

УТВЕРЖДАЮ:
Технический директор
ООО НПП Технология

Р. Г. Усманов



10 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Общество с ограниченной ответственностью новые перспективные продукты Технология (ООО НПП Технология) на диссертацию Мухамбетгалиева Ербола Кенжегалиулы «Теоретические и технологические основы получения алюмосиликомарганца из высококремнистой марганцевой руды и высокозольных углей», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы диссертации

Постоянно повышающийся спрос на качественные марки стали способствует увеличению производства ферросплавов, в частности, комплексных сплавов на основе марганца, кремния и алюминия, являющихся тремя основными раскислителями стали. В условиях возрастающего дефицита качественного марганцеворудного сырья и коксующихся углей перед ферросплавными предприятиями остро стоят вопросы поиска эффективных технологий переработки некондиционных марганцевых руд и использования высокозольных каменных углей. В этой связи особую актуальность приобретает разработка технологии получения комплексного раскислителя алюмосиликомарганца из некондиционных марганцевых руд и неиспользуемых в энергетике высокозольных углей.

Одним из существенных недостатков, сдерживающих широкое применение указанного сплава для раскисления стали, является их склонность к самопроизвольному рассыпанию и потере механической прочности при хранении. Вследствие этого в значительной мере усложняются условия хранения и транспортировки сплава. Актуальной является и задача теоретического и экспериментального обоснования оптимального состава алюмосиликомарганца, обеспечивающего устойчивость его при хранении и высокие потребительские свойства.

В связи с этим производство алюмосиликомарганца из высокозольных углей и высококремнезёмистых марганцевых руд в настоящее время является весьма актуальной научно-технической задачей.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников из 179 наименований, изложена на 184 страницах машинописного текста. Графики и иллюстрации представлены на 46 рисунках,

экспериментальные и расчётные данные сведены в 63 таблицах. Информация, приведённая в автореферате, соответствует основному содержанию диссертации и даёт полное представление о её научных положениях, результатах и основных выводах.

Оценка глав диссертации

Во введении автором проведена оценка состояния решаемой проблемы по теме диссертации, аргументирована актуальность и своевременность исследований в данном направлении. Сформулированы основные цели и задачи исследований, приведена научная и практическая новизна работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ ранее использованных шихтовых материалов при выплавке комплексного сплава АМС. Приведены отличия в физико-химических свойствах ранее использовавшихся экибастузских углей с борлинскими. Выявлены запасы по отвальным углям. Проанализированные данные послужили основанием для определения направленности исследований и постановки задач для осуществления цели диссертации.

Во второй главе с использованием теоретических методов рассчитаны и уточнены стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия, выведены температурные зависимости теплоёмкости для твёрдого и жидкого состояний, а также вычислены энтальпия и энтропия плавления соединений, входящих в систему Fe-Si-Al-Mn. Указанные термодинамические константы имеют существенное значение для оценки изменения энергии Гиббса реакций восстановления металлов. Некоторые косвенные методы их определения не являются достаточно надёжными, поэтому диссертант на основе теоретических (полуэмпирических) методов расчёта уточнил другие термодинамические константы неорганических соединений, необходимые для проведения тетраэдрации системы Fe-Si-Al-Mn.

В третьей главе методом термодинамически-диаграммного анализа (ТДА) описаны теоретические исследования по установлению фазового строения системы Fe-Si-Al-Mn в субсолидусной области, являющейся модельной для алюмосиликомарганца различных марок. Изученные фазовые равновесия четверной металлической системы Fe-Si-Al-Mn, моделирующей составы алюмосиликомарганца различных марок, показали, что она состоит из 22 элементарных тетраэдров. Разбивка общей системы осуществлена с учетом конгруэнтно плавящихся соединений и объединением метастабильных коннод инконгруэнтных компонентов в стабильные тетраэдры.

Применение результатов термодинамически-диаграммного анализа (ТДА) к составам алюмосиликомарганца различных марок сводится к нахождению элементарных тетраэдров, внутри которых ограничиваются их составы, а нормативное распределение первичных фаз между вторичными соединениями для них равны 100% рассматриваемого тетраэдра. Ориентируясь на нормативное распределение первичных фаз между соединениями (вторичными фазами), находящимися на вершинах данного тетраэдра, можно дать металлургическую оценку расплавов. В результате выяснилось, что богатый по содержанию алюминия алюмосиликомарганец, полученный из высокозольного угля и высококремнеземистых железомарганцевых руд, расположен в области соединений $FeAl_3$ -Al-Si-Mn₁₁Si₁₉, а составы бедного по содержанию алюминия алюмосиликомарганца смещаются вглубь четверной системы от вершины Si за

генеральную плоскость $\text{FeSi}_2\text{-MnSi}_2\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ области соединений $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$.

Установлено, что составы алюмосиликомарганца, получаемые из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, сдвинуты в области тетраэдров с относительно большими объёмами, что свидетельствует об их повышенной устойчивости.

В четвертой главе оценивается пригодность высокозольных углей и высококремнистой марганцевой руды для производства алюмосиликомарганца. Для минералого-петрографических исследований использовались представительные пробы каждого из исследуемых компонентов шихты. Петрографический состав углей разрезов Борлы и Сарыадыр показал повышенное содержание отошающих микрокомпонентов в угле (21-24% фюзинита, 22-35% семифюзинита), что наряду с низким содержанием плавких компонентов (5-10% лейптинита, 15-36% витринита) способствует торможению спекания данных видов угольного сырья при повышенных температурах.

Для изучения процессов, протекающих при карботермическом производстве алюмосиликомарганца, проведены дериватографические исследования шихтовых материалов. На основании определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления построены зависимости в координатах $\ln\Delta t - 1/T$ для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\ln\Delta t - 1/T$ рассчитаны величины кажущейся энергии активации ($E_{\text{акт}}$) процессов для соответствующих пиков на дериватограммах. Анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов, сопровождающихся пиками на кривых ДТА марганцевой руды и смеси, привели диссертанта к заключению, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии высокозольного угля, протекают с меньшими энергетическими затратами.

Для определения достоверности и значимости результатов, полученных в неизотермических условиях, проведена серия опытов по изучению кинетики процессов, протекающих в шихтовых материалах при изотермических условиях. Обработав результаты термической деструкции борлинского угля в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(\tau)$, автор рассчитал константу скорости для каждой изотермы. По рассчитанным значениям константы скорости построен график в координатах константа скорости – обратная температура, который свидетельствует о том, что термическая деструкция не представляет собой единый химический процесс, а состоит, по крайней мере, из двух стадий с различными значениями энергии активации. Криволинейные участки температурной зависимости изменения константы скорости от обратной температуры свидетельствуют о том, что как при низких, так и при высоких температурах разложение углей не является реакцией первого порядка.

Результаты исследований по изучению электросопротивления шихт для получения алюмосиликомарганца в сравнении с традиционными шихтовыми смесями, используемыми при выплавке силикомарганца и ферросиликоалюминия, показали, что величина электросопротивления шихты при неизотермическом нагреве до высоких температур в значительной мере зависит от химического и минералогического состава шихт, а также от процессов фазовых превращений в пробе. Определяющим в поведении шихтовых материалов при электроплавке являются свойства высокозольного угля. Отмечено повышенное сопротивление

шихты при использовании высокозольных углей и углистых пород в отличие от традиционных шихт для выплавки силикомарганца, что является положительным фактором при выплавке комплексного ферросплава бесшлаковым процессом.

В пятой главе изложены результаты крупнолабораторных испытаний по выплавке алюмосиликомарганца с использованием различных высокозольных углей в руднотермической электропечи с трансформатором мощностью 0,2 МВ·А, изучен фазовый состав опытного сплава, который испытан при раскислении рядовой стали.

В результате проведенных опытных плавов получен комплексный сплав химического состава в (% по массе): Si 32-53; Al 15,5-25; Mn 12-32; Fe 8-20; P 0,02-0,05; C 0,2-0,5. Полученный алюмосиликомарганец не подвержен явлению саморассыпания вследствие низкого содержания фосфора.

Выявлена зависимость содержания основных элементов в сплаве от соотношения суммы восстанавливаемых элементов к твердому углероду в исходной шихте $(Mn+Fe+SiO_2+Al_2O_3) / C_{тв}$. При выплавке алюмосиликомарганца наиболее благоприятным является диапазон 1,6 – 2,8. Данные зависимости соблюдаются для шихтовых материалов при содержании в них 18 – 25% Mn, 35 – 45% SiO₂ в марганцевой руде, зольности угля 40 – 50% и содержания Al₂O₃ в золе 20 – 35%.

Полученный алюмосиликомарганец опробован для раскисления стали марки Зсп. Опытная сталь, раскисленная алюмосиликомарганцем, отличается меньшим количеством неметаллических включений (НВ) по сравнению с традиционным способом раскисления. Общая загрязненность неметаллическими включениями опытного образца раскисленного алюмосиликомарганцем составила 2,0 балла, а образца, раскисленного традиционным способом опытных плавов 2,5 балла.

Результаты проведенных крупнолабораторных плавов показали принципиальную возможность выплавки алюмосиликомарганца регулируемого химического состава с широким интервалом содержания алюминия (15-28%) и относительно низким содержанием фосфора (0,04 – 0,08%). Анализ результатов позволил рекомендовать новую технологию получения алюмосиликомарганца с использованием различных высокозольных углей для промышленных испытаний.

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства

К основным научным результатам диссертационной работы следует отнести следующие достижения:

Научная новизна:

1. Расчетным методом уточнены термодинамические параметры (стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия, энтальпия плавления, энтропия плавления) соединений составляющих металлическую систему Fe-Si-Al-Mn, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости в интервале температур от обычной до температуры плавления.

2. С помощью этих параметров впервые изучено фазовое строение четырехкомпонентной системы Fe-Si-Al-Mn и создана математическая модель фазовой структуры для всех элементарных политопов системы:

– установлено, что алюмосиликомарганец, с повышенным содержанием алюминия, полученный из высокозольного угля и высококремнистых марганцевых

руд, расположен в области соединений $\text{FeAl}_3\text{-Al-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, а составы сплава с низким содержанием смещаются в область соединений $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$;

– установлено, что составы алюмосиликомарганца, получаемые из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, сдвинуты в области тетраэдров с относительно большими объёмами, что свидетельствует об их повышенной устойчивости.

3. Впервые методом неізотермической кинетики получены экспериментальные данные и установлены численные значения энергии активации процессов, протекающих при нагреве высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и смеси её с высокочольным углем разреза Борлы РК. Диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии восстановителя в виде высокочольного угля, протекают с меньшими энергетическими затратами. Кажущаяся энергия активации процесса уже при 560-590°C достигает $E_{\text{акт}} = 10,44$ кДж/моль для смеси марганцевой руды и угля, для марганцевой руды без добавок угля значение $E_{\text{акт}} = 27,93$ кДж/моль.

4. Изучение кинетики процессов в изотермических и неізотермических условиях позволило установить различия в их протекании. Установлено, что для марганцевой руды степени превращений совпадают в обоих случаях в пределах 5-15% во всем исследованном интервале температур. В случае с борлинским углем и смеси на его основе совпадение наблюдается только в интервале температур 600-800°C. Ниже этих температур степень превращения в изотермических условиях выше, при высоких температурах наблюдается обратная картина.

5. Изучены температурная зависимость удельного электросопротивления (УЭС), а также усадка и температура начала размягчения шихт для выплавки алюмосиликомарганца с использованием в составе шихты нового вида восстановителя – высокочольного угля. При этом значения УЭС шихты с применением высокочольного угля при температуре 900°C составило 1 Ом·м, а температура начала размягчения – 1000-1150°C.

Практическая значимость

Разработаны теоретические и технологические основы пблучения алюмосиликомарганца из высококремнистых марганцевых руд и высокочольных углей бесплаковым способом с высокими технологическими показателями. Техническая новизна разработанной технологии подтверждена получением двух инновационных патентов на изобретения Республики Казахстан: патент РК №25108 и патент РК №26607.

Результаты работы внедрены в процесс обучения студентов магистратуры по направлению «Металлургия».

Достоверность полученных результатов

Достоверность термодинамических и теоретических расчетов обеспечена использованием надежных справочных данных и современного программного обеспечения, а сделанные на основе этих расчетов выводы и рекомендации позволили получить согласованные экспериментальные результаты. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современного оборудования при проведении высокотемпературных экспериментов; применением широко распространенных, разнообразных и апробированных методов исследования; высоким качеством и точностью исследовательского оборудования,

применяемого при анализе экспериментальных результатов; сопоставлением полученных результатов с данными других исследований.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационного исследования показали принципиальную возможность получения из высококремнистой марганцевой руды и высокозольного угольного сырья алюмосиликомарганца регулируемого химического состава. Испытания полученного по новой технологии комплексного сплава показали его удовлетворительные потребительские свойства. Применение дешевого сырья Казахстана для получения алюмосиликомарганца и устойчивость технологического процесса обеспечат рентабельность его производства в промышленных условиях. Современное сталеплавильное производство Казахстана нуждается в производстве относительно дешевых комплексных сплавов для получения металлопродукции с высокими эксплуатационными свойствами.

Замечания по диссертационной работе

По содержанию представленной работы имеются следующие замечания:

1. На основании определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления построены зависимости в координатах $\ln\Delta T - 1/T$ для каждого термического эффекта при проведении дериватографических исследований шихтовых материалов рассчитаны величины кажущейся энергии активации ($E_{\text{акт}}$) процессов для соответствующих пиков на дериватограммах, которые привели диссертанта к заключению, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии высокозольного угля, протекают с меньшими энергетическими затратами. Однако насколько уменьшаются энергетические затраты не уточняется.

2. Диссертант отмечает, что определены фазовые составляющие сплава алюмосиликомарганца, получаемого из углей Карагандинского угольного бассейна, но не называет их.

3. При апробации технологии плавки комплексного ферросплава использовались экибастузские, борлинские и сарыадырские высокозольные угли, но при этом основная часть диссертации построена на сравнении экибастузских и борлинских высокозольных углей. Результаты исследований с использованием сарыадырских высокозольных углей носят фрагментарный характер.

Заключение

Анализ материалов, представленных в диссертационной работе Е.К. Мухамбетгалиева, позволяет сделать следующие выводы:

Диссертация является законченной научно-квалифицированной работой, в которой на основании выполненных автором исследований представлены научно обоснованные технические решения по вовлечению низкосортных высококремнистых марганцевых руд и высокозольных углей для производства эффективного раскислителя стали – алюмосиликомарганца.

Материалы диссертации соответствуют заявленному паспорту специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов. Диссертационная работа соответствует критериям ВАК РФ, определённым п.п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней» №842 от 24.09.2013 г. к

работам на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Диссертационная работа и отзыв на неё заслушаны и обсуждены на семинаре отдела модернизации и развития производства ООО НПП Технология (протокол № 6 от 03.10.2017).

Начальник отдела модернизации и развития производства



К.И. Яровой
(подпись)

Эксперт отдела модернизации и развития производства, доктор технических наук, профессор



И.В. Рябчиков
(подпись)

«03» 10 2017 г.

Адрес организации:

454901, Россия, г. Челябинск, пос. Водрем 40, стр.25

Общество с ограниченной ответственностью Новые перспективные продукты

Технология, ООО НПП Технология

Тел.: +7 (351) 210-37-37,

Е-mail: npp@npp.ru,

Сайт: <http://www.npp.ru>