

В Диссертационный совет Д002.060.03 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук Серегина Александра Николаевича на диссертационную работу Гончарова Константина Васильевича «Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномagneтитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака», представление на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности

05.16.02 – Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

Актуальность темы диссертации и ее значимость для экономики Российской Федерации. Диссертация К.В. Гончарова посвящена актуальной теме переработки титаномagneтитовых руд.

По количеству балансовых запасов железных руд (99 млрд. т) Россия занимает ведущее место в мире, а значительные прогнозные ресурсы, локализованные на территории страны, определяют высокий потенциал для наращивания минерально-сырьевой базы железных руд – наиболее достоверные из них (ресурсы категории Р1) сравнимы по объему с имеющимися запасами.

К ограничивающим рост производства факторам можно отнести невысокое качество российского сырья. В разведанных запасах Российской Федерации преобладают бедные и средние по качеству руды с содержанием железа 16 – 40 %; доля богатых, не требующих обогащения руд, содержащих 55 % и более железа, составляет 12,6 %. Две трети запасов ресурсов сконцентрировано в центральной части России, в Курской железорудной провинции, в то время как металлургические предприятия находятся на Урале. Одной из важнейших проблем является вовлечение в производство титаномagneтитов особенно месторождений Сибири и Дальнего востока. Одним из крупнейших месторождений является Чинейский рудный комплекс, имеющий запасы 30 млрд. т. В 2006 г. На государственной учет поставлены запасы Куранахского месторождения, в 2009 г. – Юго-Восточная Гремяха.

Титаномagneтиты рассматриваются как главный сырьевой резерв Магнитогорского меткомбината. Многочисленные промышленные эксперименты, а затем и производственная практика показали, что титаномagneтиты, по сравнению с передельным железорудным сырьем, представляют собой весьма

трудный объект для металлургии. Для их использования приходится разрабатывать специфические технологические схемы и приемы, жестко регламентировать технологические режимы – как при выплавке ванадиевого чугуна, так и при его переработке с получением стали.

Освоенные технологии переработки руд Качканарского месторождения имеют низкие показатели. Сквозное извлечение от руды до стали для железа составляет 60 % и для ванадия чуть более 30 %. Титан вообще не извлекается и в виде двуокиси титана со шлаками уходит в отвал. Часть других полезных элементов после обогащения руды остается в хвостах, например, скандий, платиноиды и др. Большинство титаномагнетитовых руд содержат значительно больше оксидов титана (> 10 %).

В мире существует две основные технологии переработки такого типа титаномагнетитовых руд с содержанием диоксида титана более 2 - 3 % – это гидрометаллургическая и пирометаллургическая бездоменная технологии. Гидрометаллургическая схема предполагает предварительный обжиг титаномагнетитов с реакционными щелочными добавками, перевод ванадия в растворы, осаждение его в виде поливанадатов аммония или других ванадатов, прокалку ванадатов с последующим получением пентаоксида ванадия. Гидрометаллургический способ может в принципе применяться ко многим рудам, однако он оказался экономически эффективным только для переработки сырья с повышенным содержанием оксидов ванадия (более 1,5 %).

Наибольшее распространение в мире получила пирометаллургическая бездоменная технология, в настоящее время используемая в ЮАР и Новой Зеландии. В ходе переработки руды или окискованное сырье подвергают предварительной металлзации (предвосстановлению), а последующую выплавку ванадиевого чугуна осуществляют в руднотермических электропечах. Чугун перерабатывают дуплекс-процессом: проводят деванадацию чугуна в ковше при температуре не выше 1400-1420 °С, отделяют ванадиевый шлак и направляют полупродукт на производство стали в кислородных конвертерах. Технологии переработки титаномагнетитовых руд с высоким содержанием титана в России не разработаны.

В последние 5 - 7 лет рассматриваются перспективы освоения технологии ITmk3 – восстановления обжиг в печи с вращающимся подом.

В этой связи работа К.В. Гончарова является актуальной и вносит вклад в освоение переработки ванадийсодержащих титаномагнетитов России.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

В своей диссертационной работе К.В. Гончаров поставил перед собой четкую цель, для достижения которой решил ряд сложных комплексных задач. На защиту работы автор вынес 6 Положений, которые он последовательно обосновывает на основании аналитического обзора, значительного объема экспериментальных работ. Аналитический контроль обеспечен использованием стандартных методик.

Достоверность результатов инструментальных методов физико-химического анализа обеспечена использованием современных приборов.

Материалы диссертационной работы доложены на различных научных конференциях (Научная конференция «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013 г.); IV Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы – 2014», (Красноярск, 2014 г.) и др.). Диссертация выполнялась в рамках тематического плана Института, а также программ и договоров. Основное содержание работы изложено в 16-ти научных работах, 4 из которых в научных журналах для опубликования научных результатов диссертаций.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации. К наиболее существенным результатам, которые определяют научную новизну диссертации, оппонент может отнести следующее:

– Установлены условия концентрирования ванадия в шлаковой фазе при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата углем с получением углеродистого металла (чугуна). Концентрирование ванадия в шлаковой фазе (около 80 %) достигается понижением температуры плавления титанового шлака до 1380 °С за счет введения небольших количеств флюсующих добавок CaSO_3 и MnO (3 и 2 %, соответственно).

– Определены общие закономерности формирования фазового состава титанованадиевых шлаков в условиях восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата в зависимости от содержания CaO и FeO . Установлено, что при содержании в шлаке до 10 % CaO и ≥ 10 % FeO основными фазами в шлаках являются ванадийсодержащий аносовит, ванадийсодержащие шпинелиды алюминия и титана и железистое стекло, в котором ванадий отсутствует. С увеличением содержания CaO до ≥ 20 % и уменьшением содержания FeO до 5 % в шлаках из-за связывания TiO_2 с CaO формируются ванадийсодержащие титанаты кальция: перовскит и новая кристаллическая фаза сложного состава – алюмотитанат кальция с общей формулой $8\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$.

Практическое значение результатов работы. Результаты диссертационной работы имеют практическое значение для освоения переработки титаномагнетитовой руды. Автор выполнил фундаментальные исследования, разработал и научно обосновал новый одностадийный процесс высокотемпературного восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с прямым получением гранулированного чугуна и титанованадиевого шлака и процесс гидрOMETаллургического селективного извлечения ванадия из полученного шлака по схеме «окислительный обжиг – слабокислотное выщелачивание». По разработанному процессу можно достичь высокой степени сквозного извлечения ванадия из концентрата в товарный продукт (около 87 %),

что в 1,4 -1,8 раза выше, чем в существующих способах. Результаты исследований могут быть использованы при разработке промышленных технологий. На основе полученных результатов компанией «Петропавловск-Черная металлургия» предусматривается проведение оценки экономической эффективности создания на Дальнем Востоке производства по переработке ванадийсодержащих титаномagnetитов с прямым получением железа и ванадиевой продукции на базе ильменит-титаномagnetитовых руд Куранахского месторождения и месторождения Большой Сейм.

Общая характеристика работы. Диссертация изложена на 127-х страницах машинописного текста и содержит в нужном объеме все разделы: введение; аналитический обзор (глава 1), экспериментальная часть (2-4 главы); основные выводы; список литературы и приложения. Результаты проиллюстрированы 31 рисунком и 14 таблицами. Список литературы включает 143 наименования.

Во введении отражена актуальность работы, сформулированы цель и задачи, обозначены научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации посвящена аналитическому обзору литературы на тему диссертации. Рассмотрены основные типы ванадийсодержащего сырья. Показаны основные производители ванадия и мировой рынок ванадиевой продукции. Проанализированы известные способы переработки титаномagnetитов и промышленные технологии извлечения ванадия из титаномagnetитов гидро- и пирометаллургическими способами (содовая технология, известково-сернокислотная технология, автоклавное выщелачивание и др.). Выделены преимущества и недостатки этих способов переработки. Завершая аналитический обзор, автор определяет основные цели и задачи исследований.

Вторая глава посвящена описанию характеристик исходных материалов и методики исследований. Автором описана методика подготовки таблетки из смеси титаномagnetитового концентрата, твердого восстановителя (угля) и флюсоющих добавок, кроме этого представлено описание методик и условий для выполнения восстановительного обжига таблеток с получением металлического железа и титанованадиевого шлака, окислительного обжига титанованадиевого шлака с переходом ванадия в растворимые ванадаты, сернокислотного выщелачивания продуктов обжига с извлечением ванадия в раствор, разделение раствора и твердого остатка, определение степени извлечения ванадия из шлака.

Представлено описание методов анализа, которые были использованы в исследованиях: рентгенофазовый (ДРОН-3М, CuK α -излучение); оптическая микроскопия (микроскоп Carl Zeiss Axio Scope.A1); химический; микрорентгеноспектральный микронзондовый (растровый электронный микроскоп JSM-3500); фотоэлектрический спектральный (атомно-эмиссионный спектрометр

тлеющего разряда SA-2000 фирмы «Leco»); определение содержания С и S в металле на анализаторе CS-400 фирмы «Leco».

В третьей главе представлены результаты исследования восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения с флюсующей добавкой CaCO_3 с одновременным прямым получением металлического железа и титанованадиевого шлака. При этом, установлены общие закономерности восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с флюсующей добавкой CaCO_3 при температуре 1530 - 1540 °С с получением железа и титанованадиевого шлака, а также выявлены закономерности распределения ванадия между металлической и шлаковой фазами. Автор показал, что при содержании в шлаке 8 - 14 % FeO практически весь ванадий (95 - 99,4 %) концентрируется в шлаковой фазе, при этом степень металлизации железа составляет 93 - 99 %. Автор также исследовал особенности фазового состава титанованадиевых шлаков и межфазного распределения ванадия и других элементов в зависимости от содержания CaO и FeO в шлаке в пределах 3,4 - 26,3 % и 5,0 - 32,3 %, соответственно. В результате чего, было установлено, что при содержании в шлаке до 10 % CaO и $\geq 10\%$ FeO основными фазами являются ванадийсодержащий аносовит, ванадийсодержащие шпинелиды и железистое стекло, в котором ванадий отсутствует. Увеличение содержания CaO до $\geq 18\%$ и уменьшение FeO до 5 %, благодаря связыванию TiO_2 с CaO, приводит к формированию ванадийсодержащих титанатов кальция: перовскита и новой кристаллической фазы сложного состава – аллотитаната кальция с общей формулой $8\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$.

В четвертой главе автор представил результаты исследования процесса окисления титанованадиевых шлаков с различным содержанием CaO (от 3,4 до 26,3 %) и FeO (от 5,0 до 32,3 %) в области температур 800 - 1250 °С. В ходе изучения влияния CaO в шлаке на степень извлечения ванадия установлено, что при содержании CaO в пределах 9-20 % достигается высокая степень перехода ванадия в растворимые формы при температурах окислительного обжига 1100 – 1200 °С. Изучено влияние содержания в шлаке FeO на процессы окисления ванадийсодержащих фаз при обжиге титанованадиевых шлаков. А также влияние продолжительности обжига на извлечение ванадия. На основе полученных результатов автором были определены основные параметры окислительного обжига и выщелачивания шлаков, позволяющие достичь максимальной степени извлечения ванадия: при обжиге – температура 1100 – 1200 °С, продолжительность 30 - 60 мин; при выщелачивании – слабощелочная среда с pH 2,5, продолжительность 15 - 30 мин. При этом содержание CaO в шлаке должно находиться в пределах 9 - 20 %, а FeO – не менее 14 %. В этих условиях обжига достигается переход 90 % ванадия в растворимые формы.

Пятая глава отражает результаты исследования восстановления восстановительного обжига титаномагнитового концентрата на угольной подложке для адаптации процесса к промышленным условиям. На основании результатов анализа условий восстановительного обжига титаномагнитового концентрата на угольной подложке, а также условий извлечения ванадия из марганецсодержащих титанованадиевых шлаков, автор предложил принципиальную технологическую схему переработки титаномагнитового концентрата с получением гранулированного металла (чугуна) и титанованадиевого шлака с последующим извлечением из него ванадия в товарный V_2O_5 : одностадийный процесс восстановительного обжига титаномагнитового концентрата, позволяющий моделировать его промышленное осуществление в печи с вращающимся подом на угольной подложке с получением гранулированного чугуна и комплексного титанованадиевого шлака, пригодного для гидрометаллургического извлечения ванадия и титана.

По материалам диссертации возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Существенным недостатком работы является отсутствие раздела по термодинамике процессов восстановления титаномагнетитов. Современные программы расчета термодинамических параметров позволяют описать восстановительные процессы и обосновать постановку эксперимента.
2. Утверждение автора, что технология ITmk3 является наиболее перспективной никак не обосновано, сравнение показателей не проведено. Отмечая, что пирометаллургическая схема переработки титаномагнетитов высокоэффективна и обеспечивает возможность поддерживать рентабельность производства (страница 27) даже при низком уровне цен на ванадий. При этом необходимость создания другой схемы переработки должна быть детально обоснована. Экономическая эффективность автором в дальнейшем не рассчитывается и не сравнивается.

Следует отметить, что технология ITmk3 столкнулась с большими проблемами при масштабировании и позиционируется специалистами как технология для маломасштабной переработки шламов, окалины и некоторых других видов техногенного сырья.

3. На странице 31 ошибочно утверждается, что технология ОАО «Ванадий-Тула» не предъявляет особых требований к содержанию в шлаке оксидов кальция, в то время как ограничения по содержанию оксида кальция является одним из ключевых требований к составу шлака и приводит к технологическим проблемам на конвертерном переделе.

4. Экспериментальные данные представлены неудачно. Отсутствуют прямые результаты экспериментов, не рассчитан баланс по основным элементам, что снижает ценность результатов и относит их к разряду качественных результатов. Это замечание усугубляется тем, что все результаты представлены без

погрешностей, этот важнейший показатель не рассчитывается и не анализируется. Результаты химического анализа приводятся в одном случае до тысячных долей процентов, в других - до десятых долей. Сравнение результатов без оценки погрешностей затруднено.

5. Отсутствие оценки погрешности метода и конкретных экспериментальных результатов особенно важно для рентгенофазового анализа. Метод связан с большими сложностями расшифровки рентгенограмм и имеет погрешность до 10 % и более.

Выводы автора по многим вопросам с опорой на данные РФА сомнительны, в т.ч. идентификация новой фазы – алюмогитаната кальция. Как справедливо отмечено автором на стр. 60 существование этой фазы требует дополнительного исследования.

6. Автор на стр. 65 утверждает, что весь ванадий в шлаках присутствует в форме V^{3+} , однако последние исследования показали, что ванадий обнаружен в виде V^{4+} и даже V^{5+} . Поэтому механизм окисления шлака (стр. 66, 68) автор представляет сильно упрощенно. Умозрительные рассуждения о механизмах процессов встречаются и в других случаях (стр. 74).

7. На стр. 91 автор утверждает, что полученный металлический продукт может быть успешно использован как высококачественный охладитель при конвертировании чугуна. Вывод очень сомнителен. Выбор охладителя сложная проблема. В частности, автор сам приводит на странице 27 данные об используемом эффективном охладителе смеси окислы и антрацита.

8. Вывод о влиянии MnO на вскрываемость шлаков не обоснован, сделан по 2 составам шлака, так как образцы № 22 и № 37 имеют одинаковое содержание MnO . Этот раздел только подтверждает возможность появления технологических проблем – снижение извлечения ванадия, спекание шихты и др.

9. Рекомендация по применению пиролюзита в качестве добавки при обжиге концентрата вообще абсурдна. При переработке 1 млн. т. руды понадобится 20000 т пиролюзита. Россия не производит марганцевых материалов, полностью импортируя их. Импортный пиролюзит стоит около 900 \$ за тонну.

10. Автор вряд ли может претендовать на разработку нового технологического процесса, точнее было бы утверждать об исследовании процессов и разработке основ технологии.

11. Не обоснован вывод (стр. 9) о снижении энергетических затрат. Эта статья расходов не рассчитывалась и не сравнивалась с аналогами.

12. В тексте встречаются опечатки и неудачные выражения, такие как, например, «новый фундаментальный подход» (стр. 11).

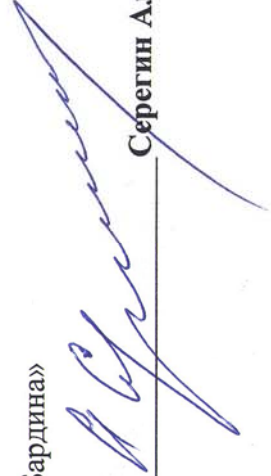
Отмеченные недостатки и замечания не изменяют положительной оценки работы.

Заключение. Диссертационная работа Гончарова Константина Васильевича «Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномангнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака» является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на достаточном уровне.

По объему выполненных исследований, актуальности, новизне, научной и практической ценности кандидатская диссертация Гончарова Константина Васильевича соответствует требованиям п.9 постановления Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов, а ее автор Гончаров Константин Васильевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент,

директор Института ферросплавов
и техногенного сырья
им. академика Н.П. Лякишева
ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»
кандидат химических наук,



Серегин Александр Николаевич
30.11.15

Серегин Александр Николаевич
105005 Россия, г. Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2
E-mail: ferrosplav@chermet.net
Телефон: + 7(495) 777 93 11, факс: +7 (495) 777 93 00

Подпись официального оппонента Серегина А.Н. заверяю:

Ученый секретарь
ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», к.т.н. 

