

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Манашева Ильдара Рауэфовича** на тему "Научно обоснованные технические и технологические решения для создания СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов", представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия чёрных, цветных и редких металлов.

Производство ферросплавов для металлургического производства сопровождается образованием большого количества мелкодисперсных металлических отходов. Если ферросплавы фракцией 1 - 10 мм ещё можно как-то использовать в металлургии в виде брикетов или просто переплавить их отдельно, то более мелкодисперсные отходы практически не востребованы производством.

В связи с этим разработка новых энергоэффективных технологий, позволяющих максимально полно извлечь ценные компоненты из отходов ферросплавов в процессе их утилизации, является *актуальной* задачей.

Перспективным способом переработки мелкодисперсных некондиционных ферросплавов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Использование СВС-метода для переработки дисперсных ферросплавов открывает широкие возможности для получения новых легирующих и огнеупорных материалов с уникальными свойствами. Разработка и применение таких материалов в металлургических переделах имеет большой потенциал для повышения их эффективности и сокращения удельных расходов

Структура и объем диссертационной работы состоит из введения, шести глав, основных результатов и заключения, а также 14 приложений в виде технических условий (5 шт.) и актов об использовании полученных результатов (9 шт.). Список использованной литературы состоит из 193 наименований. Объем диссертации составляет 258 страниц. Диссертация содержит 56 таблиц и 94 рисунка.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы защищаемые положения.

В первой главе изложена структура и объёмы производства ферросплавов в РФ, в ходе которой образуется значительное количество различных отходов и некондиционных материалов. Мелкодисперсные ферросплавы в виде циклонных и аспирационных пылей и порошкообразных материалов не находят потребителей.

Проведён обзор современных методов утилизации мелкодисперсных ферросплавов и показаны их недостатки и перспективность метода СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). Изучены возможности СВС-метода для утилизации таких материалов при получении композиционных легирующих и огнеупорных материалов. имеющего

Обоснованы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе проведён термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур СВС-реакций при переработке ферросплавных пылей и иных некондиционных материалов в режиме горения. Проведено моделирование равновесного состава продуктов синтеза с использованием программного комплекса «Терра».

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО В ОТДЕЛЕ ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И.Носова»	
за № _____	
Дата регистрации	24.10.2023
Фамилия регистратора	_____

Традиционным методом оценки возможности реализации СВС процесса в конкретной системе веществ является термодинамический расчёт адиабатической температуры горения (Тад). Принято считать, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений, к которым относятся нитриды и бориды, может быть осуществлен в реальности, если Тад волны горения составляет не менее ~ 1500 °С.

В результате проведённых термодинамических расчётов впервые были получены адиабатические температуры СВ-синтеза композиционных сплавов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных пылей, отсевов и других некондиционных материалов

В случае азотного горения дисперсных ферросплавов наибольшими значениями Тад обладают аспирационные пыли ферросилиция. Высокими значениями Тад (более 1700 °С) также обладают сплавы феррованадия и ферросиликохрома. Можно с достаточной уверенностью говорить о возможности азотирования указанных сплавов в режиме горения.

Более низкие значения адиабатических температур горения отмечены у сплавов ферросиликомарганца и низкоуглеродистого феррохрома. в связи с чем возможность азотирования данных материалов в режиме СВ-синтеза требует практического подтверждения. Крайне низкое значение адиабатической температуры азотного горения было получено для циклонной пыли высокоуглеродистого феррохрома, что связано с фазовым составом такого материала – присутствия хрома в виде прочных карбидов. Реализовать азотирование такого материала в режиме СВ-синтеза будет практически невозможно.

Показана потенциальная возможность СВС-переработки шламов карбида бора, некондиционной титановой губки, вторичного алюминия и борного ангидрида, с получением композиционных борсодержащих антиоксидантов для огнеупоров.

В третьей главе представлена методика и результаты экспериментальных исследований СВС-процессов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов в режиме фильтрационного и безгазового горения

При горении порошка феррохрома фракции 150-400 мкм в азоте показана возможность получения нитрида феррохрома двух типов – высокоплотного литого и высокоазотистого спечённого. Сплав обоих типов подходит для легирования широкой номенклатуры азотистых и высокоазотистых нержавеющей сталей. При азотировании феррохрома в проточном реакторе можно регулировать содержание азота в продукте синтеза от 5,5 до 9,0 % масс.

Установлена возможность азотирования для ферросплавов ванадия в случае порошков менее 0,16 мм. При большем фракционном размере горение становится невозможным.

Показана возможность горения безгазовых систем Ti-B₄C и Al-B₂O₃ при получении композиционных борсодержащих материалов, используемых в огнекпорной промышленности.

В четвёртой главе представлены результаты разработки промышленной СВС-технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов и создания на её основе технологической линии по производству композиционных материалов на основе нитридов

и боридов мощностью 300 т/мес в условиях ООО НТПФ «Эталон». Разработанная технология включает три основные стадии:

- подготовка исходных компонентов и реакционной шихты к синтезу;
- синтез в СВС-реакторах в инертной или реагирующей атмосфере;
- переработка слитков (спеков) синтезированного продукта.

В качестве примера представлена технология переработки отсевов низкоуглеродистого феррохрома в композиционный нитрид феррохрома, используемый для легирования азотистой нержавеющей стали.

Экономический эффект СВС-технологии переработки мелкодисперсных ферросплавов в азотированные и композиционные товарные ферросплавы образуется в результате производства и реализации на рынке продукции в виде азотированных и композиционных ферросплавов. При этом применение разработанной технологии непосредственно на ферросплавном заводе предпочтительнее ввиду использования собственного сырья. Однако, несмотря на отсутствие своей сырьевой базы, НТПФ «Эталон» за период 2011-2021 гг. в общей сложности было реализовано продукции в виде различных СВС-материалов на основе нитридов, боридов и других тугоплавких неорганических соединений на общую сумму 1,68 млрд руб., при этом экономический эффект составил более 100 млн руб.

В пятой главе представлены результаты исследований по созданию технологии микролегирования ванадием и азотом рельсовой и конструкционной сталей в конвертерном цехе АО «Евраз НТМК» при использовании нитрида феррованадия, синтезированного из отсевов FeV-сплавов. Описаны марочный сортамент сталей, микролегированных азотом и особенности производства с использованием азотированных легирующих материалов.

По результатам опытно-промышленных испытаний предложенная технология микролегирования азотсодержащего рельсового и низколегированного конструкционного металла была внедрена в производство в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ-НТМК».

Шестая глава содержит материалы по разработке и совершенствованию производства оксидоуглеродистых огнеупоров, модифицированных азот и борсодержащими антиоксидантными композиционными материалами.

Разработанные в работе композиционные СВС-материалы на основе диборида титана, нитрида бора и нитрида кремния показали в результате испытаний лучшие характеристики в сравнении с серийными изделиями. Предложен механизм упрочнения изделий в процессе службы.

По результатам промышленных испытаний леточная масса марки ВГМЭ-308М с упрочняющей нитридкремниевой добавкой Refrasin была рекомендована к серийному применению в доменном цехе ПАО «ММК», где серийно применяется, начиная с 2020 г., на всех доменных печах.

Представленная работа отличается достоверностью результатов полученных с применением стандартизированных и оригинальных методик, современных средств эксперимента и их достаточной воспроизводимостью.

По теме диссертации *опубликовано* 42 работы, в том числе: 16 работ в изданиях рекомендованных ВАК РФ, 8 работ в изданиях, входящих в базу Scopus, получено 8 патентов на изобретения и подана 1 заявка на изобретение, издана одна монография.

Материалы диссертации докладывались и опубликовались в трудах 11 международных и российских конференций.

В 2019 г. работа отмечена *Премией Правительства РФ* в области науки и техники «За разработку физико-химических основ и внедрение новой высокоэффективной экологически чистой технологии композиционных материалов для металлургии с применением синтеза горением при высоких давлениях и освоение с их использованием производства новых марок стали, титановых сплавов и огнеупоров».

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и рассчитаны адиабатические температуры (Тад) СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также других некондиционных материалов. Показана вероятность протекания СВС- процессов в данных системах.

2. Впервые проведено исследование возможности азотирования порошка низкоуглеродистого феррохрома в режиме фильтрационного горения при принудительной фильтрации азота и повышенном давлении в опытно-промышленном проточном реакторе СВС объёмом 0,05 м³. Показано, что переход на режим вынужденной фильтрации позволяет азотировать порошки низкоуглеродистого феррохрома с большим размером частиц без дополнительного их помола и классификации.

3. Показана принципиальная возможность азотирования в режиме горения циклонных пылей ферросиликохрома и ферросиликомарганца и установлены основные закономерности их горения.

4. Установлены закономерности азотирования в режиме фильтрационного горения циклонной пыли ферросилиция. Показано, что в случае снижения экзотермичности СВС-шихты путём разбавления ее продуктами горения или другим инертным тугоплавким веществом, повышается степень превращения ферросилициевой пыли в азотированный ферросилиций.

5. Впервые показана возможность получения в режиме фильтрационного горения компактных спёков нитрида феррованадия массой до 200 кг путём азотирования порошков феррованадия, полученных из промышленных отсевов.

6. Показана принципиальная возможность реализации СВ-синтеза в борсодержащих системах при использовании в качестве исходных компонентов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки (счистка с реторт), вторичного алюминия и борного ангидрида. Определены пределы горения и зависимости скорости горения данных систем от соотношения шихтовых компонентов.

Практическая значимость работы

1. Представленная диссертационная работа Манашева И.Р. обладает большой народнохозяйственной ценностью, заключающейся в разработке и внедрению в производство в ООО «НТПФ “Эталон”» энергосберегающей и экологически чистой технологии утилизации ферросплавных пылей, отсевов и прочих некондиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

2. Создана новая конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³, позволяющего синтезировать материалы в условиях спутного потока и противотока газов.

3. Разработана и внедрена технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой, конструкционной и других азотсодержащих марок сталей АО «ЕВРАЗ НТМК».

4. Разработан новый способ получения композиционных азот и борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров при переработке в режиме горения некондиционных материалов в виде шламов карбида бора, циклонного кремния, счистки с реторт титановой губки. По предложенному методу в НТПФ «Эталон» освоена СВС-технология получения антиоксидантов на основе диборида титана, нитрида бора и нитрида кремния.

5. Разработаны новые импортозамещающие лёточные и желобные массы для доменного производства, модифицированные упрочняющими композиционными материалами на основе нитрида кремния.

6. Разработана СВС-технология получения композиционных материалов на основе нитрида кремния путём утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния в режиме фильтрационного горения. Синтезированные нитридкремниевые материалы с ферросилицидной связкой внедрены в ООО «Дельта» в качестве металлокерамической связки алмазного шлифовального и режущего и инструмента.

По материалам диссертационной работы имеется ряд *замечаний и вопросов*.

1. На взгляд рецензента неудачно сформулирован 1 пункт научной новизны в части "впервые выполнен термодинамический расчёт". Лучше было бы начать сразу с "расчёта адиабатических температур".

2. В работе проводили расчёты адиабатических температур горения трудоёмким "ручным" способом и сравнивали результаты с результатами компьютерного моделирования в программном комплексе "Terra". Было бы полезно использовать и другие современные компьютерные пакеты расчёта термодинамических равновесий, в частности "HSC6" и "Termocalk". Первый пакет сразу рассчитывает адиабатическую температуру горения, второй - показывает равновесный фазовый состав изучаемой системы.

3. В работе изучали влияние многочисленных разнородных факторов (вид и концентрация элементов, давление, расход газа, фракционный состав, масса и размер плавки и др.) на возможность и эффективность СВС процесса. Было эффективно применять математическое планирование эксперимента, обеспечивающее максимальный результат при минимально возможном числе опытов.

4. Не определены лимитирующие стадии процесса СВС синтеза.

5. Не ясны перспективы масштабирования процесса. Что лучше - увеличивать массу плавки или количество отдельных реакторов?

6. Проведено измерение шлакоустойчивости новых видов огнеупоров "статическим тигельным методом" (стр. 188), но ссылки на описание этого метода измерений в диссертации не обнаружено. Это стандартный общепринятый метод или оригинальный?

7. Азотированные ферросплавы производят и другими способами, чем СВС. Полезно провести экономичное сравнение СВС-способа и традиционных процессов азотирования, особенно за вычетом расходов на основное сырьё.

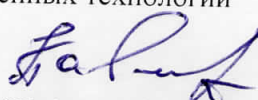
Считаю, что диссертационная работа Манашева Ильдара Рауэфовича на тему "Научно обоснованные технические и технологические решения для создания СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов", полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертационным работам п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Манашев Ильдар Рауэфович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2. "Металлургия черных, цветных и редких металлов" за разработку новой научно-обоснованной СВС-технологии производства легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов.

23 октября 2023 года

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Доктор технических наук, профессор кафедры
металлургии стали, новых производственных технологий
и защиты металлов
pav-gnts@misis.ru

Павлов Александр
Васильевич



Научная специальность - 2.6.2. (05.16.02) Metallurgy чёрных, цветных и редких металлов.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС). 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1, +7 (495) 955-00-32.

Подпись профессора кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов А.В. Павлова подтверждаю:

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ _____
Проректор по безопасности
подпись, печать организации _____
НИТУ МИСИС _____ Исаев

