

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию **Ерохиной Ольги Олеговны** на тему: «Повышение окислительной стойкости графитизированных электродов электродуговых печей», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

1. Актуальность темы диссертации

При осуществлении технологических процессов, в которых применяются дуговые печи (производство кремния, ферросплавов, стали и др.), возникает нежелательное явление – окисление электродов, изготовленных из графитизированных углеродных материалов. Традиционные способы повышения окислительной стойкости аналогичных материалов имеют особенности эксплуатации. Так, стеклообразные покрытия, например, не являются в достаточной степени стойкими к окислению при повышенных температурах и могут загрязнять образующийся расплав. Покрытия на основе карбидов не применяются для крупногабаритных изделий из-за высокой стоимости как самого покрытия, так и способа нанесения. Исследование механизмов окисления графита электродных марок и разработка решений, приемлемых для электродов именно электродуговых печей, являются актуальными, поскольку позволяет снизить экономические затраты на изготовление изделия и экологическую нагрузку на окружающую территорию вблизи расположения заводов, эксплуатирующих данные металлургические агрегаты.

2. Научная новизна

Определен механизм окисления электродного графита в условиях эксплуатации в электродуговых печах. Проведены сравнения между электродами разных марок (UHP, HP, SHP). Установлено, что взаимодействие между оксидом хрома и углеродсодержащими материалами, в том числе электродным графитом или каменноугольным пеком, может проходить при температуре 1400 °С с образованием карбида хрома. Установлена положительная корреляция повышения устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению при формировании защитного покрытия, содержащего в себе карбидообразующие оксиды. Определено, что при прохождении через

ОТЗЫВ

ВХ. № 8-547 от 09.12.24
АУ УС

электрод электрического тока на его поверхности происходят реакции образования карбидов (благодаря Джоулеву нагреву) из карбидообразующих оксидов, в результате чего формируется сплошное защитное покрытие.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Проведен значительный объем методических, теоретических и экспериментальных исследований. Степень достоверности результатов исследования обусловлена их соответствием известным тенденциям развития электродной отрасли, ранее полученным результатам и разработкам в соответствующей отрасли, а также доказывается с позиций современной теории металлургических процессов, статистической значимостью факторов, использованных в экспериментальных исследованиях, применением различных методов физико-химического анализа.

4. Научные результаты, их ценность

Определено, что в высокотемпературных условиях для окисления графита характерны два режима, где при температуре до 800 °С активно окисляется первичное связующее; в температурном диапазоне от 800 °С до 1100 °С окисление происходит в смешанном режиме (согласно проведенным кинетическим исследованиям). Разработана модель, позволяющая оценивать скорость окисления электродов. Полученные данные могут использоваться для разработки решений по повышению окислительной стойкости электродов в зависимости от температур эксплуатации и характера окисления. Оценка окислительной стойкости графитовых изделий предлагаемых решений может быть упрощена при использовании разработанной модели окисления.

Предложено решение по повышению устойчивости к высокотемпературному окислению графитизированных электродов электродуговых печей более чем в 1,5 раза благодаря формированию защитного покрытия, состоящего из смеси каменноугольного пека (более 70 мас. %) и карбидообразующих оксидов (до 30 мас. % оксида или смеси оксидов кремния, хрома, титана), карбонизированного при температурах выше 700 °С. Предлагаемое решение позволяет рассматривать любой карбидообразующий оксид как потенциальный компонент защитного покрытия. Внедрение разработанного решения позволяет снизить

себестоимость производства стали на 0,5 % благодаря нанесению на поверхность электродов стойких к окислению покрытий.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 4 статьях, в том числе в изданиях, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации, а также входящих в международные базы данных и системы цитирования; автором получен 1 патент на изобретение (в соавторстве).

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Разработано решение по защите графитированных электродов от высокотемпературного окисления, рекомендованных к внедрению на предприятиях, эксплуатирующих дуговые печи и производящих электроды для электродуговых печей (патент РФ № 2788294 «Способ защиты графитированных электродов от высокотемпературного окисления»). Результаты диссертационного исследования автора использованы в ООО «Ставрстрой» (имеется акт о внедрении (использовании) результатов диссертации от 10.09.2024).

Предложены методика и установка, позволяющие определять механизм и скорость окисления графита электродных марок.

Научные и практические результаты могут быть использованы в учебном процессе при подготовке обучающихся по направлению «Металлургия».

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Рекомендуется использование результатов работы на российских и зарубежных предприятиях производства электродов для электродуговых печей, а также на предприятиях, эксплуатирующих дуговые печи (ПАО «Северсталь», АО «Кремний», ОАО «Красцветмет» и др.).

7. Общая характеристика работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы (из 181 источника), 2 приложений; содержит 123 страницы машинописного текста, 54 рисунка, 10 таблиц. Основные результаты диссертации докладывались автором на Российских и международных научных конференциях различного уровня. Необходимо отметить аккуратность оформления текста диссертаций; графический материал

достаточно полно иллюстрирует проведенные автором исследования. Автореферат отвечает основному содержанию диссертации.

8. Замечания и вопросы по работе.

Автором проведены достаточно интересные и серьезные исследования, получены новые результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью. Однако при ознакомлении с диссертацией и авторефератом возникли следующие вопросы и замечания.

1. В диссертационной работе основное внимание уделено оксиду хрома в качестве компонента защитного покрытия, рекомендуемого к применению для электродов дуговых сталеплавильных печей. Есть ли специфические отличия при применении диоксида кремния в качестве компонента защитного покрытия (вместо оксида хрома)?

2. Может ли использоваться микросилика (техногенный продукт карботермического процесса получения металлургического кремния) в качестве компонента защитного покрытия вместо природных кварцита, кварцевого песка?

3. На стр. 20 диссертации автор пишет: «Большим параметром прочности характеризуются изделия с повышенным..». Что автор имеет в виду под «большим параметром»?

4. На рис. 5 (стр. 21 диссертации) на схеме отсутствует стрелка подачи пека в общую массу.

5. На стр. 22 диссертации указывает: «Графитизация характеризуется электротермическим нагревом электродов до температур свыше 2300 °С, что связано со значительными экономическими издержками». Просьба пояснить: как этот процесс может, как пишет автор, характеризоваться нагревом? И с чем связаны (в данном контексте предложения) экономические издержки?

6. В главе 1 диссертации автором дано подробное описание применения электродов в металлургических процессах, их производство, проблемы со стойкостью к окислению. В том числе упомянут процесс получения металлургического кремния в электродуговых (руднотермических) печах. Однако не могу согласиться с некоторыми утверждениями автора при описании данного процесса. Так, автор указывает (см. стр. 49):

- «В промышленности широкое распространение получили карботермические методы восстановления оксидов до чистых металлов» - в металлургии кремния термин «чистые» явно не подходит, поскольку

кремний высокой чистоты (сверхчистый, полупроводниковый) получается при дальнейшей химической очистке полученного на металлургическом предприятии кремния в совокупности с кристаллизационными методами рафинирования;

- «металлического», «металлургического» - по тексту диссертации нет единообразия в данном термине;

- «...карботермические методы восстановления оксидов ...повсеместно реализуется технология производства металлического кремния, используемого в солнечных батареях..» - кремний, получаемый карботермическим способом в руднотермических печах не используется напрямую в солнечных батареях, для этого кремний должен пройти дополнительную очистку от примесей (см. выше);

- «В качестве сырья используются высококачественный кварцевый песок (оксид кремния)» - в промышленности не используется мелкофракционный кварцевый песок, поскольку тогда бы требовался процесс предварительного окускования, который не используется на предприятиях; применяются природные кварциты, дробленные до кусков определенного размера;

- «...качестве углеродсодержащих материалов используют смеси древесного угля и кокса» - не совсем верно, поскольку нет уточнения – какой именно кокс? (используется только один вид кокса), а также не указаны другие составляющие смеси восстановителей, используемые на кремниевых предприятиях;

- «...смеси древесного угля и кокса, которые с одной стороны позволяют обеспечить достаточным количеством С расплав» - не совсем понятно: «обеспечить углеродом расплав»? Что автор имеет в виду?

7. В тексте диссертации автором используются некорректные, на мой взгляд, выражения, термины и ед. измерения: 1) стр. 35 – «...в условиях электролиза магния» (вместо «...электролиза расплава хлорида магния»); 2) стр. 37 – «нагрев от дугообразования»; 3) стр. 49 – «Значительным негативным фактором является отсутствие сродства оксида кремния к углеродным материалам» («химическое сродство» – это одно, а «сцепляемость, адгезия» – это другое); 4) стр. 58 – «Ожидалось, что оксид железа потенциально будет влиять на температуру образования карбида хрома, снижая ее, однако в случае фазовых диаграмм данный эффект не наблюдается»; 5) стр. 63 – «ПО, собирая данные, строило графики в реальном времени для анализа хода

эксперимента»; 6) стр. 66 – «На рисунке 27 представлены подготовленные образцы, покрытые с использованием данной методики»; 7) стр. 90 – «Как в случае исследования спекаемости образцов оксидов с каменноугольным пеком, для оксида хрома было характерным расположение над частицами углеродсодержащих.». Незаконченное предложение, просьба дополнить. 8) «охарактеризовка» (стр. 33), «водный пар» (стр. 37, 43), «ядерный графит» (стр. 39), «глиноземистость» (стр. 58), «иглистая фаза» (стр. 94), также используется устаревший термин «окись», некоторые единицы измерения указаны не в системе СИ (мм. рт. ст., атм).

8. На стр. 59 приведен химический состав: «50% С, 36,23% Al₂O₃, SiO₂, 5,8% K₂O, 7,87 Cr₂O₃, 0,1 Fe₂O», однако не указано %-ое содержание SiO₂, а на рисунке 22 диоксид кремния вообще отсутствует.

9. По тексту нет ссылок на рисунки 52 и 53 (глава 4, стр. 94, 95). Просьба пояснить – что на них изображено и какой вывод из данных результатов сканирующей электронной микроскопии следует.

10. Какие температуры являются максимальными для эксплуатации покрытых предлагаемыми покрытиями графитизированных электродов?

Однако отмеченные недостатки и высказанные замечания существенно не снижают научной ценности проведенного автором диссертационного исследования, его актуальности и практической значимости.

9. Заключение по диссертации

С учетом актуальности выбранного направления, научной обоснованности, оригинальности и новизны предложенных технологических решений, а также их значения для повышения стойкости в период эксплуатации электродов электродуговых печей, имеющих важное значение для развития металлургической отрасли, можно сделать вывод о том, что диссертация является законченной научно-квалификационной работой.

Диссертация «Повышение окислительной стойкости графитизированных электродов электродуговых печей», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-

Петербургского горного университета Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм,
а ее автор – Ерохина Ольга Олеговна – заслуживает присуждения ученой
степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия
черных, цветных и редких металлов.

29.11.2024

Официальный оппонент,
Заведующий кафедрой
«Metallургия цветных металлов»
доктор технических наук, профессор



Немчинова
Нина Владимировна

Сведения об официальном оппоненте:

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Почтовый адрес: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Официальный сайт в сети Интернет: <https://www.istu.edu/>

эл. почта: ninavn@istu.edu, ninavn@yandex.ru,

раб. телефон: +7 (3952) 405-116

