

ОТЗЫВ

официального оппонента члена-корреспондента РАН, доктора технических наук Заякина Олега Вадимовича на диссертационную работу Манашева Ильдара Рауэфовича «Научно обоснованные технические и технологические решения для создания СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Актуальность темы диссертации

В современных условиях производство как рядовой углеродистой, так и легированной стали невозможно без использования ферросплавов. Однако при их производстве образуется большое количество техногенных отходов – пылей, шламов, шлаков, требующих утилизации. Традиционные способы их утилизации имеют низкую эффективность. Таким образом, разработка новой энергосберегающей и экологически чистой технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, несомненно, является актуальной задачей. Данный метод универсален, энергоэффективен и не требует создания сложного технологического оборудования. Используя одно и то же оборудование, можно синтезировать различные соединения, реализуя процесс в широком диапазоне температур и давлений.

Научная новизна работы

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и рассчитаны адиабатические температуры ($T_{ад}$) СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также других некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки. На основе результатов расчетов, показана вероятность реализации СВС-процессов в данных системах и возможности получения композиционных борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров.

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 объемом 0,05 м³.

3. Показана принципиальная возможность азотирования в режиме горения циклонных пылей ферросиликохрома (ПУД-ФХС48) и ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и установлены основные закономерности их горения. Выявлено, что при давлении азота в реакторе $P_{N_2} \geq 6$ МПа процесс фильтрационного горения ПУД-МнС17 протекает в стационарном послыном режиме. В случае азотирования в режиме горения ПУД-ФХС48 установлено, что увеличение давления азота в реакторе с 3 до 9 МПа приводит к двукратному повышению скорости горения (с 0,25 до 0,51 мм/с) и росту степени азотирования продукта с 79 до 91 %. Предел горения наступает в случае снижения давления реагирующего газа в реакторе ниже 3 МПа.

4. Установлены закономерности азотирования в режиме фильтрационного горения циклонной пыли ферросилиция. Показано, что в зависимости от давления азота в СВС-реакторе горение пылевидных отходов кремниевых сплавов может протекать в послыном или поверхностном режимах. Установлено, что для реализации процесса горения с максимальным превращением исходного сплава в нитрид ферросилиция требуется ~ 10% инертного

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО В ОТДЕЛЕ ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И.Носова»
за № _____
Дата регистрации <u>30.10.2023</u>
Фамилия регистратора _____

разбавителя для сплава марки ПУД-ФС45, для сплава ПУД-ФС65 – 15-20 %, а для ПУД-ФС75 – 20-25 %.

5. Впервые показана возможность получения в режиме фильтрационного горения компактных спёков нитрида феррованадия массой до 200 кг путём азотирования порошков феррованадия марок FeV80 и ФВд50, полученных из промышленных отсеков. Установлено, что с ростом давления в СВС-реакторе объёмом 0,15 м³ содержание азота в продуктах горения увеличивается и достигает максимальных значений при P_{N2} = 8 МПа: 12,7 % для FeV80 и 10,7 % для ФВд50 при использовании порошков насыпной плотности с пористостью более 50 %. Уплотнение исходной шихты ухудшает условия фильтрации реагирующего газа к очагу горения, что приводит к снижению содержания азота в продуктах синтеза. Нитрид феррованадия, полученный из низкопроцентного сплава ФВд50 представляет собой высокоплотный ($\rho \sim 6,4$ г/см³) практически беспористый сплав (П ~ 2 %) с литой структурой. Сплав является двухфазным и состоит из моонитрида ванадия (δ -VN) и альфа-железа (α -Fe). Азотированный сплав, полученный из 80%-го феррованадия, имеет спечённую структуру с пористостью ~40 % и плотностью ~4,9 г/см³, основными его составляющими являются полунитрид и нитрид ванадия и альфа-железо.

6. Показана принципиальная возможность реализации СВ-синтеза в борсодержащих системах Ti_{губ.}-B₄C_{ш.}; Al_{вт.}-B₂O₃; Al_{вт.}-B₂O₃-N₂; Ti_{губ.}-B₂O₃ при использовании в качестве исходных компонентов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки (считка с реторт), вторичного алюминия и борного ангидрида. Определены пределы горения и зависимости скорости горения данных систем от соотношения шихтовых компонентов.

Практическая ценность работы

Разработана и внедрена в производство в ООО «НТПФ «Эталон» энергосберегающая и экологически чистая технология утилизации ферросплавных пылей, отсеков и прочих некондиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Создана конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³ позволяющего синтезировать материалы в условиях спутного потока и противотока газов. На базе нового реактора разработан энергосберегающий способ получения спёков низкоуглеродистого нитрида феррохрома массой до 120 кг в режиме спутного горения порошков. Синтезированный низкоуглеродистый нитрид феррохрома внедрён в условиях ООО «ЗМЗ» и других предприятий для производства нержавеющей азотсодержащих сталей различного назначения: 12Х25Н16Г7АР (ЭИ835), 07Х21Г7АН5 (ЭП222), 12Х17Г9АН4 (ЭИ878) и др.

В конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» разработана и внедрена технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой, конструкционной и других азотсодержащих марок сталей (К76ХФ, 16Г1АФ-1 и др.). Новая технология основана на использовании при выплавке металла СВС-нитрида феррованадия марки Fervanit, полученного путём переработки отсеков феррованадия в режиме фильтрационного горения. Разработанная технология микролегирования обеспечивает надежное получение в составе азотсодержащего рельсового и конструкционного металла заданных концентраций азота и ванадия в узких пределах.

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, считки с реторт титановой губки. По предложенному методу в НТПФ «Эталон» освоена СВС-технология получения антиоксидантов на основе диборида титана (BoгTiX MM), нитрида бора (Нитроборал

НБ-1) и нитрида кремния (НК-2). Новые антиоксиданты испытаны в составе периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор».

Разработаны новые импортозамещающие лётчные и желобные массы для доменного производства, модифицированные упрочняющими композиционными материалами на основе нитрида кремния марок Nitro-fesil и Refrasin (последние синтезированы в результате СВС-утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния). В условиях ООО «Динур» освоено производство модифицированной лётчной массы марки ВГМЭ-308М с нитридным упрочнением.

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 инструмента.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне. Обоснованность и достоверность результатов и выводов подтверждается полученными экспериментальными данными, применением современного аналитического оборудования для исследования параметров синтеза, микроструктурного анализа, сопоставлением результатов экспериментов с существующими литературными данными, а также результатами лабораторных и промышленных испытаний полученных материалов, которые в полной мере подтверждают обоснованность выводов по данной работе.

Основные результаты диссертационной работы, докладывались и обсуждались более чем на 30 международных и российских конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 42 печатных работы, в том числе: 16 работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 8 работ в изданиях, входящих в базу данных Scopus, получено 8 патентов и подана 1 заявка на изобретение, издана 1 монография. 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».

Оценка содержания работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и заключения, а также приложений на 13 страницах. Список цитированной литературы состоит из 193 наименований. Объем диссертации составляет 258 страниц. Диссертация содержит 56 таблиц и 94 рисунка.

Диссертация написана ясным, доступным языком, информация изложена логично и последовательно. Структура диссертации соответствует принятым стандартам.

Во введении изложена общая характеристика диссертационной работы: актуальность, степень разработанности темы, цель и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, личный вклад автора в выполнении исследований, описание оборудования и методов исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе освещена проблема утилизации мелкодисперсных ферросплавов. Рассмотрена структура ферросплавного производства России 2020 г. Перечислены основные предприятия производители ферросплавов в РФ. Показано, что производство ферросплавов сопровождается образованием довольно большого количества различных отходов в виде

циклонных, аспирационных пылей и различных порошкообразных материалов. Ежегодный объём образования таких материалов исчисляется десятками тысяч тонн. С экологической и экономической точки зрения проблема утилизации данных отходов требует решения.

Рассмотрены способы переработки пылей и отсевов ферросплавов. Показано, что наибольшее практическое применение на отечественных заводах получила технология экструзивного и валкового брикетирования. Также рассмотрены другие методы утилизации пылей, которые используются в промышленности, например, технология жесткой вакуумной экструзии пыли, технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов путем их азотирования вакуумтермическим способом. Показано, что на сегодняшний день в мировой практике используются в основном две технологии утилизации дисперсных ферросплавов. Окускование с целью возврата сырья в производство и получение азотсодержащих ферросплавов путём азотирования порошкообразных материалов в вакуумтермических печах.

Рассмотрены классы СВС систем и технологические возможности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для утилизации мелкодисперсных ферросплавов. Показано, что для утилизации дисперсных некондиционных ферросплавов перспективным представляется применение фильтрационной и безгазовой технологий синтеза. Первая может быть применена для получения азотсодержащих ферросплавов и лигатур, востребованных при производстве сталей, легированных азотом. Безгазовый тип СВС может быть приспособлен для получения комплексных лигатур и композиционных материалов на основе боридов, карбидов и других тугоплавких соединений для огнеупорной промышленности и сталеплавильного производства.

Во второй главе проведен термодинамический анализ СВС-реакций и рассчитаны адиабатические температуры горения. Установлен диапазон температур горения для разных соединений от 1458 до 4139°C. Показана невозможность азотирования высокоуглеродистого феррохрома, что связано с фазовым составом такого материала – наличием в нём высокого содержания карбида хрома. Рассчитаны адиабатические температуры СВ-синтеза композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов при использовании в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, порошкообразного борного ангидрида, некондиционной титановой губки и вторичного алюминия. Показана потенциальная возможность переработки шламов карбида бора, порошкообразного борного ангидрида, некондиционной титановой губки и вторичного алюминия по технологии безгазового горения с получением композиционных борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров.

В третьей главе показаны результаты экспериментальных исследований СВС-процессов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов в режиме фильтрационного и безгазового горения. Для изучения возможности азотирования в режиме горения крупнодисперсных порошков сплава ФХ003 фракций 0,15-0,4 мм и 0,4-1,0 мм разработан и изготовлен подогреватель, смонтированный внутри реактора. Наибольшее содержание азота в продукте (10,0-10,5 % N) получено при азотировании порошка ФХ003 фракции 150-400 мкм с предварительным разогревом исходного материала до температуры 300-350 °С. При температуре нагрева исходного сплава ≥ 500 °С азотирование переходит в жидкофазный режим, такой продукт имеет литую высокоплотную структуру. Содержание азота в этом случае находится в пределах 3,5-4,5 %. Таким образом, 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.

Исследованы закономерности азотирования феррохрома в проточном реакторе. Показано, что при азотировании феррохрома в спутном режиме можно регулировать содержание азота в продукте синтеза от 5,5 до 9,0 %.

При исследовании закономерностей фильтрационного горения в азоте ванадиевых ферросплавов установлена возможность азотирования в условиях естественной фильтрации порошков феррованадия крупностью 0-0,05 и 0,05-0,16 мм. При увеличении фракции (> 0,16 мм) горение сплавов становится невозможным даже при повышении давления в реакторе до 10 МПа. Выявлено, что с практической точки зрения для азотирования целесообразно использовать порошки FeV80 и ФВд50 фракции 0-160 мкм, так как получение более тонких порошков (0-50 мкм) требует значительно больших энергетических и материальных затрат.

Исследованы закономерности горения систем Ti-B₄C и Al-B₂O₃ при получении композиционных борсодержащих антиоксидантов. Установлена зависимость скорости синтеза исследуемых смесей от соотношения исходных компонентов. В результате проведенных экспериментов показана возможность получения в режиме безгазового горения композиционных борсодержащих антиоксидантов с использованием в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, некондиционной титановой гибки, вторичного алюминия и борного ангидрида.

Четвертая глава посвящена разработке промышленной СВС-технологии утилизации дисперсных ферросплавов в условиях ООО «НТПФ «Эталон». Производственный процесс включает три последовательные стадии: подготовку к синтезу исходных компонентов и реакционной шихты; синтез в СВС-реакторах в среде инертного или реагирующего газа; переработку спёков синтезированного продукта. Приведено подробное описание и принцип работы используемого технологического оборудования. Новая технология характеризуется отсутствием потерь утилизируемых материалов и является экологически чистой ввиду отсутствия образования шлаков, шламов и прочих отходов, а также выбросов пыли и вредных газов в атмосферу. На базе новой технологии в условиях НТПФ «Эталон» создана технологическая линия по получению композиционных материалов на основе нитридов и боридов. Технологический процесс осуществляется в СВС-реакторах двух типов: классического объёмом 0,15 м³ и вновь сконструированного проточного объёмом 0,05 м³, позволяющего проводить СВ-синтез в токе инертного и/или реагирующего газов. Созданная технологическая линия, включающая группу из двенадцати классических и восьми проточных СВС-реакторов, имеет мощность 300 т/мес. Освоен выпуск нитрида феррохрома путём азотирования в режиме спутного горения крупнодисперсного порошка феррохрома (-0,4 мм) без использования внешних источников энергии. За период 2011-2021 гг. при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов была произведена продукция в виде композиционных легирующих и огнеупорных материалов на сумму 1,68 млрд. руб. за счет реализации которой получен экономический эффект более 100 млн. руб.

Пятая глава посвящена разработке технологии микролегирования азотсодержащих сталей при использовании нитрида феррованадия, синтезированного из мелкодисперсных сплавов. Описаны особенности производства и марочный сортамент сталей, микролегированных азотом. Показано, что азотное микролегирование стали является одним из эффективных путей для улучшения её физических и механических характеристик, а также возможности придания ей специальных свойств и структуры. Большую долю в структуре производства азотсодержащих сталей занимает рельсовый металл, используемый для производства рельс специального назначения. В сравнении с рельсами общего назначения они имеют более высокие эксплуатационные свойства и используются в районах с низкими

климатическими температурами и в условиях повышенных нагрузок. Представлены результаты исследований по созданию технологии микролегирования азотом и ванадием рельсового и конструкционного металла в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» с применением композиционного нитрида феррованадия, синтезированного из мелкодисперсных FeV-сплавов. Установлено, что наиболее оптимальным вариантом микролегирования является комбинированный вариант, сочетающий использование композиционного нитрида феррованадия в сочетании с продувкой расплава азотом через донные пробки сталковша в процессе ковшевой обработки металла. Данный технологический процесс прошел успешные испытания и внедрен на производстве в конвертерном цехе «ЕВРАЗ-НТМК».

Шестая глава посвящена разработке и совершенствованию оксидоуглеродистых огнеупоров, модифицированных азот и борсодержащими антиоксидантными. Автором подробно описано состояние и тенденции развития огнеупорных материалов для металлургического производства. Рассмотрен опыт применения бескислородных материалов в производстве оксидоуглеродистых огнеупоров. Показано, что на сегодняшний день алюминий является наиболее распространённой антиокислительной добавкой в углеродсодержащих огнеупорах. Для усиления защитного эффекта в сочетании с алюминием иногда используют технический кремний, карбид кремния или карбид бора. Автором произведен оценочный расчёт антиокислительных свойств потенциальных веществ-антиоксидантов. Проведенные расчеты показали, что среди выбранных веществ наилучшими свойствами обладают элементарный бор и его соединения. Проведены лабораторные испытания композиционных бор и азотсодержащих материалов в составе периклаз-углеродистых огнеупоров. В результате проведённых исследований установлено, что композиционные антиоксиданты обладают более низкой температурой начала окисления: BortiX® MM – 410 °С, Нитро-борал (НБ-1) – 495 °С, нитрид кремния (НК-2) – 600 °С, что свидетельствует о лучших антиокислительных свойствах композиционных материалов. Проведенные испытания подтвердили данное предположение. Лучшие результаты показал антиоксидант на основе диборида титана марки BortiX MM. Промышленные испытания модифицированных лёточных и желобных масс, проведенные в доменном цехе ПАО «ММК», показали, что они обеспечивают существенное снижение удельного расхода огнеупоров на 30-50 % по сравнению с традиционными «безнитридными» массами. При этом, несмотря на удорожание огнеупоров, достигается положительный экономический эффект.

Замечания по диссертационной работе

По содержанию диссертационной работы имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе в качестве исходных материалов использованы отсеvy ферросплавов, пыли и шламы (таблица 2.1) часто отличающиеся нестабильностью химического состава даже в пределах одной партии. Не ясно, насколько стабилен химический состав исходных материалов разных партий, особенно учитывая мелкодисперсность материала и быструю окисляемость отдельных компонентов на воздухе, в зависимости от условий транспортировки и срока хранения?
2. Чем обосновано использование разных единиц измерения температуры (К, °С) в рамках одной главы?
3. В гл. 3 «Экспериментальные исследования СВС-процессов...» указаны температуры горения 2091, 2013 и др. °С, при этом на с. 75 сказано, что температуры горения измеряли с помощью микротермопар ВР-5/ВР-20. Не ясно, как с помощью указанных термопар удалось произвести замеры температур в области более 2000 °С с точностью до 1 °С? Необходимо оценить погрешность измерений.

4. На рисунке 3.7 приводится сравнение характеристик двух материалов, одновременно отличающихся химическим и фракционным составом. Не ясно какой фактор оказывает доминирующее влияние?
5. На стр. 82 диссертации приводятся противоречивые данные по фракции порошка – 0,15-0,40 мкм, а в подрисуночной подписи рисунка 3.9 – 150-400 мкм.
6. Рисунок 3.18: чем обоснован точка перегиба кривой содержания азота в зависимости от давления при достижении 2 МПа?
7. В работе установлено существенное улучшение шлакоустойчивости и физико-механических характеристик огнеупорных изделий. Какие именно значения достигнуты в сравнении с огнеупорными изделиями, произведенных с использованием известных антиоксидантов?
8. Возможно привести сравнение технико-экономических показателей применения предлагаемых в работе легирующих материалов, полученных СВС методом, с ферросплавами (литыми) и сплавом Нитрован? Почему Нитрован получил в некоторых странах широкое распространение?

Отмеченные замечания носят частный характер и не снижают научную и практическую ценность рассматриваемой диссертационной работы.

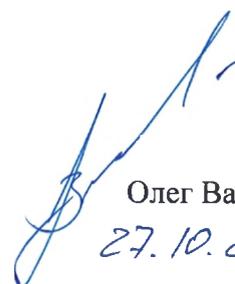
Заключение

Диссертационная работа Манашева Ильдара Рауэфовича представляет собой законченную, квалифицированную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой на основании выполненных автором исследований, решена актуальная научная задача – создание новой энергосберегающей и экологически чистой технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, диссертационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертационным работам, она соответствует 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. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией стали и ферросплавов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, член-корр. РАН, доктор технических наук (05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов).


Заякин
Олег Вадимович
27.10.2023.

620119 Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

Тел. +7 (343)232-91-39, Email: zferro@mail.ru

Подпись гл.н.с. ИМЕТ УрО РАН, член-корр. РАН, д.т.н.

Заякина О.В. подтверждаю:

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Котенков
Павел Валерьевич