

ВІДГУК
офіційного опонента **Муравйової Ірини Геннадіївни**
на дисертацію Гришина Олександра Михайловича
«Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання
залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва
спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.16.02 - **Металургія чорних і кольорових металів та
спеціальних сплавів**

1. Актуальність теми дисертації

Одним із головних та актуальних завдань чорної металургії є підвищення якості сталі, а також зниження матеріальних та енергетичних витрат на її виробництво. Серед основних технологічних способів впливу на якісні показники сталі, поруч із видаленням шкідливих домішок, газових і неметалевих включень, є легування за допомогою введення у металевий розплав різних металевих добавок, таких, як феросплави чи губчасті лігатури. Одним з найбільш застосовуваних і значущих елементів для легування сталі є хром, який використовується як при виплавці конструкційних, так і корозійностійких марок сталей. У загальносвітовому виробництві феросплавів на частку сплавів хрому припадає ~ 27%. Для отримання сталей спеціального призначення найважливіше значення мають такі легуючі компоненти як молібден, марганець, ванадій, нікель та ін. Зростання виробництва якісних марок сталі має супроводжуватися збільшенням обсягів та підвищенням якості легуючих матеріалів.

Це вимагає подальших досліджень щодо вдосконалення існуючих технологій одержання лігатур із заданими властивостями, а також використання техногенних відходів, що утворюються, у тому числі при нераціональному використанні рудних матеріалів. Запаси багатих хромових руд у світі неухильно скорочуються, що потребує зростання витрат на збагачення руди і доведення одержуваного концентрату до 50% по оксиду хрому, що прийнято для діючих технологій виплавки ферохрому в рудовідновлювальних печах. В даний час Україна не має власної сировинної бази для виробництва легуючих матеріалів на основі Мо, W, Cr V та ін. Однак у деяких випадках вміст легуючого компонента у вторинних матеріалах можна порівняти з мінеральною сировиною. На металургійних підприємствах України, які працювали з імпортною хромовою рудою, скупчилися відвали дрібної руди, яку неможливо використовувати у відновлювальних агрегатах без попереднього окускування, тоді як промислова переробка цієї руди дозволить отримати поряд з економічним ефектом, ще й екологічний за рахунок утилізації відвалів та зменшення площі їх складування. Крім того, металургійне виробництво практично завжди супроводжується утворенням дрібнодисперсної техногенної сировини (металургійні шлами, прокатна окалина), яка також складається на спеціальних полігонах і утилізується недостатньо ефективно. Наприклад, прокатна окалина, що містить лише оксиди заліза та легуючих металів, є підготовленою металургійною сировиною, яка використовується лише як добавка при виробництві залізородного агломерату.

У зв'язку із зазначеними обставинами особливого значення набувають процеси твердофазного відновлення попередньо брикетованої оксидної сировини, що дозволяє залучати до переробки некондиційні шихтові матеріали, проте такі технології досі не набули належного розвитку. Процес твердофазного відновлення, як і раніше, залишається недостатньо вивченим, а механізм його все ще не має достатнього експериментального обґрунтування, наслідком чого є одночасне існування різних точок зору на механізм прямого відновлення.

Процес отримання губчастих легуючих матеріалів за технологією твердофазного відновлення оксидів металів, а також якісні показники цільового продукту мають низку значних переваг у порівнянні з традиційною феросплавною технологією, а саме:

- значне зниження матеріальних та енергетичних витрат;
- вищий ступінь вилучення легуючого компонента з рудного матеріалу 90-95%;
- можливість отримувати губчастий матеріал із заданими фізико-хімічними властивостями, зокрема пористості, що прискорює процес засвоєння лігатури у металевій ванні та значно знижує чад;
- засвоєння легуючого елемента металевій ванні становить до 95-98%, практично відсутні втрати зі шлаком.

Отримані за технологією твердофазного відновлення губчасті лігатури містять досить високий вуглець, що обмежує їх застосування. Обробка лігатури окислювальною газовою фазою $H_2O - H_2$ чи $Ar - H_2O$ у області температур 1273 – 1373К дозволяє знизити вміст вуглецю до рівня $\sim 0,5\%$.

Губчасті легуючі матеріали знаходять широке застосування, як у процесах легування сталі, так і технології отримання карбідосталі. За своїми фізико-хімічними властивостями матеріали даного класу застосовують у порошковій металургії.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами

Поставлені в дисертаційній роботі цілі, виконані дослідження та отримані результати є актуальними в галузі теорії та технології отримання легуючих матеріалів із залученням у технологію різних некондиційних мінеральних матеріалів та техногенних відходів відповідають пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки України на період до 2030 року згідно з п.3 «Енергетика та енергоефективність» та п.4 «Раціональне природокористування» статті 3 Закону України від 11.07.2001р. №2623-III; Державної програми розвитку науки і техніки (відповідно до закону України №2519-17 від 12.10.2010р.); Програми поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за рахунок зниження забруднення навколишнього середовища на 2007-2015 р.р., затвердженої Головою обласної ради від 04.12.2007р.

Розділи даної роботи входили до складу держбюджетних та госпдоговірних тем: «Створення фізико-хімічних моделей, аналіз та дослідження окислювально-відновлювальних процесів переробки змішаних залізних руд та техногенних відходів металургії» № ДР 0110U003242; «Розробка фізико-хімічних основ і технологій переробки покривних порід Криворізького басейну та хвостів збагачення з метою підвищення вмісту заліза та одержання окускованого

цільового продукту» № ДР 0111U002926; «Розробка технології переробки мінеральної сировини техногенних родовищ» №ДР0121U113540.

3. Загальна характеристика роботи

Дисертація складається із вступу та 6 розділів, загальних висновків, списку джерел, що використовуються з 435 найменувань. Дисертація має загальний обсяг 535 сторінок, що містить 4 додатка, 161 ілюстрації та 98 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, надано інформацію щодо зв'язку роботи з науковою темою УДУНТ, сформульовано мету та задачі досліджень, вказано об'єкт, предмет та методи досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення, а також наведено відомості щодо особистого внеску здобувача, апробації отриманих результатів, публікацій автора.

У першому розділі виконано аналіз сировинної бази виробництва хромовмісних легуючих матеріалів, показано значення хрому для технології виробництва спеціальних марок сталі. Враховуючи скорочення запасів кондиційних руд, а також зростаючі вимоги до якості легуючих матеріалів наведено аналіз використання губчастих матеріалів як можливу альтернативу ферохрому. Приблизно третина хромової руди, що видобувається у світі, може використовуватися в рудовідновлювальних печах безпосередньо. Разом з тим значна кількість некондиційних руд і різних техногенних відходів за складом відповідають технологічним вимогам і можуть використовуватися в металургії. Автор проаналізував фізико-хімічні та технологічні можливості використання такого роду сировинних матеріалів.

У другому, розділі дисертаційної роботи автор представив результати теоретичних та експериментальних досліджень, спрямованих на отримання газової фази з високим відновним та регламентованим вуглецевим потенціалами. Розглянуто фізико-хімічні аспекти окисної газифікації вуглецю та карбідів, отримали теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження такі факти як невідповідність термодинамічних передумов кінетичним закономірностям газифікації вуглецю H_2O та CO_2 ; вплив $Fe_{мет.}$ та солей лужних металів на кінетику газифікації. Виконано фізико-хімічний аналіз конверсії метану на поверхні відновленого заліза, показано можливість оптимізації параметрів з метою одержання високого відновлювального потенціалу газової фази та забезпечення теплового режиму.

У третьому, четвертому, п'ятому та шостому розділах дисертаційної роботи автор представив результати теоретичних та експериментальних досліджень вуглецевотермічного, комплексного та карбідотермічного відновлення хрому в простих і складних системах. Виконано розрахунок температури початку відновлення Cr_2O_3 $Fe(CrO_2)_2$ в умовах стехіометричного відношення C/O , а також при дефіциті вуглецю. Показано, що при дефіциті вуглецю процес відновлення проходить у два етапи: за участю вільного і карбідного вуглецю. Відновлення хрому значно полегшується і протікає глибше при розчиненні атомів Cr Fe . Виконано розрахунок рівноважного складу газової фази та побудовано діаграми систем: $Cr-O-C$; $Cr-O-C-Fe$; $Cr-O-C-H$, що дозволило встановити межі існування стабільних фаз та умови утворення

метастабільних фаз. Виконано експериментальне підтвердження дволанкової моделі механізму процесу твердофазного відновлення хрому, розроблено механізм впливу $Fe_{мет.}$. Представлені результати дослідження кінетики твердофазного відновлення хрому в умовах варіювання виду та частки вуглецю, температури процесу, а також каталітичних добавок солей лужних металів, що вводяться. Спираючись на уявлення про напівпровідникові властивості Cr_2O_3 , показаний механізм впливу каталітичної добавки на ланку відновлення хрому. Прискорення процесу твердофазного відновлення хрому пов'язане зі зміною структурної та електронної дефектності кристалічних фаз. Встановлено факт прискорення твердофазного відновлення хрому при дії на систему електромагнітного поля (ЕМП), що реагує, різної потужності та частоти. Серед можливих шляхів інтенсифікуючої дії ЕМП слід особливо виділити магнітострикцію. Спостерігається практично повний збіг впливу напруженості поля на магнітострикцію та ступінь прискорення відновлення. Кристалічні фази, що мають феромагнітні властивості, при високочастотних ЕМП відіграють роль мініатюрних магнітострикційних вібраторів невеликої потужності. Встановлено вплив швидкості газифікації вуглецю, розміру окатиша та глибини проникнення водню на температуру переходу комплексного відновлення в суто вуглецевотермічне. Виконано мікрорентгеноструктурне дослідження зразків хромової руди після вуглецевотермічного та комплексного відновлення протягом 40 - 80 хвилин. Встановлено структурні зміни в зернах руди. Наведено результати диференціального термічного аналізу зразків оксиду хрому та хромової руди в процесі їх відновлення. Розрахований рівноважний склад газової фази комплексного відновлення хроміту заліза за умови зміни співвідношення суми вуглецевмісних газів до суми водневмісних. Виконане теоретичне обґрунтування комплексного відновлення хрому за участю метану, визначено температури початку процесу, рівноважний склад газової фази в залежності від співвідношення С/Н. Виконане експериментальне дослідження кінетики комплексного відновлення хрому в залежності від температури, виду та кількості вуглецю. Проведено дослідження впливу каталітичних добавок на швидкість відновлення. Виконане теоретичне обґрунтування отриманих результатів та удосконалені уявлення щодо механізму дії каталітичних добавок. Науково обґрунтовано та експериментально підтверджено механізм утворення спільних карбідів та залучення їх до твердофазного відновлення. Визначено температура початку відновлення та розраховано рівноважний склад газової фази процесу відновлення Cr_2O_3 його карбідом. Теоретично обґрунтоване механізм відновлення хрому його вищим карбідом та дії каталітичних добавок. Проведено фізико-хімічне дослідження можливостей зневуглецювання продукту спільного відновлення оксидів хрому та заліза. Отримане рівняння залежності вмісту вуглецю в лігатурі від часу відновлення, температури, частини водню та співвідношень O/C, Cr/Fe, Fe/Ni. Запропоновано метод подальшого зневуглецювання шляхом додаткової термохімічної обробки продукту відновлення. науково обґрунтовано та експериментально підтверджено зменшення вмісту вуглецю шляхом обробки губчастої лігатури газової сумішшю $H_2 - H_2O$ при температурі 1273-1373K і концентрації H_2O на рівню 1-2%, протягом 25-40 хв. Окисне руйнування карбідів

забезпечувало отримання лігатури з 0.5% вуглецю. Показана можливість зневуглецювання за рахунок пов'язаного кисню.

У загальних висновках дисертації викладено найбільш важливі наукові та практичні результати, що були отримані в процесі дисертаційного дослідження і які сприяли розв'язанню сформульованої науково-прикладної проблеми. Список джерел, які були використані в аналітичному огляді, достатньо повно охоплює зазначену галузь знань та відображає основні напрями розвитку досліджень, винаходів та технології процесів твердофазного відновлення оксидів, газифікації вуглецевих матеріалів та конверсії метану.

Структура та зміст дисертаційної роботи та автореферату співпадають. Матеріали дисертації викладені послідовно, а їх оформлення відповідає вимогам щодо докторських дисертацій.

4. Оцінка обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації

До основних наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

1. Дістало подальший розвиток уявлення щодо газифікації вуглецю та вперше показано, що швидкість парової газифікації вуглецю перевищує швидкість вуглекислотної та прямими експериментами підтверджено перевищення швидкості процесу газифікації вуглецю суміщу ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) над сумою швидкостей газифікації кожним окислювачем окремо. Раніше такі відомості не приводились, а встановлений факт пояснює інтенсифікацію газифікації вуглецю при застосуванні суміші окислювальних газів.

2. Проведено теоретичний аналіз газифікації вуглецю комплексним окиснювачем ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$), який у всьому досліджуваному температурному інтервалі має термодинамічні переваги перед окремими окиснювачами, та приводить до утворення оксиду хрому Cr_2O_3 в процесі твердофазного відновлення хрому та заліза та виключає появу металевого хрому через проміжне з'єднання – оксикарбід $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1}$.

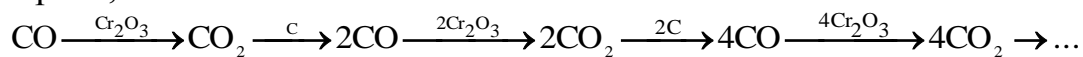
3. Розвинені теоретичні уявлення щодо механізму газифікації різних видів вуглецевих відновників та встановлено феномен прискорювальної дії $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на швидкісні показники за рахунок утворення залізо-кисневих комплексів з різною концентрацією на поверхні $\text{C}_{\text{ТВ}}$ і FeO , що викликає міграцію атомів заліза до поверхні $\text{C}_{\text{ТВ}}$ і збільшення адсорбційної ємності $\text{C}_{\text{ТВ}}$ по відношенню до окислювача. Показано, що введення каталітичних добавок (Na_2CO_3 , KCl та ін.) діє в напрямку інтенсифікації процесу газифікації $\text{C}_{\text{ТВ}}$ шляхом підвищення дефектності кристалічних ґраток та адсорбційної ємності вуглецю шляхом руйнуванням поверхневих кето-комплексів $\text{C}_n(\text{O})_{\text{адс}}$ з виділенням CO в газову фазу, а також послабленням міжвуглецевих зав'язків, що сприяє акцепторній адсорбції H_2O , CO_2 .

4. Вперше отримані теоретичні дані щодо дослідження характеристик рівноважного складу газової фази процесу конверсії метану комплексним окислювачем та впливу поверхні свіжовідновленого заліза для визначення окисно-відновного та вуглецевого потенціалів та показано що застосування кисню

у складі конвертуємої суміші прискорює процес конверсії та дозволяє оптимізувати теплові втрати, пов'язані з паровою та вуглекислотною конверсією, і забезпечує тепловий режим процесу конверсії та відновлення в цілому.

5. Вперше для твердофазного вуглецевотермічного відновлення хрому у простих та складних системах визначені термодинамічні температури початку відновлення Cr_2O_3 вуглецем і карбідами хрому та побудовано діаграму рівноваги системи $\text{Cr} - \text{O} - \text{C}$, що дозволило визначити межі термодинамічної стійкості фаз та показано, що одночасне утворення Cr_3C_2 та метастабільного Cr_7C_3 є результатом відновлення оксиду хрому вільним вуглецем та обумовлено дифузійно-хімічною моделлю механізму твердофазного відновлення оксидів.

6. Запропонована, теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена дволанкова фізико-хімічна модель механізму твердофазного відновлення оксиду хрому, що ґрунтується на збільшеній швидкості міжчасткового газообміну вищій за швидкість газифікації; збільшенні акцепторної адсорбції CO_2 та руйнуванню вуглець-кисневих комплексів за рахунок парів хрому; прискорення відновлення, коли одночасно з реакціями відновлення оксиду хрому та газифікацією в системі проходять цикли перетворень,



7. Експериментально підтверджено, що кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення хрому в простих та складних системах визначаються часткою та видом вуглецю в шихті, температурою та хіміко-каталітичним впливом на систему, що реагує, а введення в шихту $\text{Fe}_{\text{мет}}$ приводить до прискорення і збільшує глибину розвитку процесу, що обумовлено утворенням у системі твердого розчину $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{C}$. Співвідношення C/O для різних видів вуглецевих відновників визначає розподіл вуглецю шихти на процес відновлення та карбідоутворення.

8. Теоретично оцінено та вперше показано, що застосування електромагнітного поля (ЕМП) різної частоти дозволяє підвищити швидкість твердофазного відновлення оксидів заліза та хрому за рахунок зростання ефективного коефіцієнта міжчасткової дифузії, змінення розмірів та форми кристалів (магніострикція) та зростання електронної та структурної дефектності кристалів, що впливає на адсорбційно-хімічну ланку та прискорює процес відновлення. Встановлено, що об'ємна магніострикція стає значною лише у полі високої напруженості $H > 80$ кА/м, та призводить до підвищення електронної та структурної дефектності кристалів оксиду, утворенню на поверхні $\text{Fe}_{\text{мет}}$ залізо-кисневих комплексів, що формує потік атомів кисню частинками вуглецю та забезпечує збільшення CO , інтенсифікуючи таким чином відновлення.

9. Вперше показане що у випадку комплексного відновлення хрому в простих та складних системах температура початку залежить від співвідношення суми вуглецевовмісних газів до суми водневовмісних газів та побудована температурна залежність рівноважного складу газової фази, в умовах змінного

відношення суми цих газів ($n = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}}$), що відповідає реальному перебігу

процесу і визначає умови переважного використання С і Н₂ в процесі відновлення хрому. Показано, що при комплексному відновленню Cr₂O₃ і Fe(CrO₂)₂ спільно метаном та вуглецем у різних відношеннях визначено температуру початку відновлення, розраховано рівноважний склад газової фази та значення параметра

$$n = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ для визначення температурної межі пріоритетного розвитку}$$

процесів газифікації вуглецю або розпаду метану.

10. Застосовано новий підхід до вирішення задачі визначення величин вхідного та вихідного газових потоків при комплексному відновленні рудо-вуглецевого окатиша ($I_{\text{вих}}$ та $I_{\text{вх}}$), які формують зони вуглецевотермічного та комплексного відновлення всередині окатишу, а змінення їх положення залежить від швидкості газифікації вуглецю, розміру окатишу, глибини проникнення водню та температури, що дозволило розрахунковим шляхом встановити параметри, які визначають межу переходу комплексного у вуглецевотермічне відновлення в обсязі окатиша, а для забезпечення комплексного відновлення по всьому об'єму окатиша в умовах твердофазного відновлення необхідно зниження частки вуглецю, що газифікується, і зменшення розміру окатиша.

11. Дістало подальший розвиток уявлення щодо механізму хіміко-каталітичного впливу на різні ланки процесу комплексного відновлення хрому та показано, що заміщення іонів Cr³⁺ катіонами меншої валентності – Na⁺ та K⁺ супроводжується збагаченням поверхні Cr₂O₃ електронними дірками, а впровадження великих катіонів K⁺ посилюється значними розмірними невідповідностями, які нівелюються утворенням додаткових вакансій у вузлах хрому, що виникають на межі розчинених катіонів калію та приводять до зміни в кристалічній решітці оксиду хрому та ослаблення зв'язку хром-кисень і полегшує відновлення.

12. Вперше теоретичне обґрунтовано та експериментально підтверджено участь карбідної фази у процесах твердофазного відновлення хрому та побудовано діаграму рівноваги для визначення умов стійкого існування різних фаз. Ці відомості підтверджують механізм процесу відновлення оксиду хрому його вищим карбідом через газову фазу, а пари хрому в досліджуваному температурному діапазоні не відіграють істотної ролі, також як і пряма контактна взаємодія С і Cr₂O₃. В умовах дефіциту вуглецю карбиду Cr₃C₂, одночасно з утворенням Cr₇C₃ виявлено метастабільний карбід Cr₂₃C₆. Підтверджено термодинамічним аналізом та кінетичними дослідженнями участь карбідів хрому в комплексному відновленні оксидів та феритів NiO, FeO, MoO₂, NiFe₂O₄, MnFe₂O₄ і CoFe₂O₄, що має практичне значення для одержання лігатур.

13. Вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено метод окислювального зневуглецювання сумішшю Н₂+Н₂O (або Ar - Н₂O), що містить 1-2% водяної пари залізо-хромистої губчастої лігатури, яка отримана в процесі спільного твердофазного відновлення магнетитового і хромового концентратів та містить до 6-7% вуглецю. При обробці лігатури при температурі 1273-1373К протягом 25 – 40 хвилин здійснюється окислювальне руйнування складного карбиду (Cr,Fe)₇C₃ та забезпечується отримання лігатури з вмістом

вуглецю менше 1%. Вперше отримано аналітичне рівняння для визначення кінцевого вмісту вуглецю Fe-Cr губчастої лігатури в залежності від часу відновлення, температури, частки водню в газовій фазі, а також відношення C/O, Cr/Fe, Fe/Ni.

Вирішення поставлених в роботі завдань автор проводив з використанням сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень, обладнання та пристроїв, обробку отриманих даних проводив з використанням статистичних методів та ін. Тобто, достовірність результатів дисертаційної роботи зумовлена:

- ретельним аналізом публікацій за темою дисертаційного дослідження;
- обґрунтованістю наукових положень та висновків, що базуються на фундаментальних положеннях фізичної хімії, теорії металургійних процесів, теорії відновлювальних процесів;
- обґрунтованістю вибору методів та методик досліджень, планування та виконання експериментів;
- адекватністю одержаних фізико-хімічних моделей;
- використанням у дослідженнях сучасного метрологічно-повіреного обладнання та апаратури, статистичної обробки експериментальних даних;
- системністю відходів під час виконання теоретичних та експериментальних досліджень;
- логікою та аналізом отриманих результатів досліджень та встановлених фактів, відсутністю протиріч щодо сутності фізичних, фізико-хімічних та інших явищ, які досліджуються в роботі.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів дослідження підтверджена, в тому числі, їх апробацією на міжнародних науково-практичних конференціях. Тому, всі наукові положення, висновки, отримані результати досліджень та практичні рекомендації дисертаційної роботи цілком обґрунтовані, адекватні та достовірні.

5. Практичне значення результатів роботи

Виконані у роботі фізико-хімічні дослідження процесів твердофазного відновлення хромовмісної мінеральної та техногенної сировини за участю вуглецю, газів H_2 , CO, CH_4 та карбідної фази; процесів отримання газової фази із заданими відновним та вуглецевим потенціалами, засобами газифікації вуглецевих матеріалів та конверсії метану комплексним окислювачем; процесів окисного зневуглецювання отриманої губчастої залізо-хромистої лігатури стали основою для розробки теоретичного обґрунтування та технологічних аспектів отримання легуючих матеріалів з більш високими службовими властивостями, а також включення до технологічного процесу різних матеріалів техногенного походження для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, раціонального використання енергетичних та мінеральних ресурсів та отримання якісних лігатур для спеціальних марок сталі та для порошкової металургії, у тому числі:

- виконано фізико-хімічне обґрунтування та запропоновано технологічне рішення одержання газової фази з високим відновним потенціалом (до 98% H_2+CO), що використовується в процесі твердофазного відновлення шихти, що складається із хромистого та магнетитового концентратів; інтенсифікації процесу газифікації з комплексним окислювачем ($H_2O+CO_2+O_2$) в умовах хіміко-каталітичного впливу добавками $Fe_{мет.}$, а також Na_2CO_3 (0,5-1,0%);

- експериментально встановлені умови конверсії метану на свіжовідновленому металі, що дозволяють отримувати газову фазу з вмістом до 75% (H_2+CO); окислювальна конверсія метану здійснювалася через введення в реакційну зону печі суміші CH_4+H_2O або $CH_4+H_2O+O_2$ в експериментально встановленому співвідношенні, що забезпечує отримання реакційноздатної газової фази із заданим відновлювальним та вуглецевим потенціалами, що визначає параметри твердофазного відновлення рудних матеріалів;

- експериментально підтверджені технологічні параметри вуглецевотермічного відновлення хромовмісних матеріалів: вид і маса вуглецю (карбиду), температура, каталітичні добавки, що забезпечують отримання губчастого продукту глибокої металізації заданого фазового та хімічного складу;

- експериментально підтверджено раціональну схему організації твердофазного відновлення заліза та хрому в умовах електромагнітного впливу на систему, визначено найбільш ефективні значення параметрів електромагнітного поля (напруженість та частота) та їх вплив на глибину та швидкість відновлення оксидів;

- експериментально встановлено вплив таких параметрів комплексного відновлення багатокомпонентної шихти, як час, температура, частка H_2 у газовій фазі та співвідношення C/O , Cr/Fe та Fe/Ni , на вміст вуглецю в губчастій лігатурі; визначено оптимальні умови відновлення, що забезпечують одержання лігатури із вмістом вуглецю 2,5-3%;

- підтверджено експериментально вплив розмірів рудовугільного окатиша (брикету), швидкості газифікації вуглецю та глибини проникнення водню в окатиш на температурні межі переходу комплексного відновлення у вуглецевотермічне, що експериментально зумовлено значним зростанням частки ($CO+CO_2$) на виході з реактора. Збільшення частки газифікованого вуглецю, зменшення глибини проникнення H_2 в окатиш знижують температуру переходу, знижуючи при цьому ефективність відновлення загалом;

- експериментально перевірено умови організації процесу зневуглецювання губчастого матеріалу, який отримують при спільному відновленні магнетитового та хромітового концентратів, за допомогою окислювальної обробки його сумішами $H_2 - H_2O$;

- виконано теоретичне обґрунтування та запропоновано технологічне рішення, що складається з двох етапів, отримання губчастої залізо-хромистої лігатури із заданими фізико-хімічними властивостями. Отримана на першому етапі вуглецева $Fe-Cr$ лігатура, використовується на другому переділі як вуглецевий відновник для комплексного відновлення брикетованої хромовмісної шихти. Визначено найбільш значущі параметри пресування брикетів: співвідношення компонентів шихти, їх фракційний склад, зусилля пресування та

ін., що дозволило одержати металізовану лігатуру із заданими властивостями, що забезпечують засвоєння лігатури металевим розплавом до 98% та скорочення часу розчинення;

- теоретичні положення про фізико-хімічні особливості твердофазного відновлення хрому в простих і складних системах, газифікації вуглецевих матеріалів, зневуглецювання металізованого губчастого матеріалу, нові технологічні рішення, які розроблені в дисертаційній роботі впроваджені в лекційні курси, а також використовуються при виконанні випускних кваліфікацій робіт магістрів ОНП 136 Металургія.

6. Рекомендації щодо подальшого використання результатів роботи

Результати досліджень можуть бути рекомендовані:

- 1). Металургійним підприємствам, які мають необхідні виробничі умови для організації твердофазного відновлення, для виробництва губчастих лігатур.
- 2). Підприємствам порошкової металургії.
- 3). Феросплавним заводам.
- 4). Науковим працівникам та викладачам коледжів та установ вищої освіти для використання в науковій роботі та включення до читаних спеціальних курсів, що пов'язані з теорією та технологією виробництва металів та сплавів, з інформацією щодо теоретичних основ відновлювальних процесів, отримання газової фази із заданими властивостями шляхом газифікації та конверсії вуглецевих матеріалів.

7. Оцінка мови, стилю й оформлення дисертації'

Дисертація написана сучасною технічною мовою, наукова термінологія є загально визнаною, а стиль викладення результатів теоретичних і практичних досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує легкість сприйняття викладеного матеріалу. Дисертаційна робота оформлена відповідно до діючих вимог МОН України.

8. Оцінка змісту дисертації та дотримання принципів академічної доброчесності

Дисертаційна робота Гришина Олександра Михайловича написана автором самостійно і за своїм змістом повністю відповідає паспорту спеціальності 05.16.02 - Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів.

Дисертація Гришина О.М.. не містить елементів фальсифікацій, компіляцій, фабрикацій, плагіату та запозичень . Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

9. Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях

Основні положення та результати досліджень дисертації викладено в 44 публікаціях, в тому числі: 1 монографії; 10 публікаціях, що входять до міжнародних науково-метричних баз, 4 статтях у закордонних виданнях, 19 статтях у спеціальних наукових фахових виданнях, рекомендованих МОН України, 10 робіт, опублікованих у збірниках наукових праць та матеріалах конференцій. Результати роботи пройшли апробацію на 20 міжнародних науково-

технічних та науково-практичних конференціях: «Литво: Металургія», Запоріжжя, 2013,2015,2018 2020,2022; «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» ІТММ-2019; All-Ukrainian scientific and technical conference «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» 22-24 november2022, 2021; Міжнародна наукова конференція «Нові напрями розвитку дигіталізації на початку третього тисячоліття», 10–11 грудня 2021 року м. Рига, Латвійська Республіка; Хорватія 2021, 2022, 2023; Всеукраїнська науково-технічна конференція «Актуальні проблеми розвитку металургійної освіти і науки» Дніпро, НМетАУ, 2017р.; XIV Міжнародна конференція «Стратегія якості в промисловості і освіті» Технічний університет – Варна, м.Варна, Болгарія; Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні матеріали та технології у металургії та машинобудуванні»,м. Київ, 2007р.; Міжнародна науково-технічна конференція "Університетська наука 2009" м. Маріуполь, 2009р.; Всеукраїнська міжвузівська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві», м. Суми, 2010р.; 5 Міжнародний науковий семінар «Нові технології та обладнання у металургії та металознавстві», Хорватія; The fourteenth international ferroalloys congress INFACON XIY, Ukraine, Kiev, May 31-June 4,2015; Международную научно-практическую конференцию «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» Казахстан, 25-26 июня 2015г.; XIV Всеукраїнська н.-п. конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», 19 квітня 2016 р, - Київ: НТУ КПП; XV Всеукраїнська н.-п. конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», 11 квітня 2017 р, - Київ: НТУ КПП.; International scientific and practical conference «Science, engineering and technology: global trends, problems and solutions»: Conference proceedings, September 25–26, 2020. Prague: Izdevnieciba «Baltija Publishing», 2020; International scientific conference New development areas of digitalization at the beginning of the third millennium December 10-11, 2021 Riga, the Republic of Latvia Section 3. METALLURGY; XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні -ІТММ'2022» (18 травня 2022) УДУНТ; XVII Міжнародна конференція «Стратегія якості в промисловості і освіті» 05–08 червня 2023 р., Варна; “MININGMETALTECH 2023 – The mining and metals sector: integration of business, technology and education” : conference proceedings (November 29–30, 2023. Riga, the Republic of Latvia). Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2023. Vol. 1. P.26-29. DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-361-3-6>.

Вказані публікації, в цілому, відображають основний зміст дисертації, об’єм і характер проведених теоретичних та експериментальних досліджень. Зміст автореферату є ідентичним основним положенням дисертації і достатньо повно відображає основні її наукові результати.

10. Загальні зауваження по роботі

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. В роботі відсутні відомості про термічний аналіз процесу комплексного відновлення хромової руди.

2. При виконанні експериментальних досліджень недостатньо повно визначені умови виробництва (параметри отримання) рудовугільних брикетів для забезпечення їх потрібних властивостей. Зокрема, які умови пресування необхідно забезпечити для отримання брикетів, щільність яких дорівнює $4 - 4,5 \text{ г/см}^3$?

3. Які вимоги до фізичних параметрів брикетів (міцність та інш.) та можливо їх забезпечити при брикетуванні?

4. Технологія отримання брикетів передбачає використання сполучних речовин? Як вони вплинуть на подальший процес виплавки сталі?

5. Як відомо з практики, при гарячому пресуванні у валковому пресі забезпечується тиск пресування, який не перевищує 130 МПа. Приведені на стор. 113 у роботі значення тиску пресування 400 МПа та 700 МПа потребують уточнення.

6. Викликає сумнів твердження автора про зниження енерговитрат на виробництво вихідної шихти методом брикетування. Технологія отримання брикетів передбачає ряд енерговитратних операцій.

7. З тексту дисертації неясно, як необхідно вводити губчасті лігатури у металевий розплав.

8. При аналізі термодинамічних умов вуглецевотермічного та комплексного відновлення хрому постійно робиться акцент на участь в процесі складних карбідів. Розрахунок таких карбідів дуже складний. Як враховувалося формування та участь таких карбідів у процесі твердофазного відновлення?

9. Недостатньо повно експериментально обґрунтовано метод зневуглецювання губчастої лігатури, особливо на стадії малих концентрацій вуглецю.

10. З результатів роботи неясно, як будуть вести себе шкідливі домішки (S і P) при твердофазному відновленні. Незрозуміло, за рахунок чого використання технології твердофазного відновлення дозволяє за допомогою оптимізації параметрів процесу забезпечити зниження вмісту сірки та фосфору в металізованої лігатурі орієнтовно в 4-6 разів.

11. Що стосується конверсії природного газу на поверхні відновленого заліза – це теоретичний аналіз. Є експериментальні підтвердження цього? Не призведе це до окислення заліза?

12. Результати дослідження газифікації вуглецевих матеріалів доцільно було би представити у вигляді рівняння регресії, яке враховувало вплив усіх значущих факторів.

13. В роботі відсутні чіткі технологічні обґрунтування використання губчастих матеріалів у сталеплавильному виробництві.

11. Висновок:

Дисертація Гришина Олександра Михайловича «Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів» є самостійною завершеною роботою, що має теоретичне і прикладне значення. Отримані здобувачем результати у сукупності вирішують актуальну проблему,

повністю відповідає тексту дисертації, а основні наукові положення, що містяться в них, ідентичні.

Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає всім вимогам пунктів 7 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого Постановою КМУ № 1197 від 17.11.2021 року, а її автор Гришин Олександр Михайлович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 - Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів.

Офіційний опонент
провідний науковий співробітник відділу
металургії чавуну Інституту чорної
металургії ім. З.І Некрасова НАНУ,
доктор технічних наук, с.н.с.



Ірина МУРАВЬОВА

Підпис Муравйової І.Г. засвідчую:

В.о. вченого секретаря Інституту чорної
металургії ім. З.І. Некрасова НАНУ, к.б.н.



Лариса ГАРМАШ