

Міністерство освіти і науки України  
Криворізький національний університет  
Гірничо-металургійний факультет  
Кафедра металургії чорних металів  
і ливарного виробництва

## ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до випускної атестаційної роботи бакалавра  
зі спеціальності 136 – Металургія

на тему: Твердофазне відновлення ільменітового концентрату з можливістю одержання заліза та концентрату діоксиду титану

Виконала:

студентка групи МТ-22-1

Тетяна ЛОБОДА

Керівник випускної роботи

Дмитро БАБОШКО

Нормоконтролер

Дмитро БАБОШКО

Т.в.о. завідувача кафедри

Дмитро БАБОШКО

Кривий Ріг  
2026 р.

# КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**Факультет:** гірничо-металургійний

**Кафедра:** металургії чорних металів і ливарного виробництва

**Освітній рівень:** бакалавр

**Спеціальність:** 136 Металургія

Затверджую

Т.в.о. зав. кафедрою

\_\_\_\_\_ Дмитро БАБОШКО

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 р.

## ЗАВДАННЯ

**до випускної атестаційної роботи бакалавра**

ЛОБОДИ ТЕТЯНИ ІГОРІВНИ

1. Тема роботи: Твердофазне відновлення ільменітового концентрату з  
можливістю одержання заліза та концентрату діоксиду титану

керівник роботи: к.т.н., доцент Бабошко Д.Ю.

затверджено наказом по КНУ від «\_\_19\_\_»\_\_02\_\_\_\_2026 р. № 113с

2. Строк подання роботи студентом «\_\_30\_\_»\_\_05\_\_\_\_2026 р.

3. Вихідні дані до роботи: експериментальні дані карботермічного  
відновлення ільменітового концентрату; результати рентгенофазового,  
мікроструктурного та рентгенофлуоресцентного аналізів; результати  
пірометалургійного розділення продуктів відновлення.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):  
огляд технологічних методів переробки титановмісної залізорудної  
сировини; дослідження процесу селективного твердофазного відновлення  
заліза з ільменітового концентрату.

5. Перелік графічного матеріалу: презентація ( \_\_\_\_ стор. формату А4)

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Номер етапу	Назва етапів виконання випускної кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів
1	Огляд технологічних методів переробки титановмісної залізорудної сировини	січень 2026 р.
2	Методика досліджень	лютий - березень 2026 р.
3	Дослідження процесу селективного твердофазного відновлення заліза з ільменітового концентрату	квітень 2026 р.
4	Оформлення пояснювальної записки та графічної частини	травень 2026 р.

Дата видачі завдання « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 р.

Здобувачка вищої освіти \_\_\_\_\_ Тетяна ЛОБОДА

Керівник випускної кваліфікаційної роботи \_\_\_\_\_ Дмитро БАБОШКО

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до випускної кваліфікаційної роботи на тему «Твердофазне відновлення ільменітового концентрату з можливістю одержання заліза та концентрату діоксиду титану»: 48 с., 7 табл., 15 рис., 19 джерел.

*Об'єкт дослідження:* процес твердофазного відновлення заліза з ільменітового концентрату вуглецевими відновниками.

*Предмет дослідження:* закономірності селективного твердофазного відновлення заліза з ільменітового концентрату, фазові перетворення та умови утворення металевої й оксидної фаз у процесі карботермічної обробки.

*Мета роботи:* встановлення умов селективного відновлення заліза з ільменітового концентрату при використанні вуглецю з подальшим розділенням продуктів відновлення на металеве залізо та концентрат оксидів титану.

*Методи дослідження:* моделювання процесів відновлення елементів з ільменітового концентрату, експериментальне карботермічне відновлення у твердій фазі, пірометалургійне розділення продуктів відновлення, рентгенофазовий аналіз, оптична мікроскопія, рентгенофлуоресцентне визначення елементного складу.

*Результати роботи:* Визначено температурні умови селективного відновлення заліза з ільменітового концентрату. Встановлено, що при температурах 900–1000 °С продуктами відновлення є металеве залізо та рутил, а при 1100–1300 °С – металеве залізо та аносовіт. Показано можливість селективного відновлення заліза при карботермічній обробці за умови обмеження утворення карбідів титану і ванадію. Досліджено фазові перетворення в процесі відновлення.

ІЛЬМЕНІТОВИЙ КОНЦЕНТРАТ, КАРБОТЕРМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ,  
ПІРОМЕТАЛУРГІЙНЕ ПЛАВЛЕННЯ, МЕТАЛІЗОВАНИЙ КОНЦЕНТРАТ,  
ТИТАН

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.Р			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	РЕФЕРАТ	<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>
<i>Розробив</i>	Лобода						1	1
<i>Перевірив</i>	Бабошко							
<i>Н. контр.</i>	Бабошко							
<i>Затвердив</i>	Бабошко							
						МТ-22-1		



## ЗМІСТ

### ВСТУП

1. ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНОВМІСНОЇ ЗАЛІЗОРУДНОЇ СИРОВИНИ.....	9
1.1. Технології переробки титановмісної залізорудної сировини.....	11
1.2. Гідрометалургійна переробка титановмісної залізорудної сировини....	18
2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
2.1. Методика проведення досліджень карботермічного відновлення заліза...	23
2.2. Методика експериментального дослідження пірометалургійного розділення.....	26
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СЕЛЕКТИВНОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ІЛЬМЕНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ.....	28
3.1. Термодинамічний аналіз селективного відновлення заліза з ільменітового концентрату.....	28
3.2. Результати експериментального карботермічного відновлення ільменітового концентрату.....	31
3.3. Дослідження пірометалургійного розділення продуктів відновлення...	39
ВИСНОВКИ.....	44
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	46

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.3							
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	ЗМІСТ			<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>		
<i>Розробив</i>	Лобода										1	1
<i>Перевірив</i>	Бабошко											
<i>Н. контр.</i>	Бабошко										MT-22-1	
<i>Затвердив</i>	Бабошко											

## ВСТУП

Зростання обсягів виробництва сталі зумовлює поступове виснаження запасів високоякісної залізорудної сировини. У промислово розвинених металургійних регіонах спостерігається початок дефіциту руд, придатних для переробки за традиційними технологічними схемами. У зв'язку з цим шихтові матеріали доведеться транспортувати з віддалених районів, що суттєво підвищить собівартість металопродукції через значні логістичні витрати. Основні запаси якісної залізорудної сировини можуть замінити комплексні титаномагнетитові та ільменіт-титаномагнетитові руди.

Переробка низькотитанистих титаномагнетитових руд за традиційною технологією доменної плавки є достатньо вивчена та реалізується в промисловому виробництві. Однак використання залізорудної сировини з підвищеним вмістом оксидів титану, зокрема ільменітів, у доменному процесі є ускладненим або неможливим через утворення тугоплавких карбідів титану. Технології переробки ільменітових концентратів залежать від цільового продукту – металевого титану або пігментного діоксиду титану.

Під час виробництва титанової губки застосовують пірометалургійний метод, у результаті якого отримують чавун і високотитанистий шлак на основі аносівіту  $Ti_3O_5$ . Для запобігання утворенню карбідів титану та зниження температури плавлення шлаку в ньому залишають близько 10 % оксиду заліза, який надалі вилучають гідрометалургійним способом. Отриманий високотитанистий продукт використовують як сировину для виробництва титанової губки.

Гідрометалургійна технологія одержання пігментного діоксиду титану базується на сірчанокислотному вилуговуванні, у процесі якого утворюється малозатребуваний побічний продукт – солі металів. Отже, наявні способи

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.ВС			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	ВСТУП	<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Лобода</i>						1	2
<i>Перевірив</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Н. контр.</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Затвердив</i>	<i>Бабошко</i>							
						МТ-22-1		

переробки не забезпечують комплексного використання ільменітових концентратів, що зумовлює необхідність розроблення нових нетрадиційних технологічних підходів і технічних рішень.

Розроблення ефективного способу комплексної переробки ільменітових руд дасть змогу сформувати довгострокову та надійну сировинну базу для підприємств чорної металургії, а також забезпечити сировиною виробництво металевого титану, лакофарбову та хімічну промисловість. Це є особливо актуальним для Володимир-Волинський масив титанових та магнетитових руд. Освоєння технологій переробки нових комплексних видів руд із максимально повним вилученням корисних компонентів має важливе промислове та ресурсозберігаюче значення. Невідновлюваність мінеральної сировини, а також висока вартість її видобутку потребують раціонального та максимально повного використання, що дозволить зменшити або повністю усунути утворення техногенних відходів.

Дослідження переробки титановмісної залізорудної сировини мають важливе прикладне значення і є предметом уваги багатьох науковців. Проте більшість наявних розробок орієнтована переважно на вилучення одного або кількох корисних компонентів. Водночас існують роботи, присвячені комплексній переробці таких руд, що передбачають попереднє відновлення з подальшим розділенням продуктів відновлення плавленням. Основним недоліком таких підходів є відсутність універсальної технології, продукти якої були б придатними одночасно для виробництва пігментного діоксиду титану та титанової губки.

У зв'язку з цим дана робота присвячена дослідженню твердофазного селективного відновлення заліза з ільменітового концентрату із подальшим розділенням продуктів відновлення на м'яке залізо та концентрат діоксиду титану.

# 1. ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНОВМІСНОЇ ЗАЛІЗОРУДНОЇ СИРОВИНИ

Збагачення титановмісної залізорудної сировини здійснюється не лише з метою відокремлення пустої породи, але й для одержання цінних рудних концентратів – титаномагнетитового та ільменітового. Можливість ефективного збагачення визначається крупністю зерен рудних мінералів, а також ступенем вкрапленості титаномагнетиту та ільменіту, зокрема характером їх взаємного проростання. Залежно від мінералогічного складу титановмісну залізорудну сировину збагачують методами магнітної сепарації або комбінованими схемами.

Перед стадією збагачення руду піддають механічному дробленню та подрібненню з отриманням частинок необхідного розміру, який визначається особливостями конкретного родовища та розмірами рудних мінералів. Для більшості титановмісних руд характерним є тонке вкраплення ільменіту в титаномагнетит, причому товщина таких включень інколи становить менше 0,01 мм. За таких розмірів механічне подрібнення та подальше збагачення не забезпечують повного розділення рудних компонентів на окремі концентрати. Унаслідок цього титаномагнетитовий концентрат містить певну кількість ільменіту, а в ільменітовому концентраті присутній титаномагнетит. Для підвищення ефективності розділення рудних мінералів під час подрібнення прагнуть досягти розміру частинок менше 0,074 мм. Отримані таким чином концентрати характеризуються високою дисперсністю, що зумовлює необхідність їх подальшого грудкування перед металургійною переробкою за традиційними технологічними схемами.

Методи магнітної сепарації застосовують для збагачення титановмісних залізних руд, у яких присутній магнітний мінерал – титаномагнетит. За наявності у

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.01.ОТМ			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНОВМІСНОЇ ЗАЛІЗОРУДНОЇ СИРОВИНИ	<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Лобода</i>						1	14
<i>Перевірив</i>	<i>Бабошко</i>					МТ-22-1		
<i>Н. контр.</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Затвердив</i>	<i>Бабошко</i>							

складі руди ільменіту використовують комбіновані схеми збагачення, що передбачають поєднання магнітної сепарації з гравітаційним або флотаційним збагаченням.

У процесі збагачення подрібнену руду подають на магнітні сепаратори зі слабким магнітним полем, де шляхом багаторазових перечисних операцій у водному середовищі виділяють титаномагнетитовий концентрат. Немагнітна частина, що складається переважно з ільменіту та пустої породи, надходить на наступну стадію збагачення. На другій стадії хвосты магнітної сепарації направляють на флотацію або на швидкохідні концентраційні столи гравітаційного збагачення. При цьому флотаційний метод забезпечує більш високий ступінь вилучення діоксиду титану в концентрат порівняно з гравітаційними методами. Зокрема, під час збагачення руд Стремигородського, Федорівського, Кропивенського, Носачевського родовищ впровадження флотаційного способу дозволило підвищити вилучення діоксиду титану в ільменітовому концентраті і становить від 46,00 до 50,2 %.

Перед обробкою флотореагентами пульпу подають у гідросепаратори або гідроциклони, де здійснюється видалення шламів. Для флотаційного вилучення ільменіту як реагенти застосовують жирні або смоляні кислоти. Одержані концентрати надалі направляють у згущувачі для зневоднення та на вакуум-фільтри. Технологічні схеми збагачення титановмісної залізорудної сировини можуть істотно відрізнятися залежно від мінералогічного складу пустої породи та характеру вкрапленості ільменіту в титаномагнетит. Незважаючи на значну кількість проведених досліджень у цій галузі, роботи з удосконалення процесів збагачення тривають і нині. Науковці продовжують дослідження, спрямовані на підвищення ефективності збагачення шляхом удосконалення режимів магнітної сепарації, застосування нових флотореагентів та розроблення сучасних схем гравітаційного збагачення [1-3].

### 1.1. Технології переробки титановмісної залізорудної сировини

Раніше було зазначено, що вибір технології переробки титановмісної залізорудної сировини визначається насамперед її мінералогічними особливостями та хімічним складом. Титаномагнетитові й ільменітові концентрати істотно різняться за вмістом діоксиду титану, тому напрями їх подальшого використання та способи переробки мають суттєві відмінності.

Титаномагнетитові концентрати характеризуються порівняно невисоким вмістом титану, тому основною метою їх переробки є отримання заліза та вилучення ванадію. Для цього переважно застосовують пірометалургійні процеси. За таких умов титан, вміст якого вважається незначним, здебільшого переходить у шлакову фазу та не підлягає подальшому вилученню.

Ільменітові концентрати, навпаки, розглядаються передусім як титановмісна сировина для отримання сполук титану або металевого титану. Проте залізо та ванадій, що також входять до складу концентрату, залежно від обраної технологічної схеми можуть використовуватись не повністю або взагалі втрачатися у побічних продуктах переробки. Для переробки ільменітових концентратів застосовують гідрометалургійні, пірометалургійні та комбіновані технології. Гідрометалургійні методи ґрунтуються на хімічному вилуговуванні компонентів, тоді як пірометалургійні передбачають високотемпературну обробку сировини. Найбільш перспективними вважаються комбіновані технологічні схеми, оскільки вони дозволяють забезпечити комплексне використання мінеральної сировини з одночасним вилученням титану, заліза та ванадію.

*Технологічна схема «доменна піч – кисневий конвертер».* Використання низькотитанистих концентратів, зокрема титаномагнетитових, зумовлене відносно невисоким вмістом у них діоксиду титану, що дозволяє здійснювати їх переробку в агрегатах інтегрованого металургійного виробництва. Переробка таких концентратів реалізується за технологічною схемою «доменна піч – кисневий конвертер» (рисунок 1.1). Зазначена технологія впроваджена на підприємстві Panzhihua Iron and Steel Group (Китай)

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.01.ОТМ	арк.
Арк.	№ докум.	підпис	дата			3

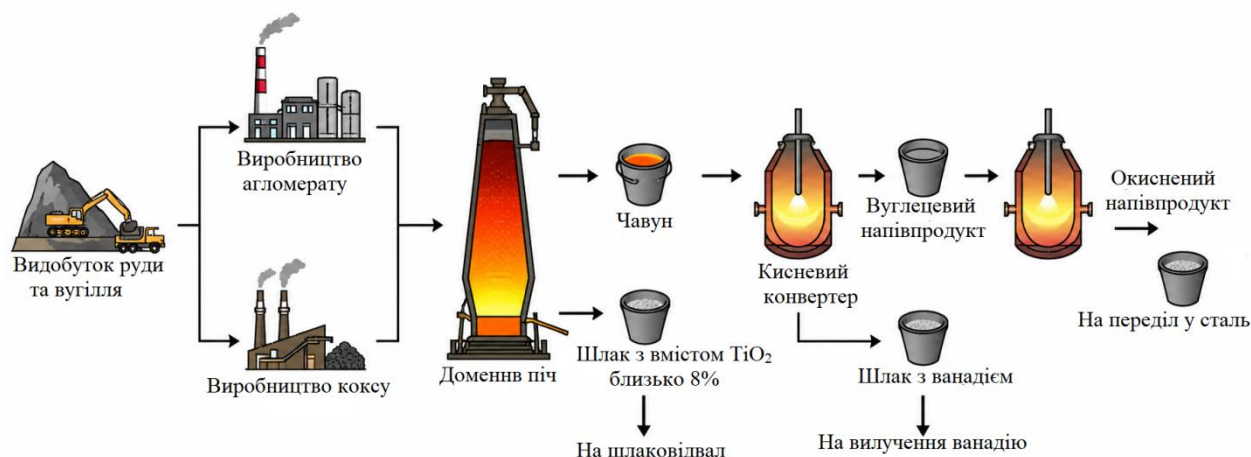


Рисунок 1.1 – Схема переробки титаномagnetитової сировини за технологічним ланцюгом «доменна піч – кисневий конвертер»

Застосування цієї технологічної схеми забезпечує можливість переробки титаномagnetитових концентратів із одночасним одержанням сталі та ванадієвого шлаку, який надалі використовується як сировина для вилучення ванадію.

Дослідження можливості переробки титановмісної залізорудної сировини у доменних печах були розпочаті ще на початку ХХ століття. У результаті проведених експериментальних і промислових випробувань було освоєно доменну плавку титаномagnetитових концентратів з отриманням шлаків, що містили 7–8 %  $TiO_2$ . Вміст діоксиду титану у титановмісній залізорудній сировині суттєво обмежує можливість її використання у доменному процесі через утворення тугоплавких шлаків і формування карбонітридів титану. Підвищення концентрації  $TiO_2$  у шлаковій фазі сприяє відновленню титану з подальшим утворенням карбідів і карбонітридів титану. Дані сполуки характеризуються високою температурою плавлення та практично не розчиняються ні у чавуні, ні у шлаку, що призводить до гетерогенізації розплаву та ускладнює випуск металу і шлаку з доменної печі.

Під час випуску продуктів плавки карбіди та карбонітриди титану кристалізуються на льотці печі, викликаючи її поступове заростання. У сучасних умовах на металургійних комбінатах здійснюють переробку титаномagnetитових концентратів із вмістом близько 2,5 %  $TiO_2$ , отримуючи доменні шлаки з концентрацією до 11 %  $TiO_2$ . У Китаї вдалося досягти ще вищих показників – до 25

%  $TiO_2$  у доменному шлаку при вмісті близько 13 %  $TiO_2$  у вихідному концентраті [5, 6].

Необхідно зазначити, що при використанні технологічної схеми «доменна піч – кисневий конвертер» вилученню підлягають переважно залізо та ванадій, тоді як титан практично повністю переходить у шлак і втрачається. Відповідно, збільшення вмісту діоксиду титану у вихідній сировині та доменному шлаку призводить до зростання безповоротних втрат титану.

З урахуванням високої тугоплавкості доменних шлаків, значної кількості коксу як джерела вуглецю, що сприяє утворенню карбідів титану, а також втрат титану зі шлаком, використання доменного процесу для переробки титановмісної сировини є доцільним лише за умов низького вмісту або відсутності діоксиду титану у вихідному матеріалі.

*Переробка ільменітових концентратів методом руднотермічної електроплавки («Sorel»).* Ще одним пірометалургійним способом переробки титановмісної залізорудної сировини є руднотермічна електроплавка, відома як процес «Sorel» (рисунок 1.2). Ця технологія застосовується переважно для переробки ільменітових концентратів з отриманням ванадієвого чавуну та високотитанистого шлаку, що містить 70–85 %  $TiO_2$ . Технологія виробництва високотитанистих шлаків за процесом «Sorel» використовується в Канаді та Південній Африці.

Процес реалізується у закритих рудновідновлювальних електропечах потужністю 5-20 МВт при температурах 1650–1700 °С. Під час плавки основна частина заліза відновлюється та переходить у металеву фазу у вигляді чавуну, тоді як оксиди титану разом із залишками оксиду заліза та домішковими компонентами формують шлак. Отриманий високотитанистий шлак надалі використовують як сировину для виробництва металевого титану або пігментного діоксиду титану. Як відновник у процесі застосовують антрацит із зольністю менше 11 % та крупністю близько 8 мм. Розділення титану та заліза базується на суттєвій різниці їх спорідненості до кисню. Проте під час електроплавки відбувається часткове

відновлення титану до нижчих оксидів і навіть до металевого стану, внаслідок чого до металевої фази може переходити до 2 % титану від його загального вмісту у концентраті.

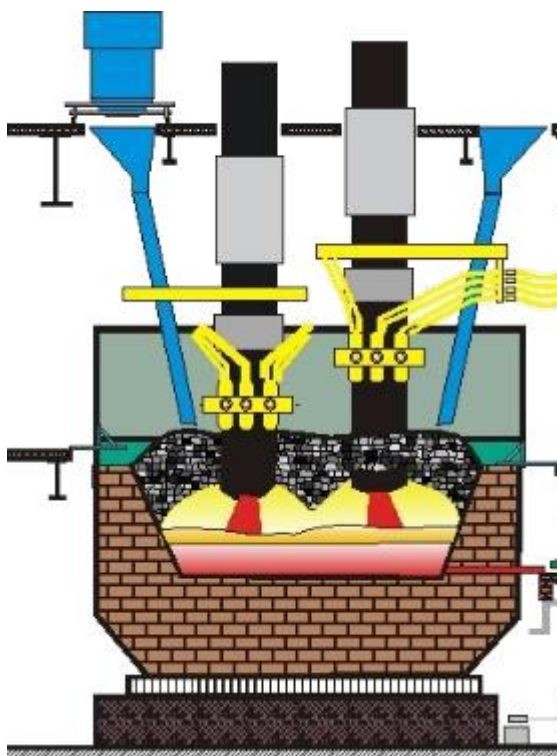


Рисунок 1.2– Руднотермічний агрегат для переробки ільменітових концентратів

У процесі електроплавки у чавун переходить 96–97 % заліза та близько 45–48 % ванадію. Футеровку електропечей виконують із магнезитових вогнетривів, а для їх захисту від агресивного впливу шлакового розплаву на поверхні формують гарнісажний шар. Технологічний режим плавки є надзвичайно чутливим до вмісту вуглецю у шихті. Недостатня кількість вуглецю спричиняє підвищення концентрації оксиду заліза у шлаку, тоді як його надлишок призводить до інтенсивного утворення тугоплавких карбідів і карбонітрідів титану. Кількість вуглецю розраховують таким чином, щоб забезпечити утворення рідкотекучого шлаку з вмістом 3–10 % FeO та співвідношенням  $Ti_2O_3/TiO_2$  на рівні 1:1,2 [6-9].

Одержання шлаків із нижчим вмістом оксиду заліза є складним через формування тугоплавких сполук титану. Для полегшення плавлення таких шлаків до шихти вводять флюсоуючі добавки, зокрема CaO, MgO та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На деяких підприємствах високотитаністі шлаки, одержані в результаті руднотермічної електроплавки, застосовують переважно як проміжну сировину для виробництва титанової губки та металевого титану. Разом із тим така технологія відзначається значною енергоємністю та високими економічними витратами. Це пояснюється необхідністю роботи з тугоплавкими шлаковими системами, а також частковим відновленням титану під час плавки, якого повністю уникнути практично неможливо. У зв'язку з цим подібні технологічні процеси найбільш ефективно функціонують у регіонах із низькою вартістю електроенергії.

У наукових дослідженнях встановлено, що титанові шлаки характеризуються підвищеною електропровідністю. Це ускладнює нормальне занурення електродів у розплав і сприяє переходу електроплавки у дуговий режим. За таких умов погіршується передача тепла до шлакової ванни, що негативно впливає на рівномірність прогріву та стабільність перебігу процесу.

Одним із перспективних рішень для переробки подібних шлаків є використання плазмових плавильних агрегатів. Застосування плазмових печей дозволяє проводити процес у середовищі плазмоутворювального газу без прямого контакту розплаву з електродами. Це сприяє більш інтенсивному тепловому впливу на шлак, покращує умови його плавлення та підвищує ефективність теплопередачі.

*Технологія двостадійної переробки* [7-9]. Унаслідок значних витрат електроенергії під час переробки титановмісної залізорудної сировини у руднотермічних печах за технологією «Sorel» почали активно розроблятися альтернативні, більш енергоефективні способи переробки. Основний принцип таких технологій полягає у винесенні стадії відновлення в окремий агрегат, де здійснюється твердофазна металізація із використанням дешевших видів палива та відновників. При цьому електропіч використовується переважно лише для подальшого розділення продуктів металізації.

Дослідження можливості застосування металізованої шихти в руднотермічних печах показали, що введення металізованого матеріалу зі ступенем металізації близько 70 % дозволяє підвищити продуктивність плавки на 60-70 %. Додаткове використання фізичного тепла нагрітої металізованої шихти з температурою приблизно 700 °С забезпечує ще близько 60 % приросту продуктивності. За рахунок цього витрати електроенергії на виробництво 1 т високотитаністого шлаку знижуються приблизно на 35 %, а при використанні тепла гарячої шихти – ще додатково на 20 %.

В Інституті металургії ім. А.А. Байкова були проведені дослідження з металургійної переробки концентратів, за результатами виконаних робіт було запропоновано двостадійну пірометалургійну технологію комплексної переробки з вилученням заліза, ванадію та титану. Запропонована схема передбачає попереднє твердофазне відновлення заліза вуглецем у обертовій трубчастій печі з досягненням ступеня металізації понад 90–93 %, після чого гарячий металізований концентрат надходить у руднотермічну електропіч для поділу продуктів плавки з отриманням ванадієвого чавуну та титаністого шлаку. Зазначену технологію рекомендовано також для переробки інших високотитаністих концентратів.

Існують також інші варіанти двостадійної переробки, у яких замість трубчастих печей використовуються агрегати шахтного типу [8, 9]. Суть таких процесів полягає у відновлювальному випалюванні титаномагнетитових окатишів газоподібними відновниками з подальшим завантаженням нагрітого металізованого продукту у плавильний агрегат для поділу на металеву та оксидну фази. Отриманий метал спрямовують на виробництво якісної сталі, а шлак використовують для одержання пентаоксиду ванадію та діоксиду титану.

Даний напрям комплексної переробки титановмісної залізорудної сировини продовжує активно розвиватися і нині. У ряді робіт досліджувались можливість селективного твердофазного відновлення заліза та ванадію вуглецем з ільменіт-титаномагнетитових руд, а також із залізо-ванадієвих та ільменітових концентратів, отриманих із цієї руди. У зазначених дослідженнях особливу увагу приділено

механізмам селективного відновлення заліза у твердій фазі та визначенню оптимальних умов рідкофазного розділення продуктів відновлення. Показано, що переробка концентратів може бути реалізована з отриманням ванадієвого чавуну та титанистого шлаку, який містить 60–80 %  $TiO_2$ .

Разом із тим навіть за умов зниження температури процесу порівняно з класичною руднотермічною плавкою під час відновлення поряд із залізом і ванадієм частково відновлюється також і титан із утворенням його нижчих оксидів.

*Процеси прямого отримання заліза.* Відомі технології прямого одержання заліза з титановмісних залізорудних концентратів, що ґрунтуються на застосуванні випалювально-магнітного або рідкофазного способів розділення продуктів переробки [10-12].

Суть випалювально-магнітного методу полягає у попередньому відновленні заліза в обертовій трубчастій печі з подальшим розділенням металевої та оксидної фаз методами магнітної сепарації. Для підвищення ефективності такого розділення необхідним є збільшення розмірів частинок металевої фази. З цією метою до складу шихти вводять соду або плавиковий шпат, що сприяє зниженню температури розм'якшення оксидної фази та інтенсифікує перебіг відновлювальних процесів.

Існують також технологічні підходи, спрямовані на укрупнення металевих частинок шляхом реалізації складних температурних режимів відновлення. Встановлено, що максимальний ступінь вилучення заліза на рівні 50-55 % досягається за умови ізотермічної витримки матеріалу при температурі 1000 °С протягом 40 хвилин із подальшим підвищенням температури до 1400 °С. Проте через недостатньо високий рівень вилучення заліза та необхідність його додаткового довилучення ці технології не набули широкого промислового застосування.

Протягом тривалого часу компанія «Kobe Steel» здійснювала розроблення технології переробки залізотитанових руд у кільцевій печі з обертовим подом – процесу Ironmaking Technology Mark 3 (ITmk3). Дана технологія передбачала

отримання чавуну у вигляді нагетсів (коорольків чавуну) та шлаку, придатного для подальшого вилучення титану й ванадію гідрометалургійними методами [16, 17].

У роботах деяких роботах [14, 15] наведено результати досліджень щодо можливості переробки залізотитанових руд за технологією ITmk3. Реалізація процесу базується на розбавленні оксидної фази та коригуванні складу шлаку до параметрів, близьких до доменних шлаків, що дозволяє отримати рідкотекучий оксидний розплав за температур процесу. Однак утворений розбавлений шлак є побічним продуктом, який економічно недоцільно переробляти з метою одержання високотитаністого матеріалу. У зв'язку з цим його подальше використання обмежується переважно напрямками утилізації доменних шлаків.

## 1.2 Гідрометалургійна переробка титановмісної залізорудної сировини

На сьогодні у промисловості використовують два основні способи одержання діоксиду титану – сульфатний та хлоридний [7-9,18,19]. Виробництво  $TiO_2$  за хлоридною технологією нині переважає над сульфатною схемою та продовжує активно розвиватися, що пояснюється значно нижчим рівнем негативного впливу на навколишнє середовище порівняно із сірчаноокислотним методом [10].

### *Сірчаноокислотний спосіб*

Сірчаноокислотна технологія застосовується переважно для переробки ільменітових концентратів з метою отримання пігментного діоксиду титану. Даний процес характеризується складною багатостадійною незамкненою схемою виробництва. До основних недоліків технології належать висока собівартість продукції, складність роботи з концентрованою сірчаною кислотою, значне екологічне навантаження та тривалість технологічного циклу.

Технологічна схема виробництва діоксиду титану сірчаноокислотним методом [10] включає такі основні стадії:

1. Розкладання ільменітового концентрату сірчаною кислотою;
2. Очищення отриманих розчинів від сполук заліза;

3. Гідролітичне виділення метатитанової кислоти із сульфатного розчину;
4. Прожарювання осаду з отриманням діоксиду титану.

Для ефективної переробки за сірчано-кислотною схемою до ільменітового концентрату висуваються підвищені вимоги щодо чистоти. Вміст  $TiO_2$  у концентраті повинен становити не менше 45 %. Розкладання концентрату здійснюють концентрованою сірчаною кислотою з концентрацією 92–95 % у сталевих реакторах.

Після нагрівання суміші кислоти та концентрату до температури 125–135 °С починається інтенсивна екзотермічна реакція, унаслідок якої температура підвищується до 180–200 °С. У процесі реакції утворюються сульфат титану  $TiOSO_4$  та сульфат заліза  $FeSO_4$ . Ступінь розкриття ільменіту при цьому становить 94–97 %. Після завершення процесу продукти реакції вилуговують водою.

Із отриманого розчину нерозчинні домішки видаляють шляхом осадження із застосуванням коагулянтів, а іони  $Fe^{3+}$  відновлюють до  $Fe^{2+}$  за допомогою залізної стружки. Надалі із розчину при температурі близько –5 °С кристалізують залізний купорос, отримуючи очищений розчин із концентрацією  $TiO_2$  на рівні 140–150 г/л.

Після очищення від сполук заліза розчин метатитанової кислоти піддають гідролізу. Осад, який утворюється в результаті цього процесу, прожарюють у барабанних печах при температурах 850–1000 °С залежно від вимог до властивостей кінцевого діоксиду титану.

#### *Хлоридний спосіб*

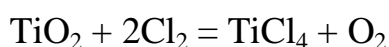
Використання ільменітових концентратів для виробництва діоксиду титану хлоридним методом не набуло широкого промислового поширення через значні питомі витрати хлору та відсутність ефективної технології переробки побічних продуктів хлорування [7, 8, 13, 14]. Найбільш придатною сировиною для отримання діоксиду титану за хлоридною схемою є природний рутиловий концентрат. Однак через обмеженість його запасів у промисловості як сировину

використовують високотитанисті шлаки, одержані пірометалургійними методами, розглянутими раніше.

Хлоридна технологія виробництва діоксиду титану включає три основні стадії:

1. Хлорування;
2. Конденсацію парогазової суміші;
3. Розділення, очищення та переробку продуктів конденсації.

Стадія хлорування полягає у переведенні діоксиду титану, що міститься у шихті, в газоподібний тетрахлорид титану відповідно до реакції:



Для інтенсифікації процесу хлорування застосовують вуглець. Його функція полягає не лише у зв'язуванні кисню з утворенням  $\text{CO}_2$ , але й у сорбції хлору, який після адсорбції переходить у більш реакційноздатний атомарний стан [10]. У процесі хлорування оксиди активних металів, менш стійкі порівняно з  $\text{TiO}_2$ , практично повністю перетворюються на хлориди, тоді як більш стійкі оксиди, зокрема  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хлоруються лише частково або залишаються незмінними.

Залежно від складу та дисперсності титанової сировини застосовують три основні методи хлорування:

1. Хлорування брикетованої шихти;
2. Хлорування у сольовому розплаві;
3. Хлорування у киплячому шарі.

Серед зазначених методів хлорування у сольовому розплаві має низку суттєвих технологічних переваг. Цей спосіб не потребує складної попередньої підготовки шихти, дозволяє переробляти матеріали з підвищеним вмістом оксидів лужних та лужноземельних металів, забезпечує більш безпечні умови ведення процесу завдяки переважанню  $\text{CO}_2$  у газовій фазі, а також допускає використання агрегатів великої продуктивності – понад 100 т  $\text{TiCl}_4$  на добу.

Після завершення стадії хлорування компоненти парогазової суміші розділяють шляхом конденсації за різних температур. Через високу

гігроскопічність та схильність хлоридів до гідролізу процес здійснюють у герметичних установках. У промисловості випробувано роздільні, сумісні та комбіновані схеми конденсації, однак найбільш поширеною є роздільна схема.

Система конденсації парогазової суміші включає:

– пилові камери та рукавні фільтри, у яких відбувається очищення газового потоку від твердих частинок хлоридів титану, при цьому температура суміші знижується приблизно з 600 °С до 180 °С;

– зрошувальні конденсатори, де шляхом зрошення охолодженим до –10 °С тетрахлоридом титану конденсуються  $TiCl_4$  та  $SiCl_4$ , після чого температура парогазової суміші знижується до близько 50 °С;

– трубчасті холодильники, у яких суміш охолоджується до 0 °С;

– санітарні скрубери, призначені для уловлювання хлору, фосгену та хлороводню, після чого очищені гази викидаються в атмосферу.

У результаті наскрізне вилучення титану з високотитанистого шлаку у рідкий тетрахлорид титану становить 92–93 %.

Отриманий після конденсації рідкий тетрахлорид титану є технічним продуктом, який потребує подальшого очищення. Через близькі температури кипіння  $TiCl_4$  та  $VOCl_3$  їх розділення у ректифікаційних колонах є складним. Тому на початковій стадії очищення  $VOCl_3$  відновлюють порошкоподібною міддю або алюмінієм до  $VOCl_3$ , який має низьку розчинність у тетрахлориді титану. Осад, що утворюється, направляють на подальше вилучення ванадію.

Після цього у ректифікаційних колонах проводять очищення від інших домішок: спочатку від легколетких компонентів ( $SiCl_4$ ,  $HCl$ ,  $CS_2$ ), а далі — від висококиплячих хлоридів та оксихлоридів. Наскрізне вилучення титану з технічного тетрахлориду титану у очищений продукт становить близько 96 %.

Унаслідок відсутності ефективних технологій комплексної переробки титановмісних руд спостерігається дефіцит сировини для виробництва титанової продукції, зокрема пігментного діоксиду титану та металевого титану.

Концентрати, отримані після збагачення руд, залежно від вмісту  $TiO_2$  переробляють за різними технологічними схемами.

Найбільше значення для титанової промисловості мають високотитанисті (ільменітові) концентрати, які використовують для виробництва високотитанистих шлаків із супутнім одержанням ванадієвого чавуну або для отримання діоксиду титану за сірчаноокисотною технологією. Переробка ільменітових концентратів за процесом «Sorel» дозволяє отримувати високотитанистий шлак та попутно вилучати ванадій у складі чавуну. Проте з метою зниження енерговитрат і запобігання утворенню тугоплавких оксикарбонітридів титану у шлаку залишають до 10 % заліза, що забезпечує необхідну рідкотекучість розплаву. Разом із тим така особливість процесу негативно впливає як на ступінь вилучення заліза, так і на технологічні показники подальшої переробки шлаку за хлоридною схемою.

Проведені дослідження із використання металізованого ільменітового концентрату підтвердили можливість більш енергоефективного розділення продуктів відновлення на металеву та оксидну фази. У зв'язку з цим актуальним є визначення умов селективного відновлення заліза з ільменітових концентратів із застосуванням традиційного твердого відновника – вуглецю, а також водню, використання якого останнім часом активно розглядається науковою спільнотою як перспективний напрям розвитку «зеленої» металургії.

Крім того, аналіз науково-технічної літератури свідчить про відсутність систематичних досліджень, присвячених порівнянню результатів селективного відновлення заліза з ільменітових концентратів вуглецем.

У зв'язку з цим метою даної роботи є встановлення умов селективного відновлення заліза з ільменітового концентрату при використанні вуглецю з подальшим розділенням продуктів відновлення на металеве залізо та концентрат оксидів титану.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Методика проведення досліджень карботермічного відновлення заліза

Дослідження процесу карботермічного відновлення заліза з ільменітового концентрату полягало у твердофазному вилученні заліза з кристалічної решітки ільменіту з використанням твердого вуглецю як відновника.

Для проведення експериментальних досліджень використовували зразки ільменітового концентрату у вигляді пресованих брикетів діаметром 2 см та висотою 0,5 см масою близько 5 г. Брикету отримували методом пресування ільменітового концентрату фракцією менше 0,1 мм на гідравлічному пресі (рисунок 2.1) при тиску 200 МПа з додаванням парафіну як зв'язувального компонента.

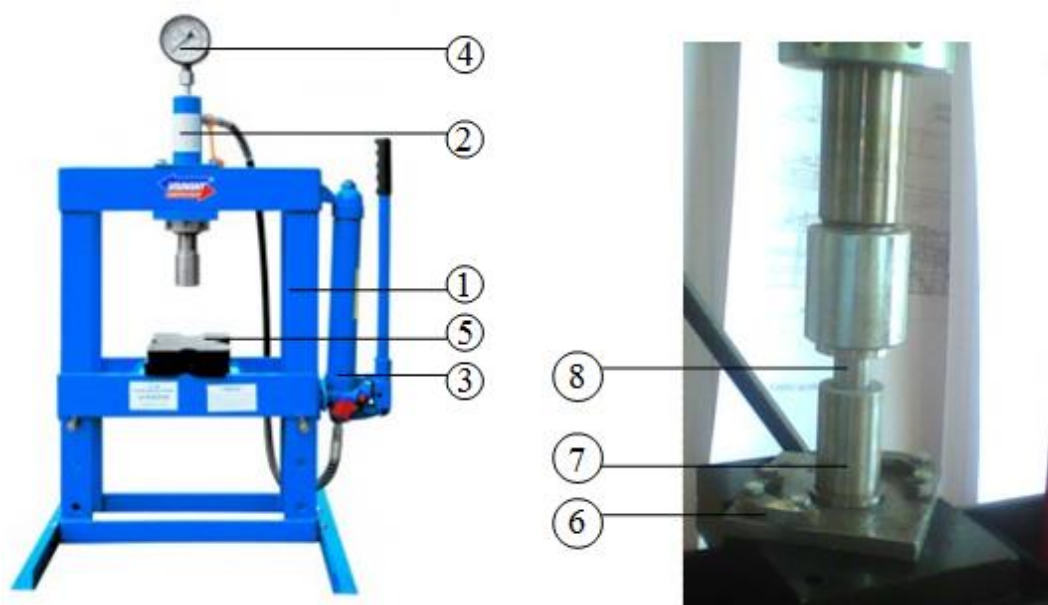


Рисунок 2.1 – Конструкція лабораторного гідравлічного преса для формування брикетованих зразків: 1 – несуча рама; 2 – робочий гідроциліндр; 3 – гідравлічний домкрат; 4 – вимірювальний манометр; 5 – опорний стіл; 6 – пластина фіксації матриці із запірним механізмом; 7 – формувальна матриця для пресування брикетів; 8 – пресувальний пуансон.

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.02.МД			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Лобода</i>						1	5
<i>Перевірив</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Н. контр.</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Затвердив</i>	<i>Бабошко</i>							
						МТ-22-1		

Після формування брикетів парафін видаляли шляхом випаровування в інтервалі температур 180–300 °С протягом 1 години. Надалі температуру підвищували до 1000 °С для забезпечення спікання частинок концентрату у зразку. З метою мінімізації ймовірності утворення карбідів титану та ванадію вуглець не вводили безпосередньо до складу шихти брикетів. Під час експериментів контакт вуглецю з ільменітовим брикетом відбувався лише по поверхні зразка.

Для проведення дослідів у корундовий тигель засипали подрібнений графіт, після чого в нього поміщали брикет таким чином, щоб забезпечувався контакт графіту з усією поверхнею зразка. Маса зразків визначалася до та після проведення відновлювального випалу.

Використання графіту як джерела твердого вуглецю обумовлене його високою чистотою та відсутністю летких компонентів таблиця 2.1. Хімічний та елементний склад зразків досліджувальних проб визначали за допомогою рентгенофлуоресцентного методу аналізу із застосуванням приладу EXPERT 4L (рисунок 2.2).

Таблиця 2.1 – Результат елементного складу графіту

Графіт							
C	Si	Ca	Ba	Fe	Al	Ti	Mg
≥ 99	0,03	0,02	0,01	0,01	0,003	0,002	0,001



Рисунок 2.2 – Лабораторний рентгенофлуоресцентний спектрометр EXPERT 4L

Корундовий тигель із шихтою встановлювали у робочий простір печі опору з графітовим нагрівачем (печі Таммана) (рисунок 2.3).

Експериментальні дослідження проводили за температур 900, 1000, 1100, 1200 та 1300 °С із витримкою протягом 60, 120, 180, 240 та 300 хвилин. Контроль температури у реакційній зоні здійснювали за допомогою вольфрам-ренієвої термопари типу ВР5/20.

Після завершення ізотермічної витримки піч вимикали, а зразки охолоджували разом із піччю до кімнатної температури.

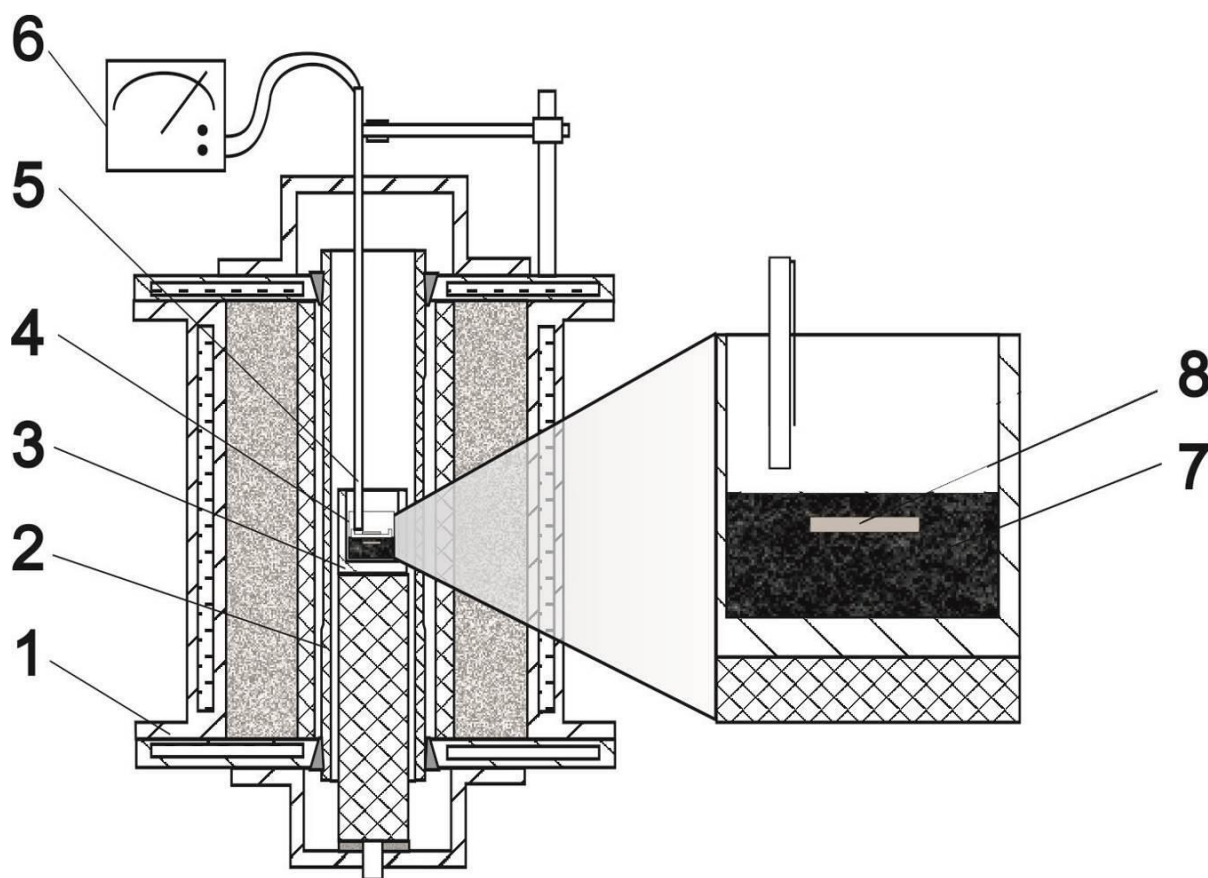


Рисунок 2.3 – Схема експериментального дослідження кінетики відновлення заліза з ільменітового концентрату в герметизованій печі опору (печі Таммана):

- 1 – водоохолоджуваний корпус; 2 – графітовий нагрівач;
- 3 – графітова підставка; 4 – корундовий тигель із зразками;
- 5 – термопара; 6 – мультиметр; 7 – графіт; 8 – зразок.

Отриманий після відновлювального випалу зразок розділяли на дві частини по діаметру. Одну частину подрібнювали в агатовій ступці для проведення рентгенофазового аналізу.

Другу частину зразка заливали епоксидною смолою, після чого виконували шліфування та дослідження за допомогою оптичної й растрової електронної мікроскопії. Візуалізацію розподілу елементів та визначення елементного складу фаз проводили методом мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням.

## 2.2 Методика експериментального дослідження пірометалургійного розділення

Металізовану шихту, отриману в результаті відновлювального випалу ільменітового концентрату, піддавали пірометалургійному розділенню з метою одержання металевого заліза та сумарного концентрату оксидів титану і ванадію. Для проведення досліджень використовували металізовані зразки, отримані після відновлювального карботермічного випалу при температурі 1300 °С при відновленні, де відновником виступав вуглець.

Під час проведення розділювальної плавки використовували графітовий тигель. Для запобігання взаємодії оксидної складової шихти зі стінками тигля на його дно встановлювали молібденову пластину, а вздовж внутрішньої поверхні стінок розміщували згорнуту у трубку молібденову фольгу. Забруднення металеві фази молібденом у ході експериментів не враховували, оскільки температура плавлення заліза є нижчою порівняно з молібденом.

Металізовану шихту поміщали у графітовий тигель із захисною молібденовою вставкою. Далі тигель встановлювали у робочий простір печі, попередньо нагрітої до температури 1600 °С (рисунок 2.4). Після завантаження тигля температуру в печі протягом однієї години підвищували до 1700 °С.

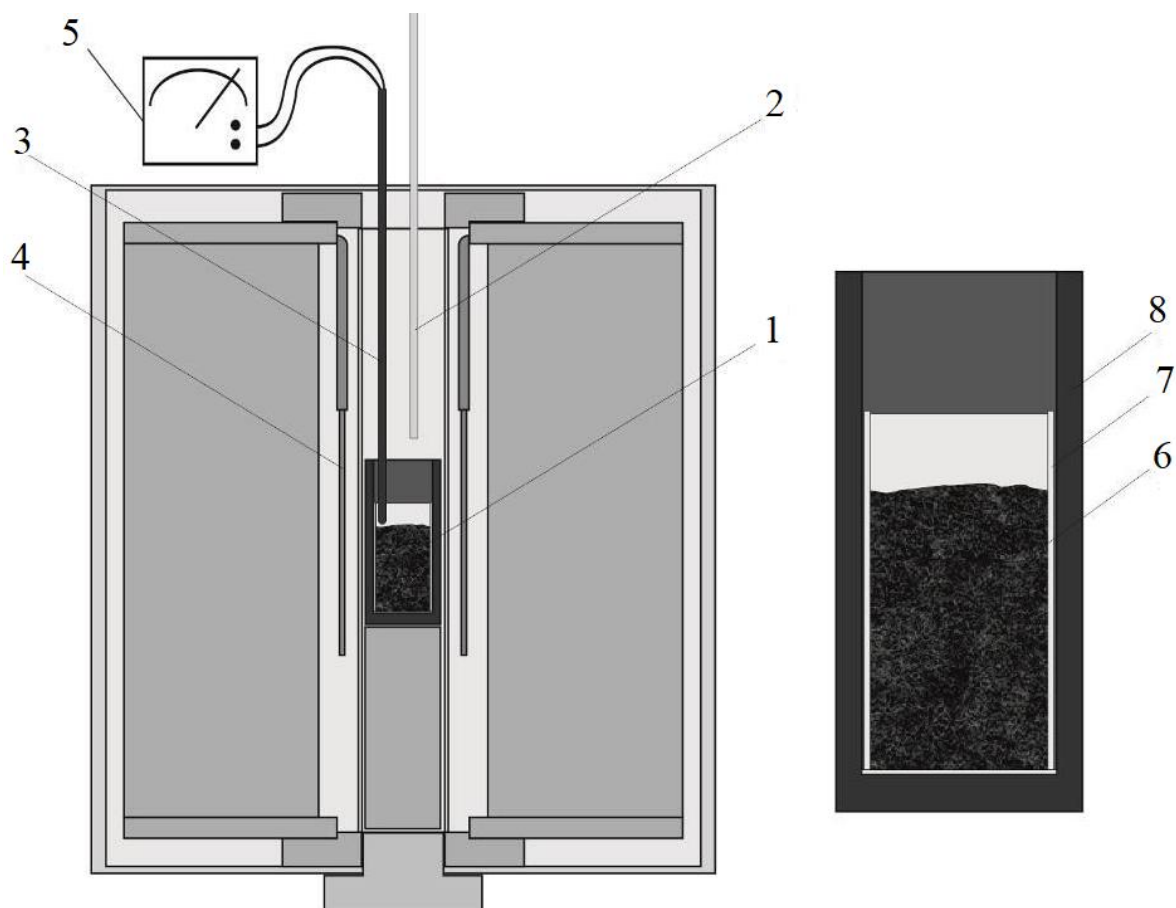


Рисунок 2.4 – Схема експериментальної установки для розділення продуктів відновлення:

- 1 – тигель із шихтою; 2 – сталевий прут для наморозування шлаку;  
 3 – термопара; 4 – нагрівальні елементи; 5 – мультиметр;  
 6 – металізована шихта; 7 – молибденова пластина; 8 – графітовий тигель.

У процесі нагрівання в інтервалі температур 1600–1700 °С здійснювали візуальне спостереження за перебігом плавки та відбирали проби шлаку методом наморозування на попередньо нагрітій сталевий прут.

Після завершення плавлення продукти розділення вилучали з печі та розливали у чавунну виливницю. Отримані зразки металу та шлаку заливали епоксидною смолою, після чого проводили шліфування та дослідження методами оптичної й растрової електронної мікроскопії.

Хімічний склад окремих фаз визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа JSM-6460LV фірми JEOL.

### 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СЕЛЕКТИВНОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ІЛЬМЕНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

#### 3.1 Термодинамічний аналіз селективного відновлення заліза з ільменітового концентрату

Результати проведеного термодинамічного моделювання слід розглядати як наближені, оскільки використовувався в роботі програмний комплекс «Терга» орієнтований на розрахунок рівноважних станів для ідеалізованих систем. Ільменітовий концентрат, що являє собою складну багатокомпонентну оксидну систему на основі мінералу  $FeTiO_2$  з домішками сполук ванадію, кремнію та алюмінію, не відповідає умовам ідеальної термодинамічної моделі. У реальних процесах твердофазного відновлення швидкість перебігу реакцій часто є недостатньою для встановлення повної термодинамічної рівноваги. У зв'язку з цим опис подібних систем значною мірою базується на експериментальних даних, що підкреслює важливість накопичення та аналізу практичних результатів досліджень.

Відновлення заліза з ільменітового концентрату може здійснюватися наприклад із використанням твердого вуглецю, так і інших відновників. Одним із головних критеріїв ефективності селективного відновлення є ступінь металізації заліза. Водночас умови, за яких досягається максимальний ступінь металізації, не завжди забезпечують вибіркоче відновлення саме заліза, оскільки одночасно можуть відновлюватися кремній, ванадій і титан. Тому найбільш доцільними є режими, за яких ступінь металізації заліза наближається до максимального значення, але при цьому відновлення супутніх елементів залишається мінімальним.

За умов карботермічного відновлення, коли можливе утворення карбідних сполук титану та ванадію, максимальний рівноважний ступінь металізації заліза становить 99,3 % при температурі 1150 °C (рисунок 3.1, крива 1). Однак за таких параметрів разом із залізом інтенсивно відновлюються також ванадій і кремній, для

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.03.ДП			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СЕЛЕКТИВНОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ВІДНОВЛЕННЯ НТ ЗАЛІЗА	<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Лобода</i>						1	16
<i>Перевірив</i>	<i>Бабошко</i>							
<b>ВІДН</b>								
<i>Н. контр.</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Затвердив</i>	<i>Бабошко</i>					МТ-22-1		

яких рівноважні ступені металізації складають відповідно 100 та 96,00 %. Ступінь відновлення титану при цьому залишається незначним і становить близько 0,4 %. Таким чином, високий рівень металізації заліза супроводжується одночасним відновленням інших елементів, що не відповідає вимогам селективного процесу.

Згідно з результатами термодинамічних розрахунків, умови, за яких відновлення кремнію та ванадію практично не відбувається, відповідають температурі близько 800 °С. Проте за таких температур рівноважний ступінь металізації заліза становить лише 33,3 %, що є недостатнім для ефективного вилучення металеві фази.

У випадку розрахунку, де примусово виключалася можливість утворення карбідів, рівноважний ступінь металізації заліза 99,3 % досягається при температурі 1200 °С. При цьому рівноважні ступені металізації кремнію та ванадію становлять відповідно 97,6 та 5,2 % (рисунок 3.1, крива 2).

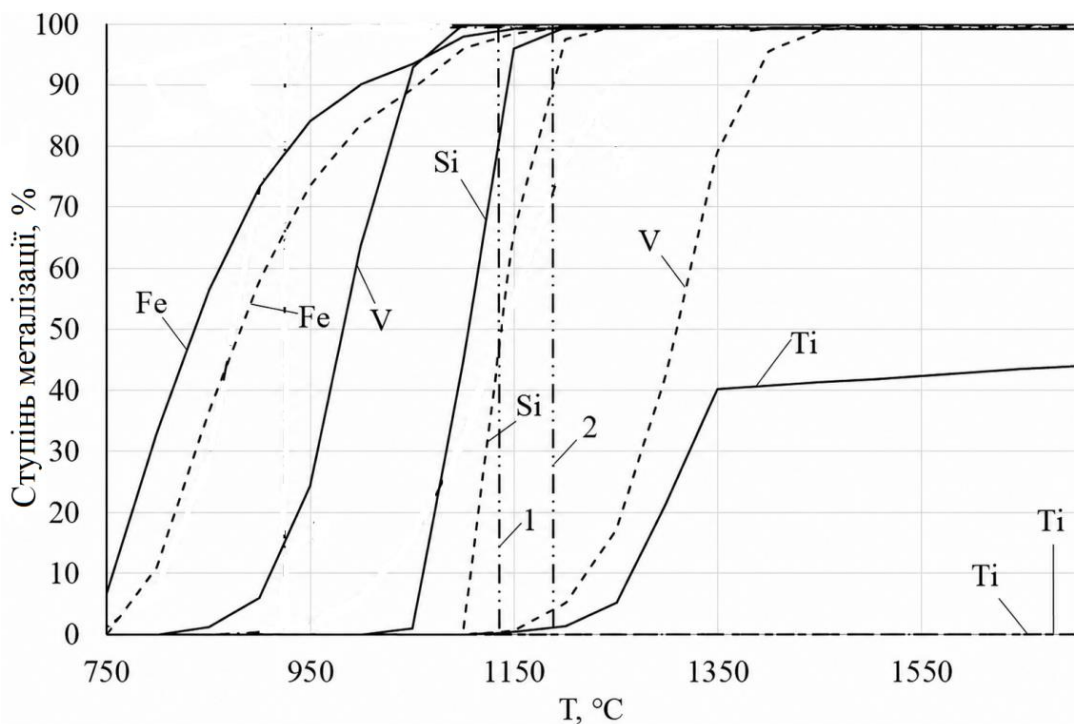


Рисунок 3.1 – Залежність рівноважного ступеня металізації заліза, кремнію, ванадію та титану від температури при карботермічному відновленні ільменітового концентрату: □ – карботермічне відновлення; ---- – карботермічне відновлення без утворення карбідів.

Порівняно низький рівень металізації ванадію свідчить про незначний розвиток процесу його відновлення. З урахуванням кінетичних обмежень можна припустити, що в реальних умовах відновлення ванадію за таких параметрів буде мінімальним або практично не відбуватиметься.

За зазначених умов поряд із залізом із високим ступенем металізації відновленню піддається також кремній. У металевій фазі кремній може бути присутнім у формі силіцидів заліза, формування яких потребує безпосередньої взаємодії між відновленими залізом і кремнієм. Однак у складі ільменітового концентрату кремній знаходиться переважно у вигляді окремих силікатних включень, які контактують із зернами ільменіту лише локально. У зв'язку з цим процеси утворення силіцидних сполук заліза, ймовірно, не матимуть істотного розвитку. При зниженні температури до 1100 °С рівноважний ступінь металізації заліза становить 96 %. Водночас, відповідно до результатів термодинамічних розрахунків, за таких температурних умов відновлення кремнію та ванадію не відбувається.

Результати термодинамічних розрахунків показали, що організувати селективне відновлення лише заліза з ільменітового концентрату із досягненням високого ступеня металізації при безпосередньому контакті вуглецю з компонентами шихти практично неможливо. Це пояснюється взаємодією титану та ванадію з вуглецем, унаслідок чого утворюються карбідні сполуки. Формування карбідів знижує активність титану та ванадію і, відповідно, зміщує рівновагу реакцій у напрямку утворення продуктів відновлення.

Таким чином, створення умов, за яких контакт вуглецю з титаном і ванадієм буде відсутнім або максимально обмеженим, дозволяє суттєво ускладнити перебіг реакцій їх відновлення. Це, у свою чергу, забезпечує можливість селективного відновлення заліза з досягненням високого ступеня його металізації при збереженні титану та ванадію переважно в оксидному стані.

### 3.2 Результати експериментального карботермічного відновлення ільменітового концентрату

Після проведення відновлювального випалу ільменітового концентрату встановлено зниження маси дослідних зразків (таблиця 3.1), що свідчить про перебіг процесів відновлення, які супроводжуються видаленням кисню з оксидної структури матеріалу. Зі збільшенням температури процесу та тривалості ізотермічної витримки втрати маси зростали, що вказує на підвищення інтенсивності відновлювальних реакцій.

Таблиця 3.1 – Зміна маси зразків ільменітового концентрату при відновлювального випалу, %.

<b>τ, хв</b>	<b>900 °С</b>	<b>1000 °С</b>	<b>1100 °С</b>	<b>1200 °С</b>	<b>1300 °С</b>
60	9,35	10,3	13,45	14,75	15,95
120	11,42	11,9	13,90	15,62	16,37
180	11,9	12,3	14,58	16,10	17,28
240	12,1	13,00	15,27	16,45	17,78
300	14,4	15,00	15,48	16,65	18,06

У результаті термічної обробки спостерігалася зміна кольору поверхні зразків: до експерименту матеріал мав світло-сіре забарвлення, тоді як після відновлення поверхня набувала темно-сірого кольору. Для зразків, що контактували з графітом при температурі 1300 °С, характерним було утворення золотистого відтінку на поверхні. Ймовірною причиною такого забарвлення є формування карбонітридних сполук титану. Із підвищенням тривалості витримки інтенсивність золотистого кольору помітно зростала (рисунок 3.2).

У ході відновлення в об'ємі зерен ільменіту відбувалося формування металевої фази, яка розподілялася практично по всьому перерізу зразка (рисунок 3.3). Найбільша концентрація металу спостерігалася у приповерхневих ділянках, що безпосередньо контактували з вуглецевим відновником. У зразках із невеликою тривалістю ізотермічної витримки частка металевої фази поступово зменшувалася у напрямку від поверхні контакту вглиб матеріалу.



Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд зразків після ізотермічної витримки при температурі 1300 °С у контакті з вуглецем по поверхні:  
а – 1 година; б – 2 години; в – 5 годин.

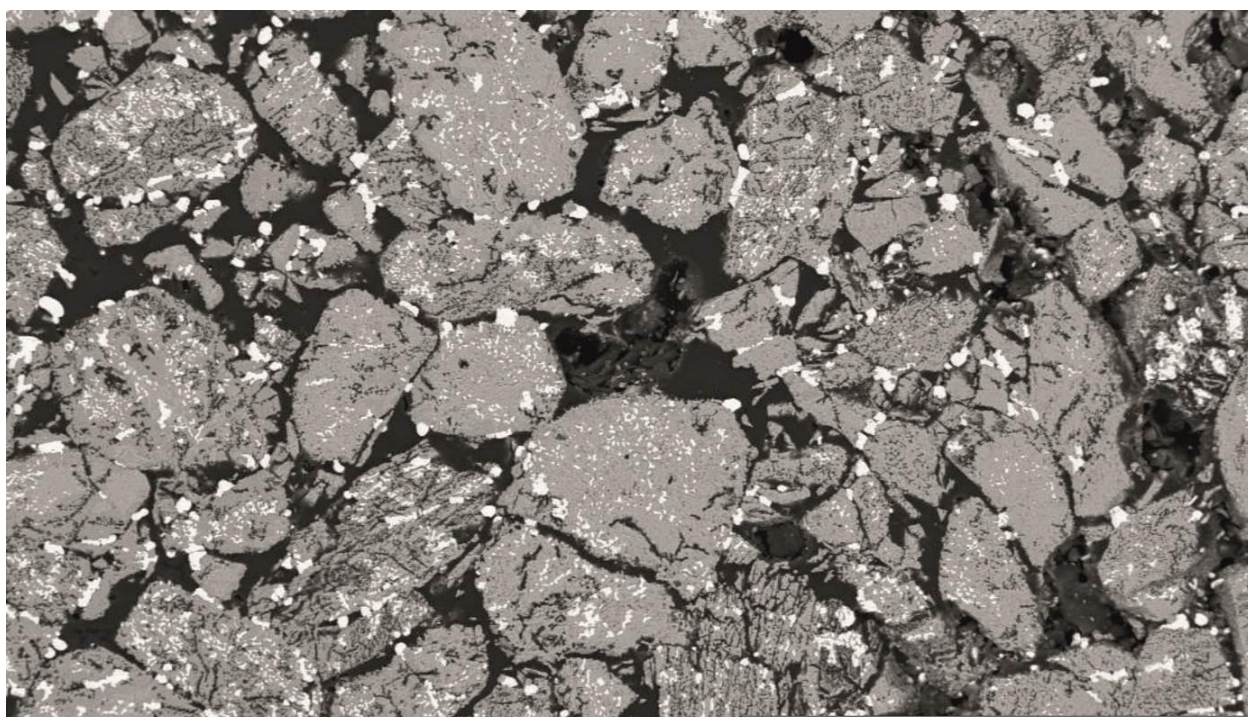


Рисунок 3.3 – Виділення металевої фази у внутрішньому об'ємі зразка після ізотермічної витримки тривалістю 180 хвилин при температурі 1200 °С.

Мікроструктурні дослідження при більшому збільшенні дозволили виявити наявність декількох оксидних фаз, що відрізнялися між собою за складом та морфологічними особливостями. Наявність різнотипних оксидних утворень підтверджується результатами рентгенофазового аналізу.

У процесі аналізу зразків, отриманих після проведення відновлювального випалу, встановлено, що залежно від температури та тривалості ізотермічної

витримки у матеріалі формуються фази ільменіту ( $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ ), металевого заліза, рутилу ( $\text{TiO}_2$ ), дититанату заліза ( $\text{FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$ ) та аносівіту ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ).

Під час відновлення при температурі  $900\text{ }^\circ\text{C}$  у структурі матеріалу спостерігається утворення металевого заліза та рутилу, однак значна частина ільменіту при цьому залишається незміненою. Навіть після ізотермічної витримки тривалістю 300 хвилин ільменіт залишається переважаючою фазою, що свідчить про недостатньо інтенсивний перебіг відновлювальних процесів за таких температурних умов. Зі збільшенням часу витримки кількість продуктів відновлення поступово зростає, що підтверджується підвищенням інтенсивності дифракційних максимумів, характерних для новоутворених фаз.

За температури  $900\text{ }^\circ\text{C}$  у металевий стан переходить переважно залізо, тоді як титан і ванадій залишаються у складі оксидної фази (рисунок 3.4, таблиця 3.2). Утворений діоксид титану локалізується поблизу металевих включень заліза, що пояснюється розпадом твердого розчину ільменіту внаслідок перебігу процесу відновлення. Порівняно з вихідним ільменітом у фазі рутилу спостерігається підвищений вміст ванадію. Це пов'язано зі зменшенням маси оксидної складової внаслідок переходу заліза до окремої металеві фази.

Підвищення температури ізотермічної витримки до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  сприяє інтенсифікації процесу відновлення, що підтверджується зростанням інтенсивності дифракційних максимумів рутилу та металевого заліза, а також зменшенням інтенсивності піків ільменіту порівняно з результатами, отриманими при температурі  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . За температури  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  у металеву фазу переходить переважно лише залізо, тоді як титан і ванадій залишаються у складі оксидної фази (рисунок 3.5, таблиця 3.3). У зразках після ізотермічної витримки тривалістю 120, 180, 240 та 300 хвилин, окрім фаз заліза та рутилу, виявлено також фазу дититанату заліза ( $\text{FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$ ). Наявність цієї фази підтверджується як результатами аналізу, так і даними мікрорентгеноспектральних досліджень. Формування дититанату заліза відбувається аналогічно до виділення рутилу – переважно поблизу частинок металеві фази.

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.03.ДП	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дата		6

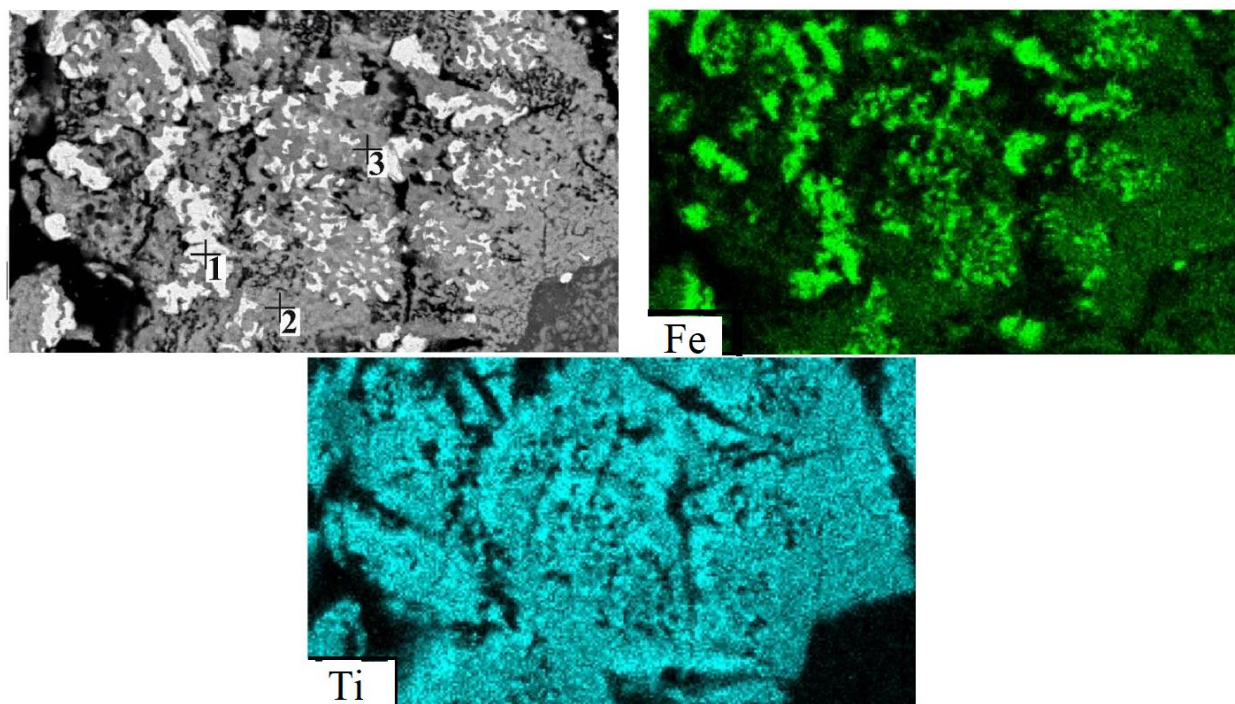


Рисунок 3.4 – Зміни структури зерна ільменіту після ізотермічної витримки тривалістю 60 хвилин при температурі 900 °С (таблиця 3.2)

Таблиця 3.2 – Склад фаз після ізотермічної витримки тривалістю 60 хвилин при температурі 900 °С.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	9,8	3,1	0	87,1	Fe
2	72,8	14,5	0,1	12,6	FeO•TiO <sub>2</sub>
3	74,8	22,5	0,3	2,4	TiO <sub>2</sub>

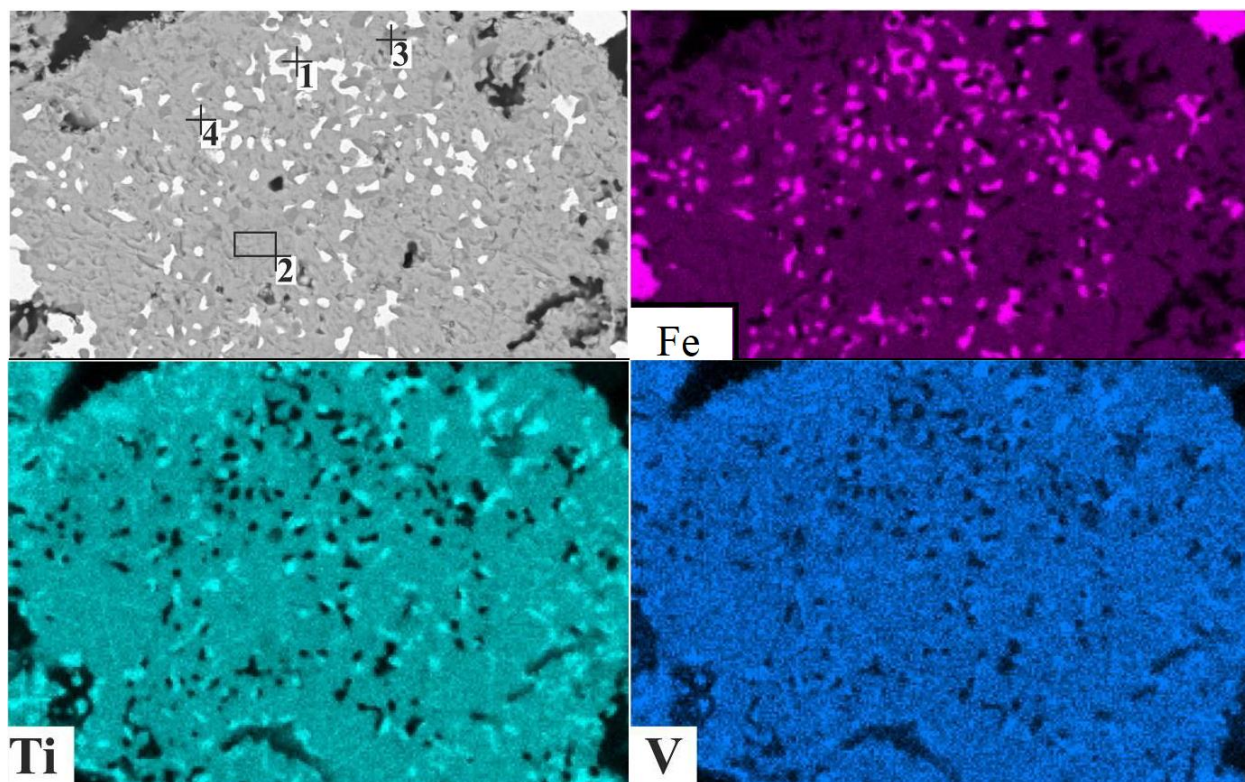


Рисунок 3.5 – Зміни структури зерна ільменіту після ізотермічної витримки тривалістю 180 хвилин при температурі 1000 °С (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3 – Склад фаз після ізотермічної витримки тривалістю 180 хвилин при температурі 1000 °С

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	13,4	4,4	0	82,2	Fe
2	69,3	16,6	0,2	14,0	FeO•TiO <sub>2</sub>
3	71,6	25,4	0,5	2,6	TiO <sub>2</sub>
4	66,1	22,6	0,4	10,9	FeO•2TiO <sub>2</sub>

За умов ізотермічної витримки при температурі 1100 °С основними фазовими складовими продуктів відновлення є металеве залізо та дититанат заліза FeO•2TiO<sub>2</sub>. Через подібність дифракційних картин дититанату заліза FeO•2TiO<sub>2</sub> та аносовіту Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ідентифікацію першої фази додатково підтверджували результатами мікрорентгеноспектрального аналізу. За зазначених температурних умов фаза ільменіту фіксується лише у зразках після ізотермічної витримки тривалістю 60 хвилин. Водночас навіть при більш тривалому випалі залишки ільменіту зберігаються у великих рудних зернах (рисунок 3.6, таблиця 3.4).

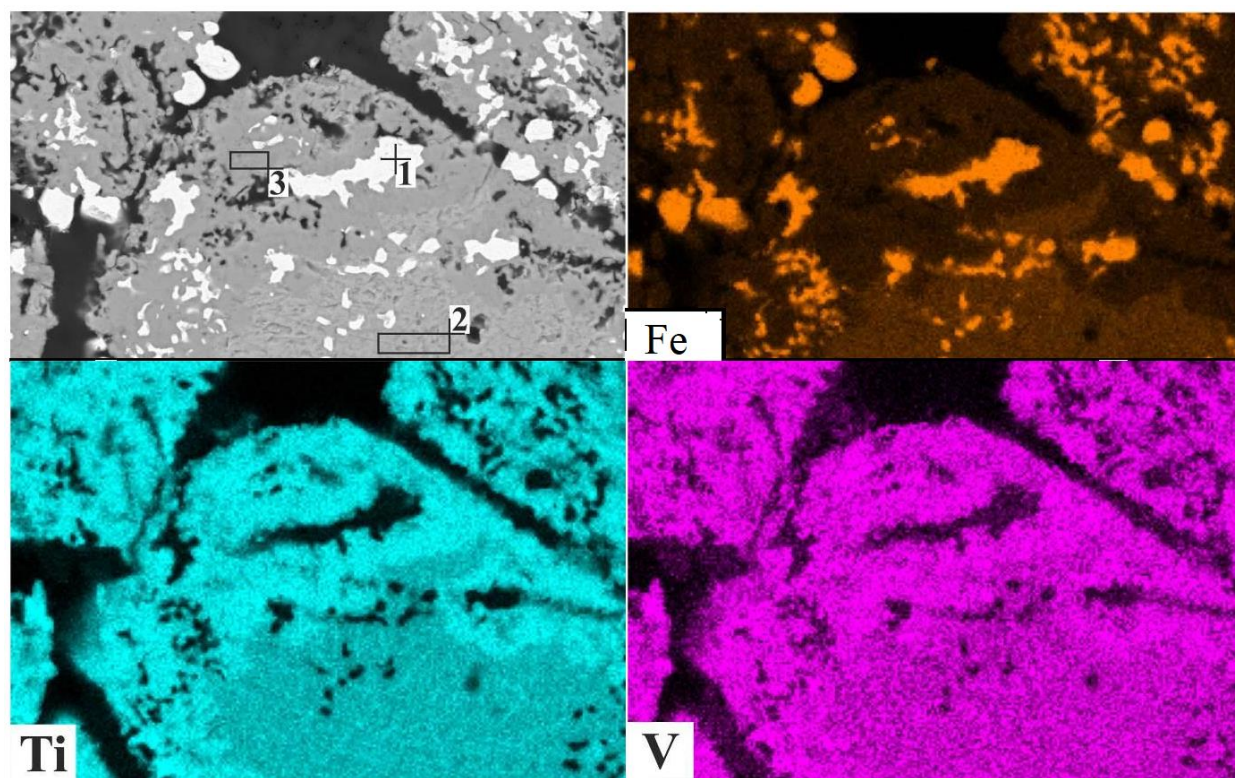


Рисунок 3.6 – Зміни структури зерна ільменіту після ізотермічної витримки тривалістю 180 хвилин при температурі 1100 °С (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4 – Склад фаз після ізотермічної витримки тривалістю 180 хвилин при температурі 1100 °С.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	10,2	2,6	0	87,1	Fe
2	70,0	16,6	0,3	13,1	FeO•TiO <sub>2</sub>
3	69,9	21,9	0,4	7,8	FeO•2TiO <sub>2</sub>

У дрібних частинках рудного матеріалу дититанат заліза займає практично весь об'єм оксидної фази. У більших зернах ця фаза формує навколо залишків ільменіту характерну облямовуючу оболонку.

Під час аналізу розподілу елементів у зоні металеві фази було виявлено ванадій, що, ймовірно, свідчить про його часткове відновлення та перехід у металеву складову. Проте при локальному аналізі складу окремих металевих частинок у точці ванадій не фіксувався.

Титан за цих умов відновленню не піддається та залишається у складі оксидної фази.

Фазовий склад зразків, отриманих після відновлення при температурі 1200 °С, загалом подібний до складу продуктів, сформованих при 1100 °С. Основною відмінністю є відсутність на дифрактограмах піків, характерних для ільменіту та рутилу. За умов тривалої ізотермічної витримки – 180, 240 та 300 хвилин – методом мікрорентгеноспектрального аналізу у зразках виявлено фазу беззалізного оксиду титану – аносівит  $Ti_3O_5$  (рисунок 3.7, таблиця 3.5). Формування аносівіту є наслідком подальшого відновлення заліза з дититанату заліза, а також, імовірно, часткового переходу титану зі ступеня окиснення  $Ti^{4+}$  у нижчий ступінь окиснення в кристалічній ґратці оксидної фази  $Ti^{2+}$ .

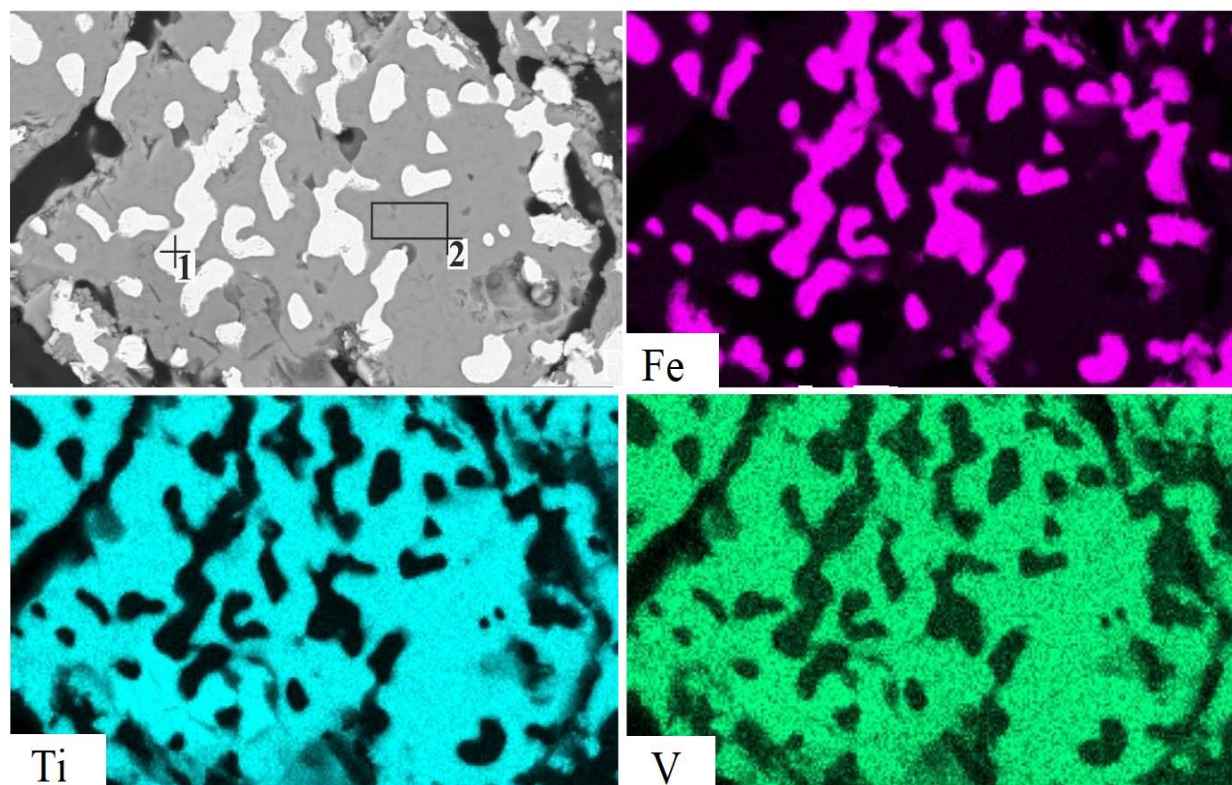


Рисунок 3.7 – Зміни структури зерна ільменіту після ізотермічної витримки тривалістю 180 хвилин при температурі 1200 °С (таблиця 3.5)

Таблиця 3.5 – Склад фаз після ізотермічної витримки тривалістю 180 хвилин при температурі 1200 °С.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	9,4	2,1	0	88,4	Fe
2	69,3	26,3	0,4	4,0	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>

За температури 1200 °С титан не переходить у металевий стан і залишається у складі оксидної фази. Ванадій, аналогічно до умов відновлення при 1100 °С, частково відновлюється та переходить у металеву фазу.

При температурі 1300 °С основними продуктами відновлення є металеве залізо та аносвіт Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Аналіз дифрактограм показує, що зі збільшенням тривалості ізотермічної витримки фазовий склад зразків практично не змінюється. Це свідчить про те, що основні відновлювальні процеси завершуються вже після 60 хвилин витримки (рисунок 3.8, таблиця 3.6).

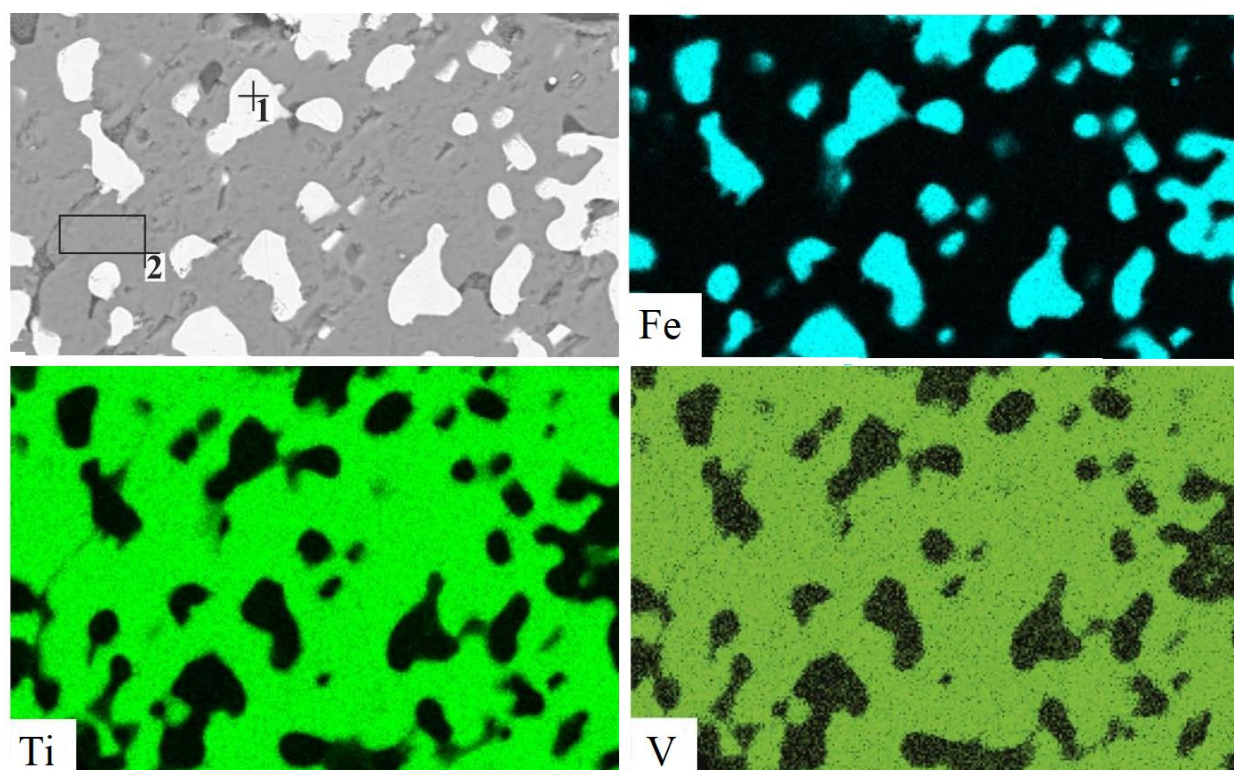


Рисунок 3.8 – Зміни структури зерна ільменіту після ізотермічної витримки тривалістю 60 хвилин при температурі 1300 °С (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6 – Склад фаз після ізотермічного витримування протягом 180 хвилин при температурі 1200 °С

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	0	2,2	0,1	97,7	Fe
2	71,3	26,7	0,5	1,5	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>

У складі аносовіту, отриманого при температурі 1300 °С та тривалості витримки 60 хвилин, виявлено незначний вміст заліза – близько 1,5 %. Для порівняння, при температурі 1200 °С та витримці 180 хвилин концентрація заліза в оксидній фазі становила приблизно 4 %. Імовірно, це обумовлено встановленням різної рівноважної концентрації заліза в оксидному продукті залежно від температурних умов процесу.

Подальше збільшення тривалості ізотермічної витримки супроводжується зниженням маси зразків. Найбільш імовірною причиною цього є часткове відновлення титану. На користь такого припущення свідчить також поява карбонітридних сполук на поверхні брикетів.

За температури 1300 °С спостерігається часткове відновлення ванадію та титану з їх переходом у металеву фазу, що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу.

### 3.3 Дослідження пірометалургійного розділення продуктів відновлення

Продуктами відновлювального випалу ільменітового концентрату є металооксидні композиційні матеріали, що складаються з частинок металевого заліза та концентрату оксидів титану. При високотемпературному карботермічному відновленні формується концентрат на основі аносовіту. При цьому метал виділяється у вигляді пористої металеві губки, у порах якої локалізується оксидна фаза.

Раніше виконані дослідження, присвячені механічному розділенню подібних металооксидних систем, зокрема продуктів металізації сидероплезитових руд, показали неможливість ефективного відокремлення металеві та оксидної складових.

Низька ефективність механічного розділення пояснюється тим, що пластичне та м'яке металеве залізо під час дроблення або стирання легко деформується, тоді як тверді частинки оксидної фази вдавлюються у металеву основу. У результаті цього повного розділення металу та шлакової складової досягти не вдається.

З огляду на це для розділення продуктів відновлення на металеву та оксидну фази були проведені дослідження з використанням пірометалургійного розділення у рідкому стані. Такі дослідження передбачають визначення мінімальної температури процесу, за якої забезпечується ефективне фазове розділення продуктів відновлення.

Температура плавлення оксидної складової є значно вищою порівняно з металевою фазою, тому для здійснення розділення необхідно забезпечити плавлення саме оксидного компонента. Зниження температури плавлення оксидного продукту можливе шляхом введення флюсуючих добавок для формування легкоплавких фаз. Проте застосування таких добавок призводить до розбавлення оксидного продукту та погіршення його якості.

У зв'язку з цим для забезпечення розділення продуктів відновлення без використання флюсуючих компонентів пірометалургійний процес необхідно проводити при температурах, що перевищують температуру плавлення оксидної фази.

Процес плавлення металізованого ільменітового концентрату проходив рівномірно та без різких проявів газовиділення. Під час експериментів не спостерігалось викидів твердих частинок шихти або утворення значної кількості газових бульбашок у рідкому розплаві. Такий характер перебігу плавки свідчить про практичну відсутність активних відновлювальних реакцій у ході високотемпературного розділення. Разом із тим у процесі нагрівання фіксувалося утворення білого нальоту, який, імовірно, складався з оксидів молібдену, що може бути ознакою перебігу локальних окиснювальних процесів.

Під час нагрівання металізованої шихти спочатку відбувалося поступове розм'якшення матеріалу, після чого спостерігався перехід у рідкий стан.

Встановлено, що продукти карботермічного відновлення плавилися за нижчих температур. Для карботермічно відновлених зразків температура початку розм'якшення становила близько 1620 °С, а плавлення – приблизно 1650 °С.

При цьому встановлені температури плавлення виявилися нижчими за температури плавлення чистих оксидних фаз. Це можна пояснити присутністю залишкового невідновленого заліза в оксидному продукті, а також впливом домішок пустої породи, які сприяють частковому флюсуванню титанових оксидів.

У процесі переходу шихти у пластичний стан методом наморожування шлаку на сталевий прут вдалося здійснити відокремлення металеві та оксидної фаз (рисунки 3.9; таблиці 3.7). У металевій складовій продуктів, отриманих при карботермічному відновленні, зафіксовано незначний вміст молібдену. Його поява обумовлена частковим розчиненням захисної молібденової пластини у металевому розплаві в ході експерименту.

Наявність титану та ванадію у металевій фазі встановлено лише для продуктів карботермічного відновлення. Отриманий шлак являє собою багатокомпонентну оксидну систему, основою якої є оксиди титану з домішками оксидів кремнію, алюмінію та ванадію.

Крім того, у структурі шлаку були виявлені поодинокі великі включення металеві фази, які потенційно можуть бути вилучені додатковим магнітним збагаченням.

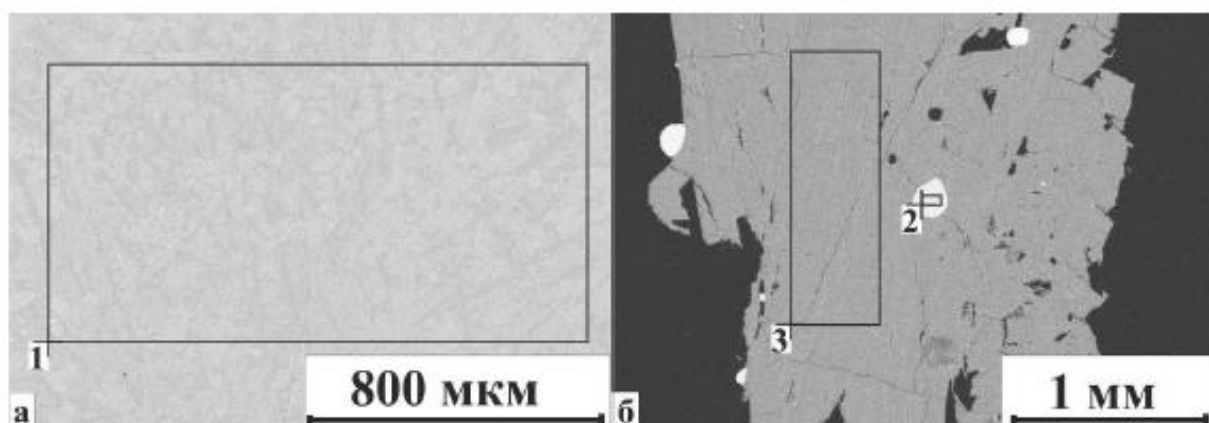


Рисунок 3.9 – Металева та шлакова фази після розділювальної плавки продуктів карботермічного відновлення (таблиця 3.7).

Таблиця 3.7 – Хімічний склад металевої та шлакової фаз після розділювальної плавки продуктів карботермічного відновлення.

Спектр	Склад, %							Склад, %							
	O	Al	Si	Ti	V	Fe	Mo	O	Al	Si	Ti	V	Fe	Mo	Разом
1	0	0	0	0	0,1	84,4	15,5	0	0	0	0	0,1	76,0	23,9	100
2	0	0	0	0	0,1	98,1	1,8	0	0	0	0	0,1	96,9	3,1	100
3	74,5	0,2	0,4	20,1	0,1	4,8	0	48,8	0,3	0,4	39,4	0,2	10,9	0	100

Ефективність розділення продуктів відновлювального випалу на металеву та оксидну фази значною мірою визначається характером перебігу попереднього процесу відновлення. Для отримання цільових продуктів — металевого заліза та концентрату оксидів титану – під час розділювальної плавки необхідно забезпечити такі умови, за яких виключається перебіг як додаткових відновлювальних, так і окиснювальних реакцій. У разі формування відновлювального середовища можливе подальше відновлення титану, тоді як за наявності окиснювальних умов частина заліза переходить у шлакову фазу, що призводить до зниження концентрації оксидів титану у шлаку. Тому для отримання високотитанистого шлаку необхідно ще на стадії твердофазного випалу забезпечити максимально повне відновлення заліза.

Результати розділювальних плавок продуктів карботермічного відновлення підтвердили можливість отримання окремих металевої та оксидної фаз. Водночас встановлено, що продукти карботермічного відновлення характеризуються нижчими температурами розм'якшення та плавлення. Така різниця пояснюється різним ступенем окиснення катіонів титану у кристалічній структурі оксидної фази (+4 та +2).

Ванадій у складі металевої та шлакової фаз виявлено лише після розділення продуктів карботермічного відновлення, що узгоджується з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу.

Слід також зазначити, що при пірометалургійному розділенні продуктів як карботермічного відновлення у шлаковій фазі неминуче накопичуються домішки пустої породи.

Важливий вплив на якість концентратів оксидів титану під час плавки мають вогнетривкі матеріали, що контактують із розплавом. У проведених експериментах для запобігання взаємодії шлаку зі стінками графітового тигля використовували молібденову пластину. Однак для отримання більш чистого металевого продукту доцільним є використання вогнетривів, які не забруднюють оксидну фазу, або організація плавки з формуванням гарнісажного шару із компонентів шлаку продуктів відновлення.

## ВИСНОВКИ

1. Результати термодинамічного моделювання процесу відновлення елементів з ільменітового концентрату вуглецем свідчать про наявність досить вузького температурного інтервалу, в межах якого можливе селективне відновлення заліза. При температурі 1150 °С розрахунковий рівноважний ступінь металізації заліза досягає максимального значення – 99,3 %. Водночас за цих умов рівноважні ступені металізації ванадію, кремнію та титану становлять відповідно 100, 96,00 та 0,4 %, що свідчить про втрату селективності процесу відновлення.

2. Встановлено, що відновлення заліза з ільменіту з утворенням цільових продуктів – металевого заліза та рутилу – відбувається лише за умов відносно низькотемпературного відновлення (900–1000 °С) при використанні вуглецю як відновника. При підвищенні температури до 1100–1300 °С оксидна фаза представлена переважно аносівитом, унаслідок чого продуктами процесу стають металеве залізо та аносівит.

3. У результаті відновлювального випалу при карботермічному відновленні в зоні контакту ільменітового концентрату з твердим вуглецем відбувається селективне відновлення заліза. При цьому процес відновлення охоплює не лише частинки, що безпосередньо контактують із вуглецем, але й зерна ільменіту, які взаємодіють між собою без прямого контакту з відновником.

4. Згідно з результатами термодинамічних розрахунків, селективне відновлення заліза вуглецем можливе при температурах нижче 1150 °С лише за умови виключення утворення термодинамічно стійких карбідних сполук титану та ванадію. За таких умов рівноважний ступінь металізації заліза досягає близько 98,5 %.

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.В			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	ВИСНОВКИ	<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Лобода</i>						1	2
<i>Перевірив</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Н. контр.</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Затвердив</i>	<i>Бабошко</i>							
						МТ-22-1		

5. При карботермічному відновленні також може бути реалізоване селективне відновлення заліза. Однак для досягнення високого ступеня металізації необхідне проведення тривалої ізотермічної витримки, що обумовлено низькою швидкістю перебігу відновлювальних процесів при температурах 900–1000 °С.

6. Згідно з отриманими результатами пірометалургійного розділення продуктів відновлювального випалу встановлено, що фазовий склад кінцевих продуктів залежить від типу використаного відновника. При карботермічному відновленні в результаті подальшої пірометалургійної плавки утворюються металева фаза та шлак на основі аносівіту  $Ti_3O_5$ . Температура початку розм'якшення такого шлаку становить близько 1620 °С, а температура плавлення – приблизно 1650 °С.

7. При пірометалургійному розділенні продуктів карботермічного відновлення ванадій розподіляється між металевою та шлаковою фазами.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Галецький Л.С. Титанові руди України / Л.С. Галецький, О.О. Ремезова // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://training.tutkovsky.com/stati/40-titanovi-rudi-ukrayini.html>. – назва з екрану
2. Олейник Т.А. Развитие технологий добычи, обогащения и переработки титанового сырья в мире и Украине / Т.А. Олейник, Т.П. Гурьянова, Г.А. Колобов, А.И. Гамалинский, И.А. Гамалинский, Ю.В. Поплавский, В.В. Криворучко // *Металургія. Наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – 2010. – Вип. 22. – С. 46-62.
3. Олейник Т.А. Анализ разработанных технологий обогащения комплексных коренных титаносодержащих руд Украины / Т.А. Олейник // *Вісник Криворізького технічного університету.* – Кривий Ріг. – 2007. – №7. – С. 20-23.
4. Chen DS, Zhao LS, Liu YH, Qi T, Wang JC, Wang LN. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes. *J. Hazard. Mater.*, 2013; 244-245 (2): 588.
5. Chen DS, Song B, Wang LN, Qi T, Wang Y, Wang WJ. Solid state reduction of Panzhihua titanomagnetite concentrates with pulverized coal. *Miner. Eng.*, 2011; 24 (8): 864.
6. Губин Г.В. Особенности переработки титаномагнетитовых концентратов, как сырья для металлургической промышленности / Г.В. Губин, Т.О. Олейник // *Труды Международной научно-технической конференции «Теория и практика производства чугуна».* – Кривой Рог: Криворожсталь. – 2004. – С. 13-19.
7. Сергеев В.В. *Металлургия титана.* / В.В. Сергеев, Н.В. Галицкий, В.П. Киселев, В.М. Козлов. – М.: *Металлургия*, 1971. – 320 с.

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.СВД			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	<i>Літера</i>	<i>Аркцш</i>	<i>Аркцшів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Лобода</i>						1	3
<i>Перевірив</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Н. контр.</i>	<i>Бабошко</i>							
<i>Затвердив</i>	<i>Бабошко</i>							
						MT-22-1		

8. Электрoметаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин и др. – М.: Наука, 1982. – 278 с

9. Леонтьев, Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин и др. – М.: Металлургия, 1997. – 431 с.

10. Zulhan Z. et al. Effect of temperature patterns on iron nugget formation in fluxless processing of titanomagnetite //Scientific Reports. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 8941.

11. Kikuchi S. et al. ITmk3 process // Kobelco technology review. – 2010. – Т. 29. – С. 77-84.

12. Goncharov K.V. et al. Reduction Roasting of the Crude Titanomagnetite Concentrate from the Gremyakha–Vyrmes Deposit with the Formation of a Titanium–Vanadium Slag and a Granulated Metal //Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – Т. 2023. – №. 9. – С. 1215-1220.

13. Перероблення титаномагнетитового концентрату до кінцевих продуктів (залізовмісного продукту і штучного ільменіту) / Звіт // КТУ. Керівник теми: Губін Г.В. ДР №0107U004671. Кривий Ріг. – 2008. – 85 с.

14. Вивчення титаномагнетитового продукту малих проб титанових руд Кропивенського родовища. / Звіт // КТУ. Керівник теми: Ткач В.В. №32-861-11. Кривий Ріг. – 2011. – 97 с.

15. Ткач В.В. Получение гранулированного чугуна и шлака из титаномагнетитового концентрата на кольцевой печи с вращающимся подом / В.В. Ткач, Д.Ю. Бабошко // Гірничий вісник. – Кривий Ріг. – 2014. – Вип. 97. – С. 58–61.

16. Y. Gordon and J. Els from Hatch Canada and Hatch Australia ,“ITmk3 technology and its application for mining and steel industry in Ukraine and Russia”, , International Conference on Ironmaking Technology, March 21, 2007, Kyiv.

17. Razaz Younes, Managing Director of Hares Engineering, Igor Opryshko, Deputy Director (R&D) of Hares Engineering, Ph.D., New iron nuggets production process (ITmk3) for electric steelmaking production, Друга Міжнародна науково-

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.СВД	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дата		2

технічна конференція УкрФА «Ключові проблеми розвитку електromеталургійної галузі», 23-24 квітня 2009 р, Київ.

18. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Сущинський, О.Д. Патент України “Спосіб переробки титановмісної сировини.” №136304, опубл. 12.08.2019, 2019, р. 4 с.

19. Achimovičová M., Hassan-Pour S., Gock E., Vogt V. et al. Aluminothermic production of titanium alloys (Part 1): Synthesis of TiO<sub>2</sub> as input material // Metallurgical and Materials Engineering. 2014. V. 20. №. 2. P. 141-154. doi: 10.5937/metmateng1402141A

					КНУ.РБ.136.26.113с-12.СВД	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дата		3