железа в ильменитовом концентрате можно использовать существующие газовые, в частности, многоподовые печи типа используемых на Саткинском комбинате «Магнезит» печей для «мягкого» обжига магнезита.

Пирометаллургическое разделение можно осуществлять в плазменных печах с контролируемой атмосферой путем использования плазмообразующих инертных газов. Важной отличительной особенностью этих печей является отсутствие непосредственного контакта между графитовым электродом и расплавом шлака, что позволит исключить восстановление и карбидообразование титана на стадии разделения, а также возможность достижения высоких температур. Таким образом, по предлагаемой технологической схеме появляется возможность получения из ильменита двух ценных востребованных продуктов мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Предлагаемая общая схема рациональной переработки ильменитовых концентратов представлена на рис. 11.

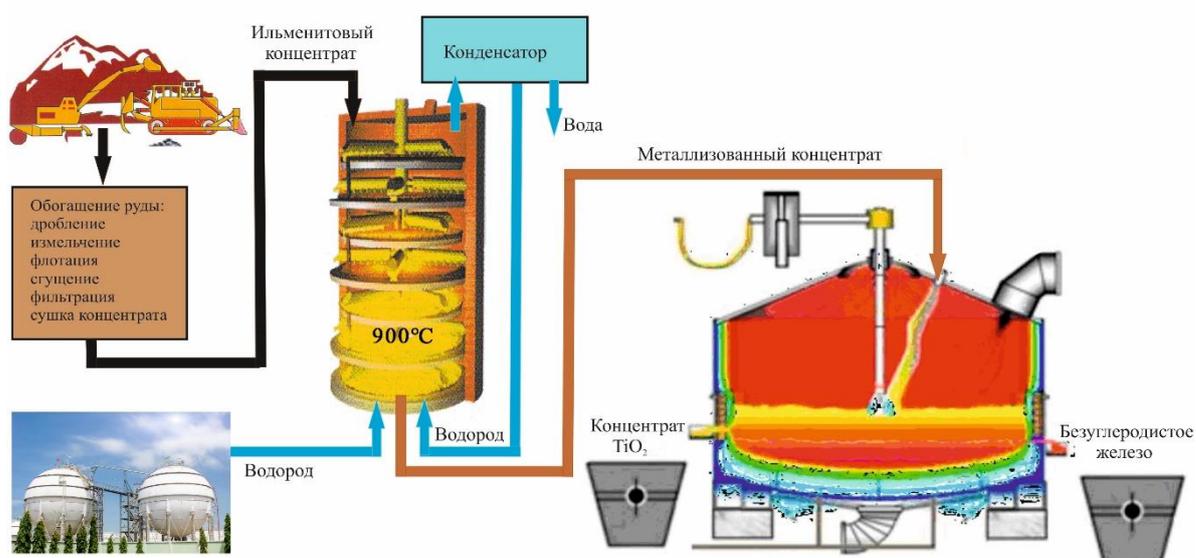


Рис.11. Рациональная схема переработки ильменитовых концентратов

Предлагаемая схема позволит решить несколько важных задач:

- обеспечить производство диоксида титана и мягкого железа из ильменитового концентрата;
- использовать без предварительного окускования ильменитовый концентрат 0...1 мм, что сократит энергозатраты на подготовку рудного сырья и приведет к снижению экологической нагрузки;
- организовать производство без выбросов парниковых газов за счет использования водорода в качестве замены углероду;
- снизить затраты энергии на процесс восстановления.

Основные выводы по диссертации:

1. Селективным твердофазным восстановлением железа из ильменитового концентрата водородом при температуре 900 °С и выдержке 30 минут удастся получить чистые востребованные продукты – мягкое железо и концентрат диоксида титана. Получение аналогичных продуктов возможно и при использовании углерода при такой же температуре, однако процесс восстановления протекает существенно медленнее. Повышение температуры увеличивает скорость процесса восстановления железа углеродом, однако при этом совместно с железом в металл частично переходит ванадий, а титан восстанавливается до оксида Ti_3O_5 .

2. Восстановление металлов осуществляется по электрохимическому механизму посредством передачи электронов от восстановителя к восстанавливаемым катионам. Место выделения металлической фазы определяется разницей в скорости движения заряженных анионных вакансий и ионов кислорода и железа в кристаллической решетке оксида, которое в свою очередь зависит от количества восстановительных дефектов анионной подрешетки оксида.

3. Восстановление железа из ильменитового концентрата протекает с образованием железа и диоксида титана без образования промежуточных оксидов. При температуре выше 1100 °С происходит растворение диоксида титана, образованного при восстановлении железа, в ильмените. Восстановление углеродом при температуре выше 1100 °С протекает с восстановлением железа до металла и титана до аносовита Ti_3O_5 , а при 1300 °С происходит восстановление титана до металла с последующим образованием карбида титана.

4. В лабораторных условиях удастся разделить продукты восстановления, полученные металлизацией ильменитового концентрата водородом, на мягкое железо и концентрат диоксида титана с содержанием TiO_2 порядка 90,5 масс. %.

5. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для комплексной переработки ильменитового концентрата с получением востребованных продуктов – мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Рекомендации для дальнейшего развития работы

Полученные в работе результаты показывают, что в твердой фазе удастся селективно восстановить железо из ильменитового концентрата и углеродом и водородом с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Использование водорода позволяет селективно восстанавливать железо с более высокой скоростью и более энергоэффективно по сравнению с углеродом.

Таким образом, для получения концентрата диоксида титана и мягкого железа целесообразно производить предварительную металлизацию ильменитовых концентратов с использованием водорода или водородсодержащих смесей с пониженным парциальным давлением водорода, подбирать оптимальное сочетание температуры, парциального давления водорода и продолжительности восстановительного обжига.

Использование в восстановительных агрегатах водородсодержащих газов является актуальной задачей в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий.

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

В рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Смирнов К.И., Гамов П.А., Рошин В.Е. Распространение твердофазного восстановления железа в слое ильменитового концентрата // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63, № 2. – С. 116-121. DOI 10.17073/0368-0797-2020-2-116-121. [ВАК, Scopus Q3].

Smirnov, K.I. Propagation of Solid-Phase Iron Reduction in a Layer of Ilmenite Concentrate / K.I. Smirnov, P.A. Gamov, V.E. Roshchin // Steel in Translation. – 2020. – Vol. 50, No. 3. – P. 146–150. – DOI 10.3103/S0967091220030092. [Scopus Q2].

2. Смирнов К.И. Термодинамическое моделирование восстановления металлов водородом из ильменитового концентрата и экспериментальная проверка результатов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2024. – Т. 80, № 1. – С. 29–37. DOI 10.32339/0135-5910-2024-01-29-37. [К2, ВАК].

3. Смирнов К.И., Гамов П.А., Рушиц С.В. Затраты энергии при селективном восстановлении железа из ильменитового концентрата // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2024. – Т. 80, № 7. – С. 29–37. [К2, ВАК].

4. Смирнов К.И., Гамов П.А., Самолин В.С., Рошин В.Е. Селективное восстановление железа из ильменитового концентрата // Черные металлы. 2024. № 6. С. 10–16. [К1, ВАК, Scopus Q3].

Охранные документы:

5. Рошин В.Е. Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов / В.Е. Рошин, Ю.С. Кузнецов, П.А. Гамов, К.И. Смирнов [и др.] // Патент на изобретение. – Патент № 2826667 С1 РФ. – 16.09.2024.

В изданиях, входящих в наукометрические базы Scopus:

6. Smirnov K., Gamov P.A. Specific features of metal reduction from ilmenite concentrate // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2022. – Vol. 2456. – №. 12022. – P. 020052. [Scopus Q4].

7. Smirnov K., Gamov P.A. Pyro-metallurgical processing of ilmenite concentrate with production of iron and titanium oxides // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 385–389. [Scopus Q4].

Другие публикации:

8. Смирнов К.И., Рошин В.Е. Селективное извлечение железа из комплексных железо-титановых оксидов // Энергетики и металлургии настоящему и будущему России: Материалы 17-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и специалистов – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2016. – С. 76–78.

9. **Смирнов К.И.** Вовлечение в безотходную пирометаллургическую переработку высокотитанистых титаномагнетитов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – С. 415–417.
10. **Смирнов К.И.** Разделение ильменитового концентрата на железо и диоксид титана // Материалы VIII международного конгресса доменщиков, Москва, 07–11 ноября 2016 года, 2016. – С. 210–215.
11. **Смирнов К.И.,** Рощин В.Е., Гамов П.А., Мукашев М. Распространение твердофазного карботермического восстановления в зернистом ильменитовом концентрате при точечном контакте между зёрнами, концентратом и восстановителем // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVIII международной научной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2019. – Ч. 1. – С. 122–127.
12. **Смирнов К.И.,** Гамов П.А., Самолин В.С. Рациональная технология переработки ильменитового концентрата с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIX Всероссийской конференции с международным участием. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2024. – С. 128–140.

Смирнов Константин Игоревич

ТВЕРДОФАЗНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА
В ИЛЬМЕНитОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
МЯГКОГО ЖЕЛЕЗА И КОНЦЕНТРАТА ДИОКСИДА ТИТАНА

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 27.01.2025. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. 1. Тираж 100 экз. Заказ 7/17.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.