

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТА ЖЕЛЕЗА

А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова

В работе выполнен термодинамический анализ карботермического восстановления хромита железа FeCr_2O_4 с использованием программного комплекса «АСТРА-4». Результаты расчета подтверждены экспериментальными данными гравиметрического анализа, результатами рентгеноспектрального микроанализа металлических продуктов восстановления и использованы для обоснования разрабатываемого авторами варианта «газофазно-твердофазного» механизма карботермического восстановления термодинамически прочных оксидов.

Хром и железо являются основными восстанавливаемыми компонентами хромовых руд, они входят в состав минерала хромита, имеющего сложный состав и часто представляемого упрощенной формулой $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_4$. Термодинамический анализ восстановления железа и хрома для условий выплавки феррохрома проводился многократно различными исследователями. Анализу подвергались отдельные уравнения химических реакций восстановления оксидов до металла или карбида определенного состава, рассчитывались термодинамические температуры начала реакций. На основании этой информации делались выводы о термодинамической вероятности реализации той или иной последовательности восстановления.

В настоящее время появились новые «инструменты» термодинамического анализа (программные комплексы совместно с базами данных), которые позволяют анализировать совокупность конкурирующих реакций в многокомпонентных и многофазных системах. С другой стороны, совершенствуются представления о механизме карботермического восстановления, что требует термодинамической проверки и обоснования новых взглядов.

В нашей работе для термодинамического анализа карботермического восстановления модельного вещества – хромита железа, – в рамках представлений о «газофазно-твердофазном» механизме восстановления применен программный комплекс «АСТРА» (Автоматизированная Система Термодинамических РАсчетов) [1].

Основные представления о механизме карботермического восстановления

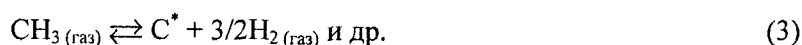
В настоящее время единой модели механизма карботермического восстановления термодинамически прочных оксидов нет, существуют несколько частных моделей, которые в зависимости от типа оксида (термодинамически прочный или нет) и конкретной ситуации описывают процесс карботермического восстановления или его отдельные стадии. Перечислим некоторые модели:

- контактная схема. Взаимодействие происходит в точках контакта твердых фаз – оксида и углеродсодержащего материала [2–4];
- диссоциативная схема. Восстановление осуществляется в результате диссоциации оксида металла с последующим взаимодействием газообразного кислорода с углеродом [2–4];
- двухстадийная схема (адсорбционно-автокаталитическая). В настоящее время считается наиболее разработанной. Основным восстанавливающим агентом считается монооксид углерода СО. Роль твердого углерода сводится к регенерации СО по реакции газификации [2–4];
- оксид-сублимационная схема. Восстановление осуществляется через этап возгонки оксида металла с последующей конденсацией (адсорбцией) паров оксида на поверхности твердого углерода, где и происходит восстановление [5];
- газокарбидная схема. Предполагается, что восстановление идет за счет переноса углерода к оксиду металла газообразными карбидами восстанавливаемого металла [6];
- электрохимическая схема. Как составная часть рассматривается во многих сложных схемах восстановления [2, 3, 5, 7]. Обычно схема применяется для описания диффузии катионов металла, анионов кислорода и электронов в кристаллической решетке оксида, когда восстановитель (газообразный или твердый) не может проникнуть внутрь оксидной частицы, а только контакти-

рует с ее поверхностью. В последнее время интенсивно разрабатывается вариант схемы, в котором электрохимический механизм восстановления распространяется на весь кусок руды, состоящий из смеси зерен восстанавливаемых минералов и прослоек вмещающей породы [8];

– схема восстановления неустойчивыми газовыми частицами [9, 10]. В данной схеме основная роль отводится неустойчивым газообразным углеродсодержащим молекулам, в частности – субоксиду C_3O_2 , который распадается на монооксид углерода и атомарный углерод С. Последний выделяется на поверхности твердого оксида и является его непосредственным восстановителем.

В рамках данной работы не обсуждаются достоинства и ограничения моделей. Мы придерживаемся мнения, что восстановление кусковых хромовых руд твердыми углеродсодержащими материалами (графитом, коксом, углем) осуществляется по смешанному «газофазно-твердофазному» механизму. Непосредственным восстановителем оксидов являются атомы углерода, которые доставляются к поверхности зерен хромита по трещинам в зернах и по порам вмещающей породы газообразными углеродсодержащими молекулами. Переносчиками углерода, а также самостоятельными восстановителями, могут быть неустойчивые молекулы и радикалы, например C_3O_2 , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH и др., которые в результате многократного повторения актов распада и соединения



доставляют химически активные атомы углерода C^* вглубь куска руды. Роль газовой фазы в процессах восстановления и возможность существования активных газообразных молекул неоднократно обсуждались [10–19].

Восстановление оксидов углеродом, доставленным на поверхность зерен хромита, осуществляется, на наш взгляд, на поверхности зерна за счет диффузии катионов и анионов в решетке хромита по направлению к поверхности зерна, т.е. является твердофазным и имеет электрическую (или электрохимическую) природу. Более спорными являются вопросы о скорости и направлении перемещения ионов, о последовательности и о месте выделения металлов в зерне хромита.

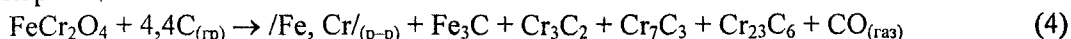
Методика термодинамического анализа

Термодинамический анализ проводили с использованием программного комплекса «АСТРА-4». Методика расчетов карботермического восстановления заключалась в следующем. Исходный состав системы (шихту) задавали в соответствии с реакциями восстановления. Общее давление задавали неизменным $P = 1$ атм, что соответствует условиям рудотермического процесса в открытой печи. В качестве переменного параметра задавали температуру T и рассчитывали равновесные составы, начиная с температуры $600^\circ C$ с шагом по 25 или $10^\circ C$. Такая последовательность расчета равновесных состояний соответствует постепенному нагреву шихты в рудовосстановительной печи. Рассмотрены два варианта расчетов восстановления оксидов: до индивидуальных карбидов и металлического раствора; до раствора металлов и карбидов.

Термодинамические характеристики раствора металлов и карбидов описывали в рамках модели идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) [20]. В модели ИРПВ в качестве компонентов раствора выбираются как простые вещества (например, Fe, Cr, C), так и соединения, образуемые данными элементами (например, Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$), причем термодинамические свойства индивидуальных веществ сохраняются и в растворе. Практика термодинамического моделирования на растворах Fe–Si–C, имеющих сильное взаимодействие между компонентами, показала, что модель ИРПВ адекватно описывает экспериментальные зависимости активностей от элементного состава раствора.

Восстановление $FeCr_2O_4$ до карбидов и металлического раствора

Данный вариант расчета соответствует восстановлению избыточным (на 10 %) количеством углерода по сравнению со стехиометрически необходимым. Результаты расчета восстановления в соответствии со схемой реакции



приведены на рис. 1.

При температурах до 800 °С основными устойчивыми конденсированными веществами в системе являются хромит FeCr_2O_4 (82,3 мас.%) и графит (17,6 мас.%). При нагреве более 800 °С создаются термодинамические условия для восстановления железа из хромита, что проявляется в уменьшении количества хромита от 82,3 мас.% до нуля при 1010 °С и появлению железа, связанного в карбид Fe_3C (до 25 мас.% в конденсированной фазе). В качестве одного из продуктов восстановления железа из хромита FeCr_2O_4 появляется индивидуальный оксид хрома Cr_2O_3 (до 62,3 мас.% в системе). Интенсивное восстановление хрома из оксида Cr_2O_3 начинается с температуры ≈ 1100 °С, что проявляется в уменьшении количества Cr_2O_3 и, параллельно, в увеличении количества карбидов хрома. Завершается восстановление оксидов к температуре 1500 °С, когда всё железо и хром извлечены из оксидов, и количество конденсированных оксидов уменьшается до нуля.

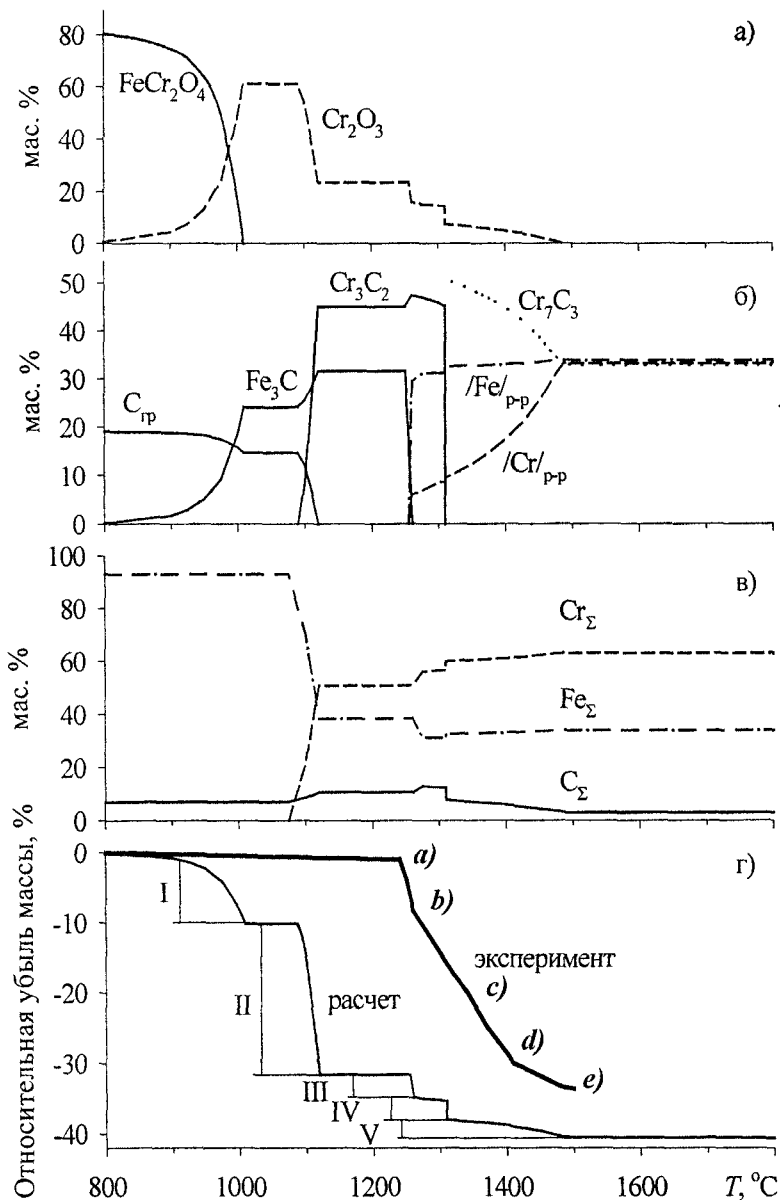
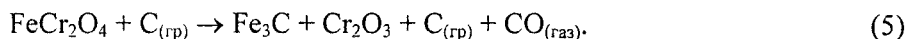


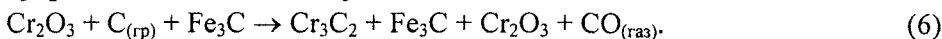
Рис. 1. Продукты восстановления хромита железа графитом в зависимости от температуры: а) изменение количества оксидов; б) изменение количества графита, карбидов, железо-хромового раствора; в) изменение состава металлического продукта восстановления; г) относительная убыль массы конденсированных веществ

Рассмотренные этапы восстановления хромита отражаются на кривой уменьшения массы в виде «спусков» и горизонтальных участков, которые можно связать со следующей последовательностью восстановления.

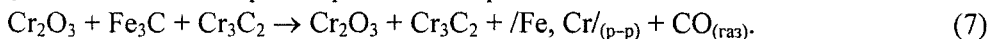
Этап I (800...1010 °С). Восстановление железа из хромита FeCr_2O_4 с образованием карбида Fe_3C :



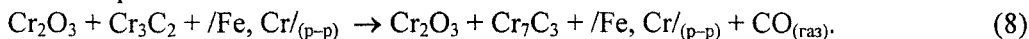
Этап II (1090...1120 °С). Начало восстановления хрома из оксида Cr_2O_3 графитом с образованием карбида хрома Cr_3C_2 . Количество молей Fe_3C остается неизменным:



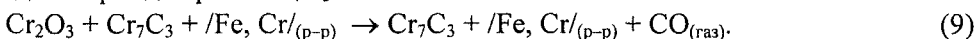
Этап III (1260...1270 °С). Продолжение восстановления хрома из его оксида Cr_2O_3 , восстановитель – углерод карбида железа Fe_3C , который исчезает полностью, продукты восстановления – карбид хрома Cr_3C_2 и металлический раствор железа и хрома:



Этап IV (1310 °С). Продолжение восстановления хрома из его оксида Cr_2O_3 , восстановитель – углерод, высвобождающийся в результате распада карбида Cr_3C_2 и образования обедненного углеродом карбида Cr_7C_3 . Продукты восстановления – карбид хрома Cr_7C_3 и хром в металлический раствор железа и хрома:



Этап V (1310...1500 °С). Завершение восстановления хрома в металлический раствор из его оксида Cr_2O_3 углеродом карбида хрома Cr_7C_3 :



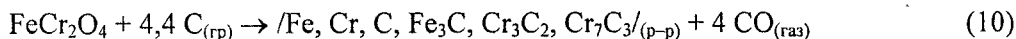
При 10 %-ном избытке углерода в шихте низкоуглеродистый карбид Cr_{23}C_6 не образуется. Продукт восстановления состоит, в среднем, из 34 мас.% Fe и 33 мас.% Cr в виде металлического раствора, и 33 мас.% карбида хрома Cr_7C_3 . Валовый состав сплава по элементам, мас.-%: 63,1 Cr; 33,9 Fe; 3,0 C.

На рис. 1г вместе с расчетными результатами нанесены экспериментальные данные об изменении массы конденсированных веществ по ходу восстановления синтетического хромита железа FeCr_2O_4 графитом ГЛ-1 при нагреве до 1500 °С со скоростью 15 град/мин в атмосфере аргона и монооксида углерода (реагенты брали в виде порошков фракции менее 80 мкм). Кинетическая температура начала интенсивного восстановления соответствует достижению состояния собственной электрической проводимости в хромите железа и составляет 1230...1250 °С. Данная температура превышает расчетные термодинамические температуры начала восстановления и железа, и хрома, поэтому следовало бы ожидать одновременного восстановления железа и хрома из хромита. Однако характер зависимости уменьшения массы соответствует расчетному: явно выражена двухступенчатость, соответствующая последовательному восстановлению железа (участок *ab*), затем хрома (участок *bcd*). По мере повышения температуры до 1500 °С восстановление хрома замедляется, что может быть связано с последовательным образованием карбидов хрома (участки *bc*, *cd*, *de*) и затруднением восстановления, как это и следует из результатов термодинамического расчета.

Аналогичная последовательность образования карбидов и металлического раствора в качестве продуктов карботермического восстановления хромитовых руд установлена экспериментально методом рентгеноструктурного анализа в работе [21].

Восстановление FeCr_2O_4 до металлов и карбидов, образующих идеальный раствор продуктов взаимодействия (ИРПВ)

Результаты расчета восстановления в соответствии со схемой реакции



приведены на рис. 2. В расчете принято, что жидкий углеродистый феррохром уже может существовать при температурах выше 1400 °С [22], поэтому результаты расчета представлены в комбинированной форме. До 1400 °С учитывается образование индивидуальных карбидов, после 1400 °С – образование жидкого ИРПВ.

Образование ИРПВ практически не влияет на валовое соотношение между железом, хромом и углеродом в феррохроме (см. рис. 2в). Однако резко изменяется состав продуктов восстановле-

ния – в расплаве ИРПВ, наряду с атомарными железом, хромом и углеродом, появляются группировки, отвечающие по составу карбидам Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 (см. рис. 2б). В результате химического взаимодействия между компонентами раствора углерод дополнительно «закрепляется» в расплаве, его термодинамическая активность уменьшается. По этой причине восстановление остатков оксида хрома углеродом металлического расплава затрудняется, и верхняя температурная граница завершения восстановления сдвигается до $1600\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. на $100\text{ }^\circ\text{C}$ дальше, чем при расчете восстановления с образованием индивидуальных карбидов.

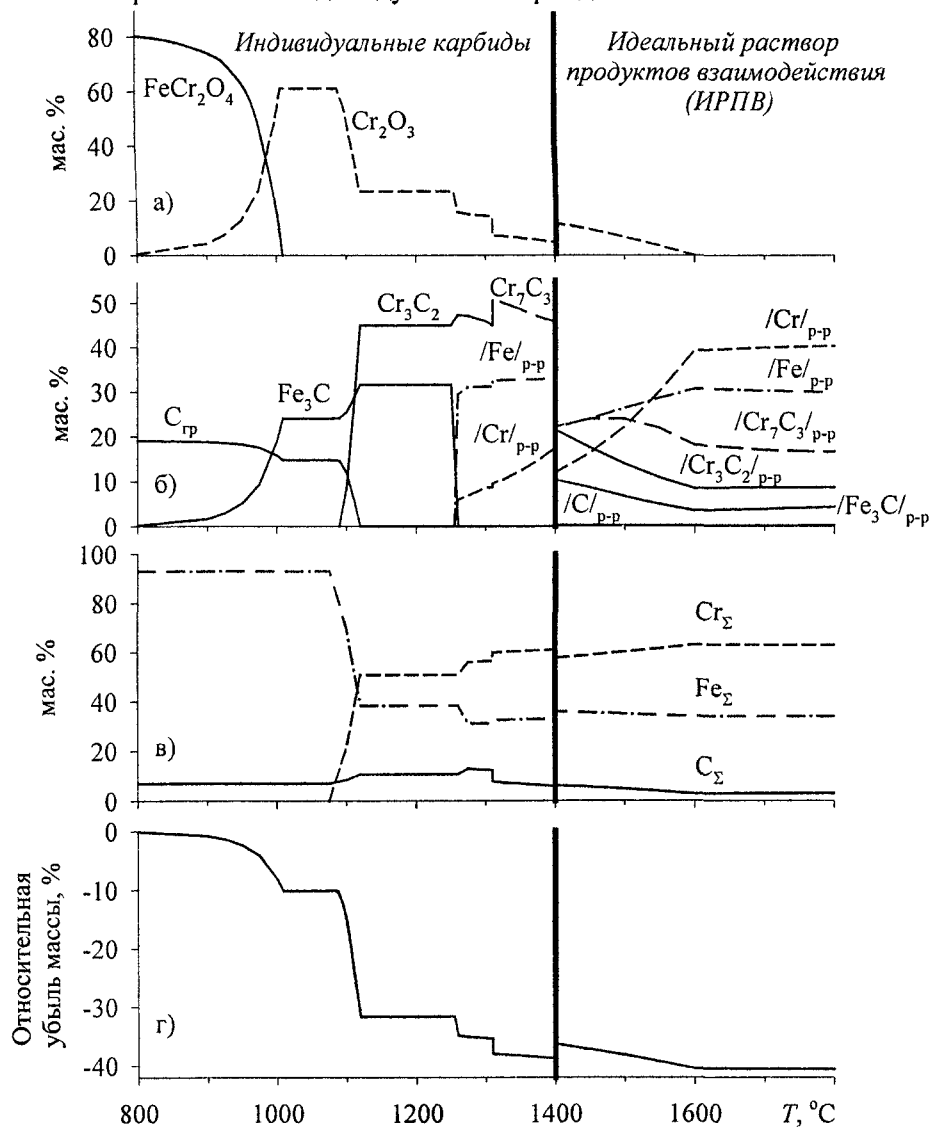


Рис. 2. Продукты восстановления хромита железа графитом в зависимости от температуры (с учетом образования ИРПВ): а) изменение количества оксидов; б) изменение количества графита, карбидов, железо-хромового раствора и состава ИРПВ; в) изменение состава металлического продукта восстановления; г) относительная убыль массы конденсированных веществ

Восстановление FeCr_2O_4 увеличивающимися количествами восстановителя

Рассмотренная выше последовательность восстановления железа и хрома соответствует условиям стехиометрического или немного большего соотношения оксидов и углеродистого восстановителя. Иная картина наблюдается в случае восстановления хромитов меньшими (по сравнению со стехиометрически необходимым) количествами углерода.

Газофазный этап восстановления предполагает, что вглубь пористого куска руды восстанавливающий агент – углерод, – доставляется по механизму транспортных реакций углеродсодержащими газообразными молекулами. По мере проникновения вглубь куска руды газообразные

молекулы распадаются с высвобождением углерода, который и восстанавливает металлы из оксидов. Наибольшая концентрация газовых молекул наблюдается в поверхностных слоях куска руды, далее, вглубь куска, в соответствии с законами диффузии, концентрация молекул уменьшается. Очевидно, что аналогичная закономерность будет характерна и для углерода C^* – по мере продвижения вглубь куска руды его количество будет уменьшаться.

В связи с рассматриваемым механизмом представляет практический интерес проанализировать с термодинамических позиций последовательность восстановления хромитов в условиях «диффузионного» распределения углерода по глубине куска руды – от нулевых значений в центре куска до стехиометрических количеств и избытка углерода на поверхности.

На рис. 3 приведены результаты расчета восстановления хромита железа увеличивающимся количеством графита при 1500 °С в соответствии со схемой реакции (учитывается образование ИРПВ):

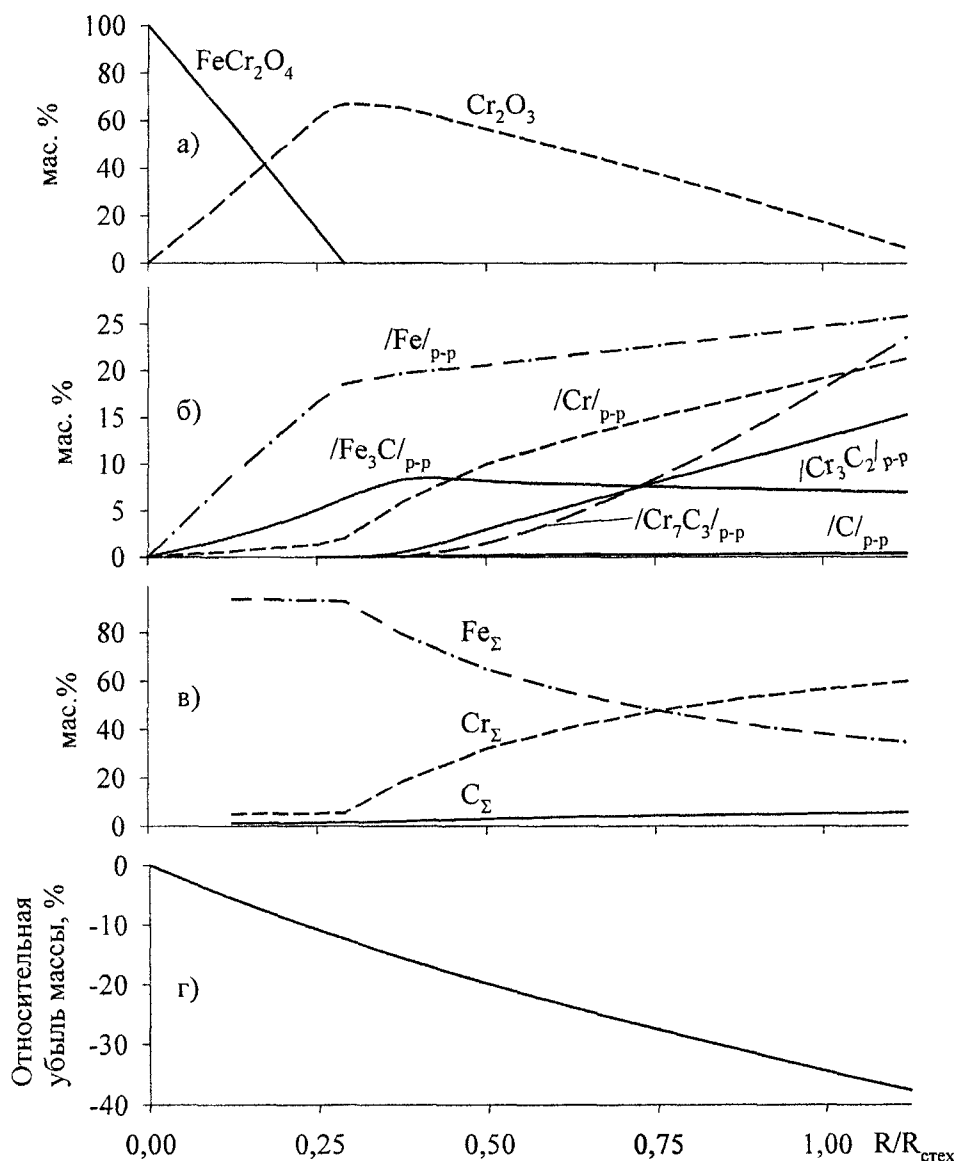
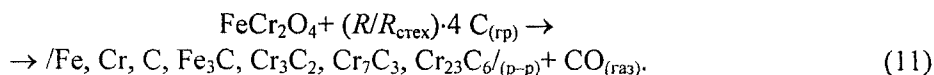


Рис. 3. Продукты восстановления хромита железа увеличивающимся количеством графита при температуре 1500 °С (с учетом образования ИРПВ):
а) изменение количества оксидов; б) изменение состава ИРПВ;
в) изменение состава металлического продукта восстановления;
г) относительная убыль массы конденсированных веществ

Последовательность, тип, количество продуктов при восстановлении нарастающими количествами восстановителя резко отличаются от восстановления стехиометрическим количеством графита.

При малых расходах восстановителя ($R/R_{\text{стех}} = 0...0,50$), в условиях недостатка углерода, в качестве продуктов восстановления сразу образуются и металлическое железо с хромом, и карбид железа Fe_3C , причем карбида образуется в 3...5 раз меньше, чем металлов (см. рис. 3). При стехиометрическом же расходе углерода и постепенном нагреве шихты сначала образуются исключительно карбиды (Fe_3C с 900°C , Cr_3C_2 с 1100°C), а металлические железо и хром появляются после 1250°C (см. рис. 1). При увеличении расхода восстановителя $R/R_{\text{стех}}$ свыше 0,5 начинают образовываться карбиды хрома, их доля непрерывно растет и достигает наибольших значений при стехиометрическом и избыточном количестве восстановителя.

Расчеты показывают, что продукты восстановления должны отличаться и по суммарному содержанию углерода. При восстановлении стехиометрическим количеством графита первые же порции феррохрома содержат более 8 мас.% С. При восстановлении нарастающими количествами восстановителя содержание углерода в металле увеличивается от 1,2 до 5,6 мас.% С при расходах $R/R_{\text{стех}}$ от 0,125 до 1,125. Таким образом, первые капли восстановленного металла в глубине куска руды должны быть хромистым низкоуглеродистым чугуном. По мере приближения к поверхности куска металл должен обогащаться хромом и углеродом, а на поверхности должны присутствовать капли углеродистого феррохрома.

Результаты термодинамического расчета находят качественное подтверждение в экспериментах по карботермическому восстановлению кусковых хромовых руд. Основной минеральной составляющей исследованной руды Волчьегогорского месторождения является хромит, содержащий повышенное количество железа (табл. 1), что сближает его по составу с модельным хромитом железа FeCr_2O_4 в расчетах.

Куски руды в виде параллелепипедов $5 \times 5 \times 10$ мм помещали в корундовый тигель и равномерно засыпали графитом со всех сторон. Далее осуществляли нагрев тигля в печи дериватографа Q-1500D до температуры 1500°C со скоростями нагрева от 3,75 до 15 град/мин. После охлаждения образцы разрезали, делали поперечный шлиф и изучали состав продуктов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на анализаторе «Самеса MS-46». В табл. 2 приведен

Таблица 1
Химический состав руды и хромита Волчьегогорского месторождения (Уфалейский массив)

Образец	Содержание компонента, мас.%								
	Cr_2O_3	$\text{FeO}_{(\text{общ})}$		MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	п.п.п.	Сумма
Руда	26,90	13,77		23,44	10,41	17,48	0,1	7,00	99,10
Хромит	Cr_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	п.п.п.	Сумма
	57,32	16,77	12,34	9,05	4,52	не.обн.	не.обн.	—	100,0

Таблица 2
Химический состав металлических выделений в кусковом образце руды Волчьегогорского месторождения (Уфалейский массив) по результатам РСМА

Расстояние от поверхности, мкм	Состав металла, мас.%				
	Fe	Cr	Si	Сумма	С (по разности)
200...50	96,6	1,6	0	98,75	1,25
	82,4	14,3	0,12	96,90	3,10
	79,6	16,8	0	96,37	3,63
50...10	65,2	30,4	0,04	95,61	4,39
	52,0	40,4	0	92,98	7,02
	41,5	52,4	0	94,05	5,95
10...0	29,8	63,7	0,10	93,69	6,31
	33,1	60,0	0,06	93,35	6,65
	37,8	54,6	0	92,79	7,21

состав некоторых однородных по структуре капель металла (размер капель 2...10 мкм), находящихся на различном расстоянии от поверхности куска, контактировавшей с графитом. Образец руды имел мелкопористую структуру, что обеспечивало равномерную фронтальную диффузию газообразных молекул восстановителя внутрь куска руды.

Из результатов анализа следует, что несмотря на искажающее влияние кинетических особенностей реального процесса восстановления проявляется тенденция, установленная при термодинамическом моделировании: в центральных зонах, в условиях недостатка восстановителя, преимущественно формируются металлические выделения, обогащенные железом. По мере приближения к поверхности куска и увеличения количества восстановителя металл обогащается хромом. Аналогичную картину наблюдал Кадарметов Х.Н. [23] в кусках частично восстановленной руды Кемпирсайского месторождения.

Суммарное содержание примесных элементов (Mn, Ti, Ni, и др.) в металлических выделениях не превышает десятых долей процента, поэтому невязку состава до 100 мас.% (см. табл. 2) можно отнести на углерод. Факт наличия больших количеств углерода в металлических выделениях в глубинных слоях куска руды, не имеющих непосредственного контакта с твердым углеродсодержащим восстановителем, кажется необычным. Однако данный факт объясняется в рамках предложенной выше модели «газофазно-твердофазного» восстановления – углерод доставляется внутрь куска руды газовыми углеродсодержащими молекулами по порам и трещинам. В работе Жакибекова Т.Б. и Такенова Т.Д. [24] изучалась структура кусков хромитовой руды Южно-Кемпирсайского месторождения, извлеченных из различных горизонтов рудотермической электропечи, выплавлявшей феррохром марки ФХ800 (ГОСТ 4757-79), и методом рентгеноспектрального микроанализа – состав металлических капель продуктов восстановления. В результате «...исследование глубинных участков реликтов хромитовых руд, недоступных непосредственному взаимодействию с углеродом кокса, выявило наличие значительного количества металлических корольков, расположенных преимущественно в трещинах между зернами хромшпинелида...Анализ выявил практически полное восстановление оксидов железа и частичное восстановление оксидов хрома. Лазерным микроанализатором ЛМА-10 определена концентрация углерода и серы в корольках металла (соответственно 5,43 и 0,011 %)». Таким образом, наличие углерода в металлических корольках является экспериментальным подтверждением возможности газофазной доставки углерода внутрь кусков хромовых руд. Содержание углерода в металлических выделениях, вычисленное по разности (см. табл. 2), соответствует диффузионному распределению восстановителя по глубине куска руды: в поверхностных слоях концентрация углерода наибольшая (6...7 мас.%); по мере удаления от поверхности снижается количество углерода, доставляемого внутрь куска, соответственно уменьшается и его концентрация в металлических выделениях – до 4...6, затем до 1..3 мас.%.

Литература

1. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.
2. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 646 с.
3. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – Ч. 1. – 671 с.
4. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Metallurgiya, 1956. – 515 с.
5. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболдаев. – М.: Metallurgiya, 1976. – 360 с.
6. Львов Б.В. О механизме и кинетике карботермического восстановления оксидов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1986. – № 1. – С. 4–9.
7. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1961. – Т. 1. – 412 с.; – М.: ИЛ, 1963. – Т. 2. – 275 с.
8. Роцин В.Е., Роцин А.В., Мальков Н.В. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд // Электрометаллургия. – 2000. – № 6. – С. 38–44.

9. Швейкин Г.П. Особенности механизма восстановления окислов тугоплавких металлов углеродом // Физико-химические основы и механизм реакций в твердых телах. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. – С. 172–188.

10. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом / В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин, Т.А. Тимошук, В.Н. Шалагинов, М.В. Калачева, С.И. Алямовский // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 2. – С. 57–66.

11. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // Успехи химии. – 1988. – Вып. 9. – Т. LVII. – С. 1419–1439.

12. Топорищев Г.А. и др. О механизме углетермического восстановления окиси хрома / Г.А. Топорищев, В.С. Волков, В.М. Гетманчук // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. – М.: Наука, 1977. – С. 132–135.

13. Металлургия будущего / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, А.В. Дигонский, Н.А. Дубинин. – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. – 128 с.

14. Пути интенсификации процесса производства углеродистого феррохрома / А.И. Строганов, В.М. Гетманчук, М.А. Рысс, А.П. Бушуев // Сборник трудов Челябинского электрометаллургического комбината. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1968. – С. 3–9.

15. Влияние добавки гидроокисей металлов на кинетику взаимодействия кварца с графитом / В.Г. Мизин, Г.А. Кошкин, Г.В. Серов, С.И. Гусев // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. – М.: Наука, 1977. – С. 151–155.

16. Поляков И.И., Кравченко В.А., Жердев И.Т. Экспериментальное исследование эффективности подачи парогазовой смеси в полые электроды ферросплавной электропечи // Повышение качества и эффективности производства ферросплавов: Тезисы докладов Всесоюзн. совещания. – М.: Черметинформация, 1979. – С. 101–102.

17. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. – М.: Наука, 1980. – 360 с.

18. Kitamura I., Shibata K., Takeda K. In-Flight Reduction of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 and Al_2O_3 by Ar – H_2 and Ar – CH_4 Plasma // ISIJ International. – 1993. – V. 33. – № 11. – P. 1150–1158.

19. Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Шмыга В.Б., Михайлов Г.Г., Сенин А.В., Герасимова Н.В. Интенсификация карботермического восстановления хромитов // Ферросплавы: Теория и технология производства: Юбилейный сб. научн. трудов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 58–72.

20. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 256 с.

21. Фазовые и вещественные превращения при углеродотермическом восстановлении ведущих элементов хромовой руды / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко, М.С. Карпунина, О.В. Марков // Известия вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 3. – С. 29–31.

22. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. изд. / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

23. Кадарметов Х.Н. Восстановление окислов железа и хрома по глубине куска хромовой руды // Известия АН СССР. Металлы. – 1975. – № 6. – С. 94–99.

24. Жакибеков Т.Б., Такенов Т.Д. Роль газозащитного восстановления при электротермии высокоуглеродистого феррохрома // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов: Тезисы докладов республ. научн.-техн. конференции. – Днепропетровск: ДМетИ, 1989. – С. 57.

Поступила в редакцию 25 апреля 2003 г.