



Открытое акционерное общество «КОМПОЗИТ»

Пионерская ул., д. 4, г. Королёв, Московская область,
Россия, 141070

Телеграф БЕРЕЗА

тел. (495) 513-2028, 513-2329
канцелярия 513-2256, факс (495) 516-0617

E-mail: info @ [kompozit-mv.ru](mailto:info@kompozit-mv.ru)

ОКПО 56897835, ОГРН 1025002043813, ИНН / КПП 5018078448 / 501801001

исх. № _____
на № _____ от _____

Отзыв

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертационная работа Краснянской И. А. представляет собой научное исследование, посвященное изучению дефосфорации и десульфурации оксидных расплавов в условиях высокого парциального давления кислорода применительно к технологии получения сплавов железа. Сегодня, когда наблюдается тенденция к снижению запасов сырья для черной металлургии, и в переработку вовлекаются низкокачественные продукты, выбранная тематика исследований, несомненно, представляет практический и научный интерес и является актуальной задачей для современной металлургии.

Диссертационная работа посвящена исследованию поведения фосфора и серы в оксидных расплавах для разработки технологии получения чистых по фосфору и сере чугунов, в том числе из низкосортных железных руд и техногенных отходов. Для достижения поставленной цели достаточно четко и последовательно сформулированы решаемые задачи, характеризующиеся правильным выбором методических подходов для их решения.

Выполненный комплекс работ, включающий большой объем экспериментальных исследований, позволил предложить новый механизм дефосфорации кислых оксидных растворов при парциальном давлении кислорода 10^{-8} - 10^{-1} атм и установить ряд других важных закономерностей, что является неоспоримой научной новизной представленной работы. В исследованиях задействовано большое количество аналитического оборудования, что является несомненным преимуществом представленной к защите диссертационной работы.

В качестве практической значимости работы можно выделить обоснованное результатами проведенной работы разделение барботажного процесса получения сплавов железа из рудных материалов на плавильный и восстановительный периоды, что позволяет обеспечить наиболее полное

удаление фосфора и серы, определить оптимальные технологические параметры этого процесса.

По автореферату имеются следующие замечания:

- 1) Есть небольшие неточности в оформлении: на графиках и в таблицах не везде совпадают размерности и обозначения.
- 2) Не указана чистота газов применяемых для продувки, которая может оказывать влияние на получаемый результат.
- 3) Автор указывает, что процесс дефосфорации описывается уравнением нулевого порядка, что противоречит установленному в работе фактом, что этот процесс лимитируется диффузионным массопереносом в жидкой фазе.

Однако высказанные замечания не снижают научную и практическую значимость данной работы.

Автореферат написан ясным языком. В целом диссертационная работа Краснянской Ирины Алексеевны представляет законченное научное исследование. Результаты работы изложены в логической последовательности и в достаточном объеме опубликованы, прошли серьезную апробацию, в том числе на международных симпозиумах, совещаниях и конгрессах. Выводы обоснованы и соответствуют поставленным задачам и содержанию исследований.

Диссертационная работа выполнена на современном уровне и характеризует Краснянскую Ирину Алексеевну как квалифицированного специалиста, способного самостоятельно формулировать проблемы, ставить задачи и успешно проводить исследования. Новизна, актуальность и значимость выпаленной работы очевидны, она отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатской диссертации как квалификационной работе, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

ОАО «Композит», к.т.н. – заместитель
директора ИНМТ



Логачева А.И.

Подпись Логачевой А.И. заверяю.
Директор Института новых
металлургических технологий,
ОАО «Композит»



Бутрим В.Н.

141070, Россия, Московская область, г. Королёв, Пионерская, 4
Тел.: раб.: 8(495)513-23-89;
E-mail: info@kompozit-mv.ru

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 — Metallurgy черных, цветных и редких металлов

Диссертационная работа Краснянской И. А. посвящена важной теме удаления вредных примесей – серы и фосфора – из оксидных расплавов. Актуальность работы заключается в том, что при современной технологии агло-доменного производства до 95 % фосфора из шихтовых материалов переходит в чугун. При этом удаление фосфора при производстве стали также ограничено, особенно при выплавке высоколегированных сталей. Таким образом, изучение возможности удаления фосфора и серы из оксидных расплавов до образования металлической фазы является насущной проблемой, требующей дальнейших исследований.

Научная новизна работы заключается в предложенном механизме дефосфорации кислых оксидных растворов при парциальном давлении кислорода 10^{-8} - 10^{-1} атм. Кроме того показано, что скорость процесса дефосфорации не зависит от концентрации фосфора в расплаве, а лимитируется диффузионным массопереносом в жидкой фазе.

Практическая ценность работы заключается в полученных оптимальных технологических параметрах процесса выплавки особо чистых по содержанию фосфора (не более 0,0065) и сере (не более 0,0027) чугунов при производстве металла из первородного и техногенного сырья.

По содержанию работы имеются отдельные вопросы и замечания.

Чем обусловлена большая величина ошибки энергии активации? Влияет ли такая невысокая точность определения этой величины на вывод о лимитирующей стадии процесса?

По микрофотографии на рис. 3 автореферата делается спорный вывод об отсутствии связывания фосфора с оксидом кальция. Следовало провести дополнительное исследование при большем увеличении микроскопа, т.к. при увеличении $\times 400$ искомые фазы могут быть не различимы.

Тем не менее, сделанные замечания не снижают научной и практической значимости работы, которая является законченным научным трудом. Диссертационная работа соответствует специальности 05.16.02 – «Metallurgy черных, цветных и редких металлов» и п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Автор работы Краснянская Ирина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по указанной специальности.

Первый заместитель Генерального директора
АО АХК «ВНИИМЕТМАШ» проф

Сивак Борис Александрович

109428, г. Москва, Рязанский пр-т, 8а

Тел: +7 495 730-45-04

e-mail: sivak@vniimetmash.ru



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 — «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

К современным чугунам и сталям предъявляют высокие требования по содержанию вредных примесей, в частности, фосфора и серы. Решить эту проблему на стадии подготовки шихты не всегда представляется возможным. Этому способствует истощение сырьевой базы черной металлургии и, как следствие, использование материалов с повышенным содержанием фосфора и серы. В существующих внедоменных методах производства чугуна, основанных на технологиях барботажного типа, процессы дефосфорации и десульфурации протекают в жидкой шлаковой ванне. При этом фосфор может частично переходить в шлак и газ, сера — в газовую фазу. На поведение фосфора и серы в оксидных расплавах оказывают влияние многие факторы: температура процесса, основность шлака, содержание в нем железа, интенсивность продувки, состав продувочной смеси и т.д. Таким образом, диссертационная работа И.А. Краснянской, посвященная поиску путей получения чистого по нежелательным примесям (фосфору и сере) чугуна в печах барботажного типа, является актуальной.

В ходе теоретических и экспериментальных исследований автору удалось получить данные, имеющие научную новизну. Во-первых, предложен механизм дефосфорации кислых оксидных растворов при парциальном давлении кислорода 10^{-8} - 10^{-1} атм. Во-вторых, в работе показано, что скорости процессов дефосфорации и десульфурации описываются кинетическими уравнениями нулевого порядка. В-третьих, определена лимитирующая стадия процесса дефосфорации оксидных расплавов — диффузионный массоперенос в жидкой фазе. При этом рассчитанная величина кажущейся энергии активации составила 140 ± 56 кДж/моль.

Диссертационная работа И.А. Краснянской имеет практическую значимость. Автор показал, что разделение барботажного процесса получения металла из рудных материалов на плавильный и восстановительный периоды обеспечивает наиболее полное удаление фосфора и серы. Кроме того, в работе определены оптимальные технологические параметры процесса получения особо чистых по

нежелательным примесям чугунов.

В качестве замечания можно отметить, что в автореферате не указана модель раствора, использованная в термодинамических расчетах в программе HSC Chemistry (по умолчанию это – идеальный раствор).

Тем не менее, указанное замечание не снижает научную и практическую значимость проведенного исследования. Диссертационная работа И.А. Краснянской «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне, соответствует требованиям, указанным в Положении «О порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842) и специальности 05.16.02 – Metallurgy черных, цветных и редких металлов, а ее автор, Краснянская Ирина Алексеевна, заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 — «Metallurgy черных, цветных и редких металлов».

Кандидат технических наук,
научный сотрудник
ФГУП «ВИАМ»



Мовенко Дмитрий Александрович

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Государственный научный центр Российской Федерации

Адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио, 17. Телефон: (499) 263-89-14. E-mail: admin@viam.ru

Подпись к.т.н. Мовенко Дмитрия Александровича удостоверяю.

Ученый секретарь

Шишимиров Матвей Владимирович



109428, г. Москва, Рязанский пр-т, д. 8А, стр. 1.
Бизнес-центр «Рязанский», оф. 602

Тел.: (495) 937-01-26 - многоканальный
Факс: (495) 937-01-24
E-mail: info@metmashengineering.ru
www.metmashengineering.ru

Business-center «Ryazanskiy», of. 602, Ryazanskiy prospect, 8A, bld. 1,
Moscow, Russia, 109428

Tel.: +7 495 937-01-26
Fax: +7 495 937-01-24
E-mail: info@metmashengineering.ru
www.metmashengineering.com

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны

«Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа»,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 — Metallurgy черных, цветных и редких металлов

Проблема переработки текущих и накопленных отходов является крайне актуальной для всех металлургических предприятий. Необходимость их ликвидации и возможность извлечения из них ценных компонентов обуславливает поиск новых путей вовлечения этих материалов в производство. Кроме того, в условиях истощения богатого железорудного сырья предприятия вынуждены переходить на работу на более бедных материалах, что не всегда экономически оправдано. В работе И.А. Краснянской «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» предложен один из путей решения указанных вопросов, что делает исследование безусловно актуальным.

Научную новизну представленного исследования составляют установленный по результатам экспериментов нулевой порядок кинетического уравнения дефосфорации оксидных расплавов, определенная величина кажущейся энергии активации процесса (140 ± 56 кДж/моль). Также установлено, что процесс дефосфорации оксидных расплавов лимитируется диффузионным переносом в жидкой фазе.

Практическая значимость состоит в том, что обосновано разделение барботажного процесса получения металла из рудных материалов на плавильный и восстановительный периоды для обеспечения наиболее полного удаления фосфора и серы; определены оптимальные технологические параметры процесса жидкофазного восстановления для получения особо чистого по фосфору и сере чугуна, а также ряд других положений.

К замечаниям по работе следует отнести следующее. Представленная работа посвящена исследованию поведения как фосфора, так и серы в оксидных расплавах. Однако основная часть работы касается фосфора, и относительно небольшая ее часть – серы.

Несмотря на замечание, диссертационная работа И.А. Краснянской «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» соответствует требованиям Положения «О порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842) и специальности 05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals, а ее автор - Краснянская Ирина Алексеевна - заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по указанной специальности.

Технический директор
канд. техн. наук



В.И. Городецкий



"ПРОМЕТЕЙ"

Государственный научный центр



Исх. № 03-08/114

«26» 01. 2016 г.

Национальный исследовательский
технологический университет
«МИСиС»

Ученому секретарю
диссертационного совета
№Д212.132.02
А.В. Колтыгину

.....

e-mail: misistlp@mail.ru
119049, г.Москва,
Ленинский пр., д.4
Ученый совет

Направляю Вам отзыв на автореферат диссертации «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» Краснянской Ирины Алексеевны.

Приложение: Отзыв на автореферат диссертации, на 3 л., 2.экз.

Ученый секретарь

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

Фармаковский Б.В.





ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы

КРАСНЯНСКОЙ ИРИНЫ АЛЕКСЕЕВНЫ

на тему: «ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ УДАЛЕНИЯ
ФОСФОРА И СЕРЫ ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ
ТЕХНОЛОГИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАФИНИРОВАНИЯ СПЛАВОВ
ЖЕЛЕЗА В ПЕЧАХ БАРБОТАЖНОГО ТИПА»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности

05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертационная работа Краснянской И.А. посвящена исследованию поведения фосфора и серы в оксидных расплавах, механизму их распределения между шлаковой и металлической фазой, исследованию факторов, влияющих на эффективность удаления, и разработке технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа.

В настоящее время в промышленности к шихтовым материалам для производства чугуна и стали предъявляются высокие требования по содержанию фосфора и серы. В то же время эти требования всё сложнее удовлетворять в связи с истощением ресурсной базы черной металлургии, накоплением техногенных материалов, содержащих высокие концентрации фосфора и серы. В отличие от внедоменной десульфурации чугунов методами ковшевой металлургии, где технология достаточно хорошо отработана, процессы дефосфорации не отвечают в полной мере основным требованиям к процессу, - низкой стоимости проведения и простоте внедрения в существующую технологическую схему.

Учитывая всё вышеописанное, разработка процесса получения

металла из рудных материалов в два этапа (плавление и восстановление), позволяющего избежать взаимного влияния процессов друг на друга и добиться более полного рафинирования расплава является актуальной задачей, а практическая значимость обоснования разделения барботажного процесса получения металла из рудных материалов на два периода и определение оптимальных технологических параметров этих процессов не вызывает сомнений.

Диссертантом проделана большая работа, начиная от постановки задач и изучения механизма удаления фосфора и серы до разработки балансовой математической модели двухзонной печи барботажного типа и выдачи практических рекомендаций по осуществлению технологического режима двухстадийного процесса получения металла из рудных материалов.

При непосредственном участии диссертанта были получены исходные данные, проведены лабораторные эксперименты, был проведен анализ и интерпретация экспериментальных данных, также была разработана математическая модель двухзонной печи барботажного типа.

Важными результатами работы являются подтверждение целесообразности получения металла из рудных материалов в два этапа, а также предложение по перспективному внедрению технологий внедоменного получения металла в условиях ОАО «Амурметалл».

Текст автореферата диссертации составлен грамотно, материалы достаточно полно отражают основные результаты работы.

Результаты работы широко обсуждались на российских конференциях и конференциях с международным участием и опубликованы в сборниках и журналах.

К содержанию автореферата диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

1. На рис. 10 представлена зависимость степени удаления фосфора из расплава в газовую фазу от содержания общего железа в шихте. Из текста автореферата не ясно, каким образом получена логарифмическая зависимость степени удаления фосфора из расплава от содержания общего железа, построенная по четырем значениям, два из которых, вероятно ошибочно, обозначены индексом «2».

2. В выводах и результатах работы (п.1 и 3) автором, по-видимому, допущена неточность, т.к. значением основности оксидного расплава, ниже которого происходит эффективная дефосфорация, указывается 0,9, а

экспериментальные данные получены автором для поведения фосфора в железистых оксидных расплавах с основностью 0,3 и 0,5. При этом в тексте автореферата (стр.14) диссертантом указывается значение основности 0,5, как оптимальное для дефосфорации расплава, а при увеличении основности более 0,7 отмечается снижение эффективности данного процесса.

Указанные замечания не снижают теоретическую, научную и практическую значимость работы, которая заслуживает справедливо высокой оценки и полностью удовлетворяет требованиям ВАК предъявляемых к кандидатским диссертациям, а ее автор Краснянская Ирина Алексеевна, достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Начальник сектора 313
ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»,
кандидат технических наук

Милейковский
Андрей Борисович

Ученый секретарь
ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»,
кандидат технических наук



Удостоверяю
Фармаковский Борис
Владимирович



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны
«Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из
оксидных расплавов для разработки технологии
предварительного рафинирования сплавов железа в печах
барботажного типа»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 05.16.02 — Metallургия
черных, цветных и редких металлов.

В современных экономических условиях, а также учитывая истощение запасов качественных сырьевых материалов для производства чугуна и стали, вопросы получения металла с низким содержанием нежелательных примесей с минимальными затратами являются весьма актуальными. На сегодняшний день состояние ресурсной базы вынуждает предприятия вовлекать в производство все большее количество низкокачественного сырья, в связи с чем встает вопрос поиска путей работы с такими материалами и получения из них кондиционного продукта. Одним из вариантов решения проблемы является технологическая схема, предложенная в работе И.А. Краснянской — расплавление оксидных железосодержащих материалов с последующим восстановлением.

Автор полно и логично представляет исследование поведения фосфора и серы на этапе расплавления материалов в отсутствие восстановителей. Разработанная физико-химическая модель поведения фосфора хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными, что наряду с установленными лимитирующей стадией процесса дефосфорации (диффузия в жидкой фазе) и величиной энергии активации (140 ± 56 кДж/моль) является основным научным результатом работы.

Возможность получения чистого по фосфору и сере чугуна (соответственно 0,0065 и 0,0027 % масс.), экспериментально подтвержденная в лабораторных условиях, составляет безусловную практическую значимость

работы.

По автореферату диссертационной работы имеются следующие замечания:

- 1) Достаточно большой объем расчетов и экспериментов посвящен поведению фосфора в системе, не содержащей оксиды железа. Вместе с тем, практическая значимость всего исследования заключается именно в возможности работы с железосодержащими материалами и получением из них металла.
- 2) По предложенной автором схеме предполагается, что восстановитель при расплавлении материалов отсутствует. Именно этот факт отличает предлагаемый процесс от уже существующих способов внедоменного получения чугуна. Однако в подаваемых в расплав в ходе эксперимента барботажных газах присутствует СО, который является восстановителем.

В целом работа И.А. Краснянской, несмотря на замечания, является законченным научным трудом, обладает научной и практической значимостью и соответствует специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» и п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Автор работы Краснянская Ирина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по указанной специальности.

Ведущий научный сотрудник

Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук


В.К. Портной



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 — Metallurgy черных, цветных и редких металлов

Мировое производство стали, по данным World Steel Association, за 2015 г. составило 1600 млн т, при этом запасы железных руд с низким содержанием фосфора и серы с каждым годом истощаются. В производство вовлекается все больше высокофосфористых шихтовых материалов, в том числе техногенного происхождения. Несмотря на то, что удаление этих вредных примесей достаточно эффективно проводится при выплавке и внепечной обработки стали, повышение их концентрации в шихте приводит к увеличению длительности этих этапов, а также дополнительным затратам энергии и ресурсов, что для современного высокопроизводительного сталеплавильного передела недопустимо. Таким образом, остро встают вопросы удаления фосфора и серы на более ранних этапах металлургического передела, а именно на этапе получения чугуна. Поэтому диссертационная работа Краснянской И.А. по разработке технологии получения чистых по фосфору и сере чугунов имеет неоспоримую актуальность и значимость.

Для решения данной задачи автором проведен большой объем лабораторных экспериментов, моделирования и расчетов, что в комплексе с хорошим соответствием расчетных и экспериментальных данных обеспечивает достоверность и обоснованность выводов и положений работы.

К основным научным результатам можно отнести разработанный автором механизм дефосфорации кислых оксидных растворов при парциальном давлении кислорода 10^{-8} - 10^{-1} атм, а также расчетное и экспериментальное определение диффузионного массопереноса в жидкой фазе как лимитирующей стадии процесса дефосфорации кислых шлаковых расплавов.

К практической значимости работы можно отнести разработку

математической модели двухзонной печи барботажного типа и определение оптимальных технологических параметров процесса получения чугунов с низким содержанием фосфора и серы.

По содержанию автореферата имеется следующее замечание. В тексте присутствуют множество различных единиц измерений времени: минуты, секунды и даже килосекунды. Например, на стр. 19 автореферата приведено описание эксперимента с длительностью в минутах, а результаты этого эксперимента на рис. 13 приведены в $\text{с} \cdot 10^3$. Следовало привести все значения времени к одной единице измерения.

Данное замечание не снижает ценности работы, которая отличается высоким научно-техническим уровнем и полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а её автор Краснянская И.А., заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Директор департамента металлургического
производства ООО УК «МЕТАЛЛОИНВЕСТ»

Н.К. Анисимов

Начальник отдела сталеплавильного производства
ООО УК «МЕТАЛЛОИНВЕСТ», к.т.н.

А.И. Потапов

121609, г. Москва, Рублевское шоссе, д. 28
Тел. + 7 (495) 981-55-55
e-mail: a.potapov@metalloinvest.com

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 — Metallurgy черных, цветных и редких металлов

В металлургической отрасли промышленности из года в год наблюдается усиление дефицита богатых руд и ухудшение качества сырья для производства чугуна и стали. В частности, работа сталеплавильных печей на шихте из 100 % лома, в том числе стружки и других продуктов металлообработки, ведет к повышению содержания в металлической ванне нежелательных примесей (фосфора и серы), источниками которых являются смазывающие охлаждающие жидкости. Весьма важными для отрасли являются вопросы вовлечения в производство альтернативного сырья (например, забалансовых запасов, а также отходов металлургического производства) для получения кондиционного продукта с конкурентной себестоимостью. Поэтому актуальность работы И.А. Краснянской «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» не вызывает сомнений.

В работе приведено подробное исследование поведения фосфора и серы в различных металлургических процессах. Теоретическая часть работы посвящена разработке модели поведения фосфора в оксидных расплавах на основе расчетов по теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков. В экспериментальной части приведены методики и результаты лабораторных исследований. В заключительной части приведен оценочный расчет по сравнению вариантов производства стали с использованием различных шихтовых материалов, в том числе чугуна, полученного в двухзонной печи жидкофазного восстановления.

Научную новизну работы составляют:

- предложенный автором механизм дефосфорации кислых оксидных расплавов;
- определенная экспериментально зависимость параметров перехода фосфора в газовую фазу из оксидного расплава от основности последнего и содержания в нем железа;
- определенная экспериментально величина кажущейся энергии активации процесса.

Практическая значимость работы подтверждается использованием результатов исследования при разработке политопливного газогенератора в соответствии с госконтрактом № 14.578.21.0065 от 20.10.2014 г.

Недостатки работы можно отметить следующими замечаниями:

1. В автореферате отмечено, но не объяснено, почему при отсутствии железа в шлаке степень удаления фосфора не зависит от продувки и монотонно повышается с понижением показателя основности. В то же время, при наличии железа в шлаке характер этой зависимости экстремальный, а результат дефосфорации зависит от продувки.

2. Роль окисленности шлака в управлении дефосфорацией не раскрыта. Не ясно, как учитывался фактор P_{O_2} при анализе результатов экспериментов.
3. Не ясно, как учитывалось возрастание температуры в кинетическом описании процесса (18).
4. В автореферате имеются неточности: не указан расход смеси CO/CO_2 при продувке доменного шлака с красным шламом; на с.18 ошибочная ссылка на реакцию (16)- по-видимому (13); рисунок 3 озаглавлен "микроструктура расплава" без объяснения, что автор имел ввиду.

Сделанные замечания не затрагивают основных выводов диссертации и не снижают их значимости и достоверности.

Диссертация в полной мере соответствует паспорту специальности, является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Краснянская Ирина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

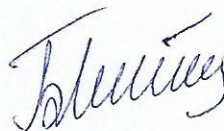
Кандидат технических наук,
заведующий лабораторией
специальной электрометаллургии
АО «НПО «ЦНИИТМАШ»



Левков Л.Я.

Рабочий адрес: 115088, Москва,
ул. Шарикоподшипниковская, д.4
Рабочий телефон: (495) 675 87 45
Электронная почта: LYLevko@cnitmash.com

Подпись Левкова Леонида Яковлевича заверяю
Ученый секретарь АО «НПО «ЦНИИТМАШ»



Бараненко М.А.



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны
«Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из
оксидных расплавов для разработки технологии
предварительного рафинирования сплавов железа в печах
барботажного типа», представленной на соискание ученой
степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02
— Metallurgy of black, colored and rare metals

В металлургической отрасли промышленности из года в год наблюдается усиление дефицита богатых руд и ухудшение качества сырья для производства чугуна и стали. В частности, работа сталеплавильных печей на шихте из 100 % лома ведет к накоплению в готовом продукте нежелательных примесей (например, таких как цветные металлы) и ухудшению его качества. В связи с этим весьма интересными и важными являются вопросы вовлечения в производство альтернативного сырья (например, запасов, ранее считавшихся забалансовыми, а также отходов металлургического производства) и получения качественного продукта конкурентной себестоимости, поэтому актуальность работы И.А. Краснянской «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» не вызывает сомнений.

В работе приведено подробное исследование поведения фосфора и серы в различных металлургических процессах. Теоретическая часть работы посвящена разработке модели поведения фосфора в оксидных расплавах на основе расчетов по теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков. В экспериментальной части приведены методики и результаты лабораторных исследований. В заключительной части приведен оценочный расчет по сравнению вариантов производства стали с использованием различных шихтовых материалов, в том числе чугуна, полученного в двухзонной печи жидкофазного восстановления.

Научная новизна работы состоит в том, что автором был предложен новый механизм дефосфорации кислых оксидных растворов и определена зависимость перевода фосфора из оксидного раствора в газовую фазу от содержания в растворе железа и отношения CaO/SiO_2 . Также определено, что

дефосфорация оксидных расплавов описывается уравнением нулевого порядка, а кажущая энергия активации процесса составила 140 ± 56 кДж/моль.

Практическая значимость работы подтверждается использованием результатов исследования при разработке политопливного газогенератора в соответствии с госконтрактом № 14.578.21.0065 от 20.10.2014г.

В качестве замечаний к работе можно отметить следующее. Лабораторные эксперименты были выполнены для шлаков, содержание оксида железа в которых составило не более 20%. Интересно было бы провести эксперименты с более высоким содержанием железа.

Сделанные замечания не снижают достоверности результатов исследования, его научной и практической значимости. В целом представленное исследование является законченным научным трудом, соответствует критериям, установленным в Положении «О порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842). Автор работы Краснянская Ирина Алексеевна заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.1602 - Metallurgy черных, цветных и редких металлов.

Буцкий Е.В.
кандидат технических наук
зам. начальника ЦИЛ
по научно-методической работе
АО «Металлургический завод «Электросталь»

Подпись Буцкого Е.В.
заверяю *А.Ю. Барашенков*



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснянской Ирины Алексеевны «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 — Metallургия черных, цветных и редких металлов

Четвертый технологический передел, который переживает мировая экономика, требует более полного использования как естественных, так и техногенных сырьевых ресурсов для получения более качественных и дешевых материалов. Это в полной мере относится к проблеме переработки отходов металлургического производства с использованием известных физикохимических закономерностей и вновь разрабатываемого метоборудования, что сопровождается, как правило, проведением лабораторных прецизионных исследований для выяснения механизмов процессов и их понимания. Это в полной мере относится к диссертационной работе И.А. Краснянской, посвященной исследованию возможности получения чистых по фосфору и сере металлических материалов в двухзонной печи жидкофазного восстановления с использованием модельного и техногенного сырья. Поэтому тема работы является безусловно актуальной и заслуживающей внимания специалистов.

Научную и техническую ценность работы представляют результаты термодинамического анализа процесса дефосфорации оксидных расплавов на основе оксидов Fe, Ca, Mg, Al, Si, P, которые могут быть в дальнейшем использованы для выработки предложений по созданию дуплексной технологии переработки техногенных отходов металлургического производства.

Основными достоинствами работы являются сочетание глубокого теоретического анализа физико-химических процессов рафинирования шлаковой ванны и обоснованные выводы о разделении барботажного процесса получения металла на плавильный и восстановительный периоды с целью максимального удаления из расплава серы до получения металла и о формулировании оптимальных технологических параметров процесса с оценкой экономики в целом.

В качестве замечания к автореферату можно отметить необходимость в дальнейшем подтвердить выводы автора о механизмах рафинирования расплава от фосфора масс-спектральными данными о составе паровой фазы в период рафинирования шлака.

Резюмируя отметим, что материал автореферата диссертационной работы Краснянская И.А. «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» свидетельствует о том, что данное исследование является научным трудом, обладающим научной и практической значимостью, соответствует критериям, предъявляемым к работам на соискание степени кандидата технических наук в соответствии с Положением «О порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842) и ее автор Краснянская Ирина Алексеевна заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Автор отзыва в.н.с. ФГБУН ИМЕТ РАН проф. д.т.н. Бурцев В.Т.

Подпись В.Т.Бурцева

05.02.2016



ОТЗЫВ

об автореферате диссертации Краснянской Ирины Алексеевны «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности

05.16.02 – «металлургия чёрных металлов»

Тема диссертации актуальна. В ней рассматриваются вопросы дефосфорации и десульфурации оксидных расплавов в условиях высокого (более 10^{-8} атм) парциального давления кислорода с целью разработки технологии получения чистых по фосфору и сере чугунов, в том числе из низкосортных железных руд и техногенных отходов.

Научная новизна заключается в установлении механизма дефосфорации кислых оксидных растворов при парциальном давлении кислорода 10^{-8} - 10^{-1} атм. Показано, что скорости процессов дефосфорации и десульфурации оксидных расплавов не зависят от концентраций фосфора и серы (при их содержании менее 1%) и описываются кинетическими уравнениями нулевого порядка. Установлено, что лимитирующей стадией процесса дефосфорации кислых шлаковых расплавов, содержащих оксиды железа, является диффузионный массоперенос в жидкой фазе; величина кажущейся энергии активации процесса дефосфорации оксидных расплавов, содержащих оксиды железа, составила 140 ± 56 кДж/моль.

Практическая значимость результатов работы заключается в обосновании разделения барботажного процесса получения металла из рудных материалов на плавильный и восстановительный периоды для обеспечения наиболее полного удаления фосфора и серы и определении оптимальных технологических параметров процесса получения особо чистых по содержанию фосфора (не более 0,0065 %) и сере (не более 0,0027 %) чугунов при производстве металла из первородного и техногенного сырья. Разработана балансовая математическая модель двухзонной печи барботажного типа. Результаты работы использованы при разработке технологии и технических решений политопливного газогенератора в соответствии с госконтрактом № 14.578.21.0065 от 20.10.2014 г.; результаты работы использованы при разработке предложения по перспективному внедрению технологий внедоменного получения металла в условиях ОАО «Амурметалл». Результаты работы используются в учебном процессе.

Результаты работы опубликованы в ВАКовских журналах, защищены патентами.

Как замечание можно отметить, что соискатель не представил свои разработки на Конгрессах сталеплавильщиков. Рецензент предлагает соискателю выступить с докладом на очередном 14-ом Конгрессе в октябре 2016 г. в г. Электросталь в АО «Металлургический завод «Электросталь».

Г.Н. Еланский

05.02.2016



ОТЗЫВ

На авторский реферат диссертации Краснянской И.А. по теме «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барбатажного типа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов.

В диссертационной работе исследованы закономерности удаления фосфора и серы из оксидных расплавов при кислородных потенциалах газовой фазы, исключающих появление жидкого металла, т.е. в первой стадии двухстадийного жидкофазного процесса. Термодинамические расчеты и лабораторные эксперименты позволили выявить составы и основности шлаков, при которых возможны дефосфорация и десульфурация оксидного раствора. Выполненные расчеты активности оксидов CaO и SiO_2 по уравнениям теории регулярных ионных растворов с общим анионом кислорода для кислых шлаков, содержащих и не содержащих оксид железа, позволили определить величины основности при которых возможна дефосфорация. Предварительно по диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ была оценена энергия смешения этих оксидов.

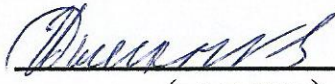
По результатам экспериментов установлено, что скорости процессов удаления фосфора и серы практически не зависят от их концентраций (мольных долей), процессы описываются кинетическими уравнениями нулевого порядка. Эксперименты с барботажом шлака смесями из CO и CO_2 при разных температурах позволили оценить кажущуюся энергию активации процесса дефосфорации. Сравнение этой величины с литературными данными показало, что лимитирующей стадией процесса удаления фосфора в газовую фазу является диффузионный перенос в жидкой фазе.

Предложены рекомендации по разработке технологии двухстадийного жидкофазного процесса.

По работе можно сделать следующее замечание: на с.5 автореферата в пункте 1 научной новизны условия дефосфорации оксидных расплавов следовало бы выразить не через парциальные давления кислорода без указания температуры, а через кислородные потенциалы газовой фазы.

Автореферат показывает, что диссертация является законченной научно-исследовательской работой, удовлетворяющей требованиям ВАК к кандидатским диссертациям по техническим наукам, диссертант И.А. Краснянская заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Рыжонков Д.И.

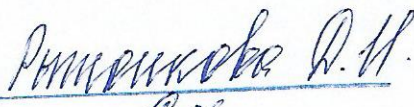

(подпись)

доктор технических наук, профессор.
Лауреат государственной премии РФ
Заслуженный деятель науки и техники РСФСР

Институт новых материалов и нанотехнологий

НИТУ «МИСиС»




Кузнецова А.Е.
«19» 12 2016 г.

Отзыв

на автореферат диссертационной работы

«Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа»

представленную Краснянской Ириной Алексеевной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallurgy черных, цветных и редких металлов

Задача дефосфорации и десульфурации железосодержащего сырья, используемого для получения чугуна и стали, всегда актуальна и любые новые технологические решения могут оказаться полезными. В настоящей работе изучалась возможность дефосфорации и десульфурации кислых шлаковых расплавов в процессах Romelt и двухзонной плавки.

Диссертант методами термодинамического анализа показала возможность окисления фосфора и серы в шлаках с основностью менее 0,5. Большим количеством высокотемпературных экспериментов определены температурные и кинетические режимы обработки шлака, обеспечивающие эффективное удаление из шлака фосфора (до 98%) и серы ~ 35 %. за счет испарения их оксидов из расплава. Эффективность испарения достигается за счет увеличения поверхности при продувке расплавов газами (аргон, азот, $\text{Ar} + \text{CO}$, $\text{CO} + \text{CO}_2$), обеспечивающей интенсивный барботаж.

Предложен режим двухстадийной обработки расплава с интенсивной продувкой воздухом в первом периоде, обеспечивающей дефосфорацию, и добавку углерода и извести во втором периоде для восстановления оксидов железа и интенсификации десульфурации. Достигнуты очень низкие содержания в чугуне фосфора ~ 0,0065 и серы ~ 0,0027 при остаточном содержании в шлаке фосфора ~ 0,0072, серы ~ 0,0087.

Экономическими расчетами показана возможность снижения себестоимости производства стали на 12 – 15 %.

Замечания по работе:

1. Расчет активностей CaO и SiO_2 с применением теории регулярных ионных растворов выполнен некорректно. Результаты расчетов не соответствуют экспериментальным данным и не согласуются с диаграммой состояния системы CaO-SiO_2 при 1773K $a_{\text{SiO}_2 \text{ насыщ (66\% SiO}_2; B=0,5)} = 1$; не учтена ступенчатость линий изоактивностей a_{CaO} и a_{SiO_2} в области двухфазного равновесия ($\text{ж} + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Пересечения линий изоактивностей a_{CaO} и a_{SiO_2} может не быть. Более того, сравнивать эти значения также некорректно, так как они получены исходя из разных стандартных состояний, соответствующих разным значениям P_{O_2} .

2. На стр. 18 автореферата, указано, что при 1773К Fe_2O_3 не существует, а в расплаве Fe_3O_4 восстанавливается (правильно диссоциирует) до FeO при $P_{\text{O}_2} < 2,4 \cdot 10^{-6}$, а на стр.19 принимается, что CaO взаимодействует в шлаковом расплаве с Fe_2O_3 при 1773К. Очевидно, десульфурация идет по схеме



3. Определение константы скорости реакции десульфурации при возрастающей температуре (рис.13) некорректно. Константы скорости определяются при $T = \text{const}$.

Считаем что, несмотря на отмеченные замечания, работа выполнена на достаточно высоком научном уровне, соответствует паспорту специальности 05.16.02 Metallurgy черных, цветных и редких металлов по пунктам: 4 – «Термодинамика и кинетика металлургических процессов»; 11 – «Пирометаллургические процессы и агрегаты»; 14 – «Металлургические шлаки и их использование»; 17 – «Материалы – и энергосбережение при получении металлов и сплавов», удовлетворяет требованиям ВАК, представляемым к кандидатским диссертациям, а автор – Краснянская Ирина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Профессор кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии Сибирского государственного индустриального университета (г. Новокузнецк).

доктор технических наук, профессор



Н.Ф. Якушевич

654041, г. Новокузнецк, ул. Циалковского, д. 25, кв. 58; тел. 89059647007

E-mail: nf.Yakuchevish@yandex.ru

Проректор по учебной работе – первый проректор Сибирского государственного индустриального университета (г. Новокузнецк)

кандидат технических наук, доцент

А.В. Феоктистов

654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, д. 42, тел (3843) 46-35-80

E-mail: kuznetsova_ov@sibsiu.ru

Подписи д.т.н., проф. Якушевича Н.Ф. и к.т.н., доцента Феоктистова А.В. удостоверяю:

начальник отдела кадров СибГИУ



Н.В. Бессонов