

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
УГЛЕРОДОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТА ЖЕЛЕЗА**

Аннотация. В работе выполнен термодинамический анализ основных реакций в системах Cr-O-C и Cr-Fe-O-C, протекающих с образованием металлической и карбидной фаз различного состава. Определены температуры начала восстановления хромита Cr_2FeO_4 в условиях образования металлического продукта и карбидов при использовании в качестве восстановителей твердого углерода, карбида железа и карбида хрома. Подтверждена гипотеза о последовательности восстановления железа и хрома из хромита при температурах, исключающих появление жидких фаз. Предложена вероятная схема формирования металлической и карбидной фаз. Выполнено термодинамическое моделирование углеродотермического восстановления хромита железа при различном соотношении O/C, а также при введении в систему дополнительно Fe_3O_4 и Cr_2O_3 .

Ключевые слова: хромит железа, восстановление, карбиды, углерод, термодинамическое моделирование.

Annotation. A thermodynamic analysis of the main reactions in the Cr-O-C and Cr-Fe-O-C systems, occurring with the formation of metal and carbide phases of different composition, was performed. The temperatures for the onset of the reduction of Cr_2FeO_4 chromite were determined under the conditions for the formation of a metal product and carbides when solid carbon, iron carbide and chromium carbide are used as reducing agents. The hypothesis of the sequence of the reduction of iron and chromium from chromite at temperatures precluding the appearance of liquid phases was confirmed. A probable scheme for the formation of metal and carbide phases is proposed. Thermodynamic modeling of the carbon-thermal reduction of iron chromite was performed at different O/C ratios, as well as with the addition of Fe_3O_4 and Cr_2O_3 to the system.

Keywords: iron chromite, reduction, carbides, carbon, thermodynamic modeling.

Постановка проблемы

Физико-химические особенности восстановления хромита железа были предметом многих исследований [1-5], однако до настоящего времени нет единого представления как о механизме процесса, так и его физико-химических закономерностях. В большей степени это касается твердофазного восстановления, целью которого является получение губчатых лигатур. Сложность термодинамического анализа такого процесса заключается в его многовариантности. В зависимости от условий реализации процесса конечные продукты восстановления могут иметь различный фазовый и химический состав.

Химический и минералогический состав хромовой руды весьма разнообразен, что предопределяет сложную и многостадийную технологию ее переработки, которая сопровождается различными физико-химическими превращениями.

Хромит железа – Cr_2FeO_4 является основным хромсодержащим минералом хромовой руды. Хромит железа имеет сложную кристаллографическую структуру и не менее сложную структуру химических связей внутри молекулы. В литературе нет достоверных данных о закономерностях изменения кристаллографических характеристик шпинели в процессе ее восстановления, что также усложняет термодинамический анализ восстановления Cr_2FeO_4 .

Анализ последних исследований

По литературным сведениям и результатам наших исследований [1, 6-8] углеродотермическое восстановление хромита железа осуществляется по двухзвенному механизму А.А. Байкова. Восстановление с участием газовой фазы в значительной мере зависит также и от газопроницаемости кусков [9]. Для мелкокристаллических руд, представляющих собой зерна хромита, вкрапленные в рыхлую вмещающую породу, восстановление протекает по всему объему. Аналогичные результаты также были получены [10]. Многие исследователи придерживаются мнения о последовательном восстановлении железа и хрома из хромита Cr_2FeO_4 . Проведенный нами термодинамический анализ углеродотермического и комплексного восстановления хромовой руды [11], подтверждают данную гипотезу.

Цель исследования

Целью данной работы является термодинамический анализ закономерностей восстановления хромита железа углеродом при температурах, исключающих появление жидких фаз.

Основной материал исследования

При восстановлении Cr_2FeO_4 углеродом первым восстанавливается железо по реакции $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$. Расчет равновесной концентрации CO_2 показал изменения от 0,56% при 900°C до ~1,5% при 1350°C . Газовая фаза более чем на порядок обедняется диоксидом углерода по сравнению с реакцией $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$.

Этот сдвиг сохраняется и в случае образования карбида железа $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 5/3\text{CO} = 1/3\text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4/3\text{CO}_2$. Для указанных выше температур равновесный % CO_2 составляет 0,88 и ~0,6%, соответственно.

Полное восстановление хромита железа можно представить реакцией $\frac{1}{4} \text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \text{CO} = \frac{1}{4}\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{Cr} + \text{CO}_2$, при этом равновесная концентрация диоксида углерода при тех же температурах снижается до ~0,02 и 0,20%. В случае образования карбида хрома Cr_3C_2 состав газовой фазы по CO_2 составляет ~0,27% при 900°C и 0,32% при 1350°C . Наконец, в случае образования двух карбидов Cr_3C_2 и Fe_3C равновесная концентрация CO_2 – 0,32 и 0,28% при 900 и 1350°C , соответственно. Полученные результаты расчета равновесного состава газа для интервала температур 1173 - 1673 представлены на рисунке 1. Анализ полученных данных свидетельствует о достаточно близкой восстановимости хрома и железа, что создает предпосылки для параллельного восстановления железа и хрома из сложного оксидного соединения. Вероятнее всего это может иметь место на завершающей стадии восстановления железа.

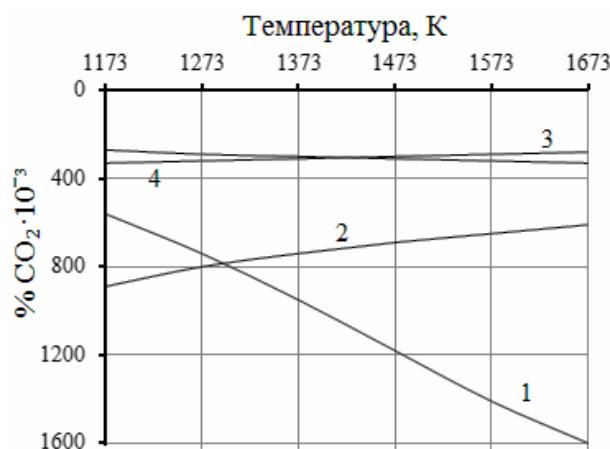


Рисунок 1 - Равновесный состав газовой фазы для реакций восстановления хромита железа:

- 1 - $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$;
- 2 - $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \frac{5}{3}\text{CO} = \frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{4}{3}\text{CO}_2$;
- 3 - $\frac{1}{4}\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \frac{11}{6}\text{CO} = \frac{1}{12}\text{Fe}_3\text{C} + \frac{1}{6}\text{Cr}_3\text{C}_2 + \frac{17}{12}\text{CO}_2$;
- 4 - $\frac{1}{4}\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \frac{5}{3}\text{CO} = \frac{1}{4}\text{Fe} + \frac{1}{6}\text{Cr}_3\text{C}_2 + \frac{4}{3}\text{CO}_2$

Сделанный вывод подтверждается температурами начала восстановления (T_h) Cr_2FeO_4 углеродом. Расчет T_h можно осуществить с достаточной точностью при малых концентрациях CO_2 в газовой фазе на основе соотношения $T_h = \Delta H^0 / (\Delta S^0 - R \cdot \ln K)$. При необходимости для различных значений $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$ расчет может быть выполнен по методике, описанной в [12].

В отсутствие растворов для реакций углеродотермического восстановления хромита железа $K = P_{\text{CO}}$, где P_{CO} , в свою очередь, практически равно общему давлению углеродсодержащих газов α . При условии $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$ для различных реакций в рассматриваемой системе T_h представлены в таблице 1.

Таблица 1

Температуры начала восстановления Cr_2FeO_4 углеродом при $\alpha = 1$

Уравнение реакции	$T_h, ^\circ\text{C}$
$1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 1/2\text{C} = 1/2\text{Fe} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CO}$	1306
$1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 4/6\text{C} = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CO}$	1302
$1/2 \text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 8/3\text{C} = 1/2\text{Fe} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{CO}$	1372
$1/2 \text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 17/6\text{C} = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{CO}$	1371
$1/2 \text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 17/7\text{C} = 1/2\text{Fe} + 1/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$	1387
$1/2 \text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 109/42\text{C} = 1/6\text{Fe}_3\text{C} + 1/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$	1386
$1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 1/2\text{Fe}_3\text{C} = 2\text{Fe} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CO}$	1322
$1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 8/3\text{Fe}_3\text{C} = 17/2\text{Fe} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{CO}$	1398
$1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 17/7\text{Fe}_3\text{C} = 109/14\text{Fe} + 1/7\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$	1412
$1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 2\text{Fe}_3\text{C} = 13/2\text{Fe} + \text{Cr} + 2\text{CO}$	1502
$1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 34/10\text{Cr}_3\text{C}_2 = 1/2\text{Fe} + 16/10\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$	1548

Каждую из приведенных реакций можно представить как совокупность реакций косвенного восстановления Cr_2FeO_4 и газификации $\text{C}_{\text{тв}}$ (или карбидов) углекислым газом $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, для которой равновесный состав газовой фазы рассчитывается по известному уравнению $\% \text{CO} = 50 \cdot K_{10} / P \cdot [\sqrt{1 + 4 \cdot P / K_{10}} - 1]$.

Результаты расчета представлены на рисунке 2. Полученные данные позволяют проанализировать фазовые превращения при восстановлении Cr_2FeO_4 углеродом с термодинамической точки зрения.

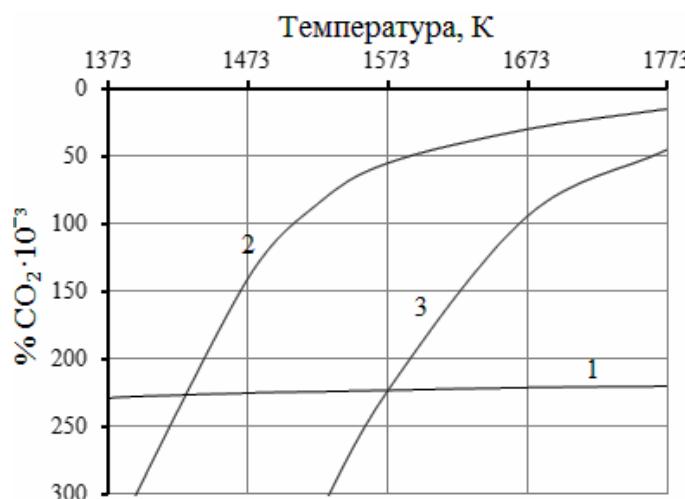


Рисунок 2 - Области устойчивого существования различных фаз при восстановлении Cr_2O_3 карбидами железа и хрома:
 1 – $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 17/9\text{CO} = 2/9\text{Cr}_3\text{C}_2 + 13/9\text{CO}_2$;
 2 – $\text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2 = 3\text{Fe} + 2\text{CO}$; 3 – $7/5\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO}_2 = 3/5\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$

Наряду с твердым углеродом в роли восстановителя могут выступать карбиды. Например, для реакции восстановления оксида хрома карбидом железа $1/2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 8/3\text{Fe}_3\text{C} = 17/2\text{Fe} + 1/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{CO}$ температура начала

восстановления при общем давлении 1 составляет 1398К. В случае восстановления оксида хрома высшим карбидом хрома $\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \frac{17}{7}\text{Cr}_3\text{C}_2 = \frac{109}{14}\text{Fe} + \frac{1}{7}\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$ высокая химическая прочность Cr_3C_2 обуславливает значительный рост T_h до ~1548К. Полученные T_h близки к результатам, полученным авторами [13].

Однако в указанной выше схеме не учтена возможность образования сложных карбидов за счет изоморфного замещения атомов хрома в решетке карбидов хрома атомами железа, что, вероятно, изменит термодинамику процесса. Следует подчеркнуть, что вовлечение карбидов в восстановление оксидных фаз создает возможность обезуглероживания получаемой железохромистой лигатуры.

Таким образом, T_h и равновесный состав газовой фазы служат подтверждением последовательности восстановления железа и хрома. Это справедливо при изотермическом и неизотермическом режимах процесса. Равновесный состав газовой фазы и относительно невысокие температуры при восстановлении оксидов железа будут термодинамически запрещать восстановление хрома. Однако при восстановлении хромита железа четкая последовательность превращений теряется, что обусловлено сложностью химических связей в молекуле Cr_2FeO_4 . Полученные термодинамические данные свидетельствуют о весьма близкой вероятности получения на первом этапе, как чистого железа, так и Fe_3C . В пользу карбида свидетельствует наличие в шихте свободного углерода на момент появления железа. Вместе с тем, C_{TB} и Fe_3C как восстановители по отношению к различным оксидам термодинамически весьма близки. Исходя из сказанного можно предположить, что образовавшееся $\text{Fe}_{\text{мет}}$ проходит процесс науглероживания, достигая предельного значения, превращается в карбид Fe_3C по реакции: $\text{Fe}_{\text{нac.C}} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$, которая термодинамически разрешена выше ~1063К. Таким образом, на начальном этапе восстановления в анализируемой системе, кроме исходных компонентов шихты, могут образоваться Fe и Fe_3C . Образующийся цементит может участвовать в процессе восстановления практически равноправно со свободным углеродом, однако строго термодинамически в области умеренных температур более предпочтителен C_{TB} .

При достижении условий начала восстановления хрома в системе, кроме частично восстановленного хромита и углерода, присутствуют $\text{Fe}_{\text{нac.C}}$ и/или Fe_3C . Процесс может развиваться по трем гипотетически возможным схемам:

а) образующиеся атомы хрома растворяются в $\text{Fe}_{\text{нac.C}}$, в результате формируется совместный металлический раствор;

б) атомы хрома по механизму замещения легируют цементит, образуя фазу M_3C ;

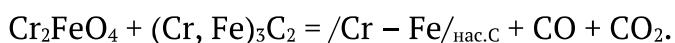
в) восстановленные атомы хрома образуют карбиды в последовательности $Cr_{23}C_6 \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_3C_2$, которые могут растворять атомы железа (на разных стадиях), либо взаимодействовать с карбидом железа по более сложной схеме.

Не может быть исключен и вариант параллельной реализации указанных схем. Хром обладает большим сродством к углероду, чем железо, т.е. является более сильным карбидообразующим элементом и вероятнее, что на базе именно карбида хрома формируется карбид $(Cr,Fe)_nC_m$. Однако, при наличии в системе карбида железа атомы хрома могут легировать его, образуя карбид $(Fe, Cr)_3C$. До настоящего времени нет единого мнения о растворимости хрома в цементите. По мнению [14,15] эта величина составляет 20 масс. %. Авторами [16] отмечается, что в цементите может растворяться до 18 % (ат.) Cr, что соответствует 21,18 масс. %. Нет однозначного мнения о существовании карбида Fe_7C_3 .

Не следует исключить возможность довосстановления оставшегося железа параллельно с восстановлением хрома, т.е. наложение этих процессов. В этом случае при наличии в системе C_{TB} запускается процесс формирования сложного карбида через образование $Cr_{23}C_6$ до $(Cr,Fe)_{23}C_6$. Учитывая, что скорость диффузии углерода выше, чем хрома, $Cr_{23}C_6$ превращается в Cr_7C_3 и в высший карбид при условии достаточного количества углерода в системе. Таким образом, углерод расходуется на восстановление и на карбидообразование. Термодинамически более предпочтителен процесс карбидообразования по реакции: $Cr_{23}C_6 + C = Cr_7C_3$ и далее до высшего карбида. Весьма сложно предположить, как эти превращения будут коррелироваться с формированием сложного карбида. Вероятность какого-либо варианта может быть оценена только при наличии термохимических данных для сложных карбидов.

Дефицит углерода при восстановлении Cr_2FeO_4 меняет термодинамическую картину процесса. На определенной стадии процесса, когда углерод полностью израсходован, функции твердого восстановителя переходят к карбиду $(Cr,Fe)_3C_2$. Вероятно, газификация такого карбида на начальном этапе связана с потерей углерода, связанного с железом, т.к. хром имеет более сильное сродство к углероду. Об этом косвенно свидетельствуют T_h и равновесный состав газовой фазы для углекислотной газификации Fe_3C и Cr_3C_2 . Потеря карбидом углерода и части железа приводит к перестройке его решетки и трансформации в $(Cr_{1-x},Fe_x)_7C_3$, который имеет большее соотношение

Cr/Fe. Для тригонального карбіда, вероятно, газифікація такоже сопровождається потерєю заліза і перестройкою його в $(\text{Cr}_{1-y}, \text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$ з дальнішим підвищенням Cr/Fe. На завершаючій стадії $(\text{Cr}_{1-y}, \text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$ трансформується в розчин /Cr-Fe/, насыщений углеродом. Не слідует ісключати вероятність формування тройних карбідів, наприклад, за рахунок атомів Ni, утворюючи в процесі восстановлення супутніх компонентів шихти. Таким чином, приведена фізико-хіміческа модель трансформації карбіда в ході углеродотермічного восстановлення хроміту заліза являється звеном газифікації твердого восстановителя. Друге звено – восстановлення Cr_2FeO_4 складним карбідом, яке можна умовно представити схемою



Організація углеродотермічного восстановлення хроміту заліза можлива при різних соотношеннях O/C = 4...0,7. Результати термодинамічного моделювання деяких можливих варіантів процеса представлені на рисунку 3.

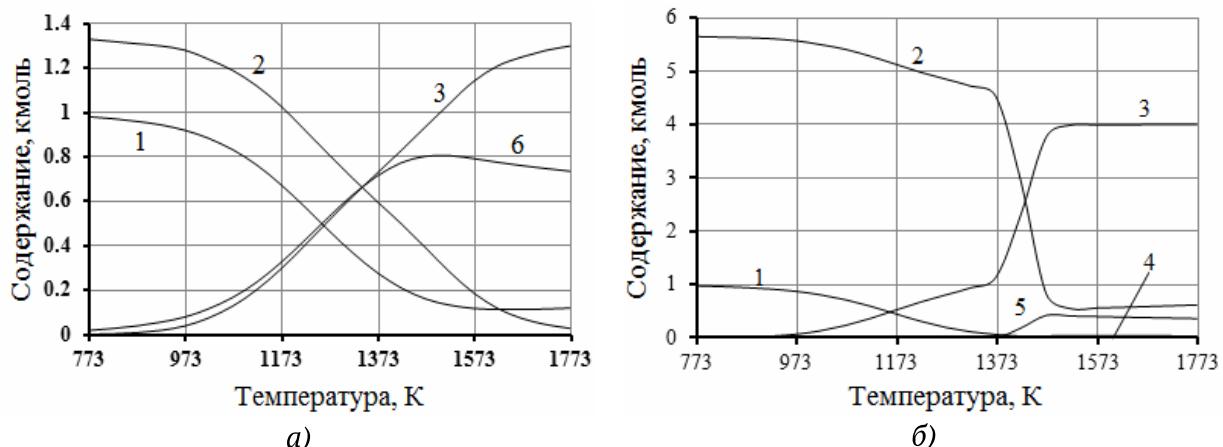


Рисунок 3 - Термодинамічне моделювання углеродотермічного восстановлення Cr_2FeO_4 в системах:
 а – $(\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 4/3\text{C})$; б – $(\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 17/3\text{C})$: 1 – Cr_2FeO_4 ; 2 – C; 3 – CO;
 4 – Fe_3C ; 5 – Cr_3C_2 ; 6 – Cr_2O_3

Таким чином, іменно соотношення O/C при постійності Cr/Fe и температури головним чином визначає фазовий склад продукта. Розрахункові значення енергій Гіббса для реакцій восстановлення з соотношенням O/C = 4...3 показали практично рівну термодинамічну вероятність їх протекання до температури ~1393К, т.е. до температури початку восстановлення хрому. При підвищенні температури більші вероятні реакції з соотношенням O/C = 1...0,7, також з близькими значеннями ΔG^0 . Таким чином, можуть бути визначені термодинамічні умови

углеродотермического восстановления Cr_2FeO_4 с целью получения лигатуры с низким содержанием углерода.

По результатам исследований комплексного восстановления окалины высокохромистой стали, выполненных [17,18], губчатую лигатуру с С \square 0,15% получали при $\text{O/C} \geq 1,95$ и температуре 1573К. Введение в шихту NiO для получения Fe-Cr-Ni лигатуры изменяет соотношение $\text{O/C} \sim 2,2...2,3$ при том же содержании углерода. Исследования касались получения лигатуры с содержанием хрома до 20%. Повышение содержания хрома в лигатуре требует уменьшение соотношения O/C , что приводит к образованию карбидов из-за высокого сродства хрома к углероду. Однако такие исследования о влиянии соотношения Cr/Fe в шихте на уровень углерода в конечном продукте не проводились. При углеродотермическом восстановлении остаточное содержание углерода в лигатуре при одинаковых условиях, вероятно, будет выше, чем при комплексном восстановлении, однако это требует дополнительной проверки.

Вносимый в систему углерод расходуется на взаимодействие с кислородом, образование карбидов, а также на формирование углеродного потенциала равновесной газовой фазы. Повышение углерода в системе приводит к увеличению доли карбидов и изменению их морфологии. Формальное термодинамическое моделирование показывает, что при $\text{O/C} \geq 3$ практически весь углерод расходуется на восстановление железа и превращение его в карбид Fe_3C . Повышение углерода в шихте и температуры запускает реакции восстановление хрома и формирование сложных карбидов. По результатам авторов [17, 18], а также нашим расчетам, восстановление хромита до чистых металлов (раствора / $\text{Fe-Cr}_{/\text{нac.C}}$) возможно при определенном значении температуры, O/C и Cr/Fe .

При соотношении $\text{O/C} = 3$ (рис. 3, а) содержания Cr_2FeO_4 (кр.1) и Cr_2O_3 (кр.6) изменяются в противоположном направлении. Повышение температуры $> 1473\text{K}$ приводит к снижению содержания оксида хрома, равно как и углерода, что свидетельствует о предпочтительности восстановления хрома из его оксида перед восстановлением хромита. При соотношении $\text{O/C} = 0,7$ (рис. 3, б) значительно меняется картина процесса. При повышении температуры более $\sim 1373\text{K}$ наблюдается возрастание карбида Cr_3C_2 при резком снижении углерода. При этой же температуре возрастает содержание карбида Fe_3C , проходя при $\sim 1520\text{K}$ через максимум, хотя и остается на очень низком уровне ($\sim 0,04$ кмоль). Дальнейшее повышение температуры не приводит к какому-либо изменению

компонентов, что вероятно связано с переходом к иной схеме протекания процесса. Дальнейшее снижение O/C кардинально не меняет термодинамическую картину процесса, изменяя только количественные показатели.

Введение в исходную шихту дополнительно Cr_2O_3 либо Fe_3O_4 , т.е. изменение соотношения Cr/Fe, меняет термодинамическую картину. Введение в шихту дополнительного Cr_2O_3 показывают весьма близкую картину к процессу восстановления хромита железа без дополнительного Cr_2O_3 (рис. 3, б), однако максимальное количество карбида хрома Cr_3C_2 достигается при меньшей температуре, что вероятно связано с наличием в системе свободного оксида хрома Cr_2O_3 . Увеличение количества карбида Cr_3C_2 коррелируется с расходованием углерода и возрастанием CO. Следует также отметить, что восстановление Fe в значительной степени реализуется на начальной стадии, тогда как Cr появляется при более высоких температурах. Таким образом, подтверждается гипотеза о раздельном восстановлении железа и хрома.

Термодинамическое моделирование при введении в шихту дополнительного количества Fe_3O_4 показывает схожую картину к процессу с соотношением O/C = 0,7, но имеются некоторые отличия. Главным образом это касается характера расходования углерода, восстановления Cr_2O_3 и температурных условий формирования карбидной фазы, а также более четкого разделения восстановления железа и хрома. Однако наблюдается определенное наложение одновременного восстановления железа и хрома при более высоких температурах.

Выводы

1. Получила подтверждение гипотеза о последовательности углеродотермического восстановления железа и хрома из хромита железа, как при участии углерода, так и при восстановлении карбидами.

2. Определены температуры начала восстановления хромита Cr_2FeO_4 в условиях образования металлического продукта и карбидов при использовании в качестве восстановителей твердого углерода, карбида железа и карбида хрома при условии $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$. На основе анализа термодинамических особенностей восстановления хромита, а также расчета равновесного состава газов в исследованной системе предложены вероятные схемы формирования металлической и карбидной фаз.

3. Выполнено термодинамическое моделирования углеродотермического восстановления хромита железа при различном отношении O/C, а также при введении в систему дополнительных количеств Fe_3O_4 и Cr_2O_3 .

Вместе с тем, без комплексного исследования процесса твердофазного восстановления Cr_2FeO_4 практически невозможно установить последовательность фазовых и химических превращений в системе Cr-Fe-C-O, поэтому на следующем этапе исследований необходимо оценить кинетические особенности процесса, а также проанализировать закономерности формирования твердых фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
2. Лисняк С.С. Поведение хромитов при нагревании в восстановительной и окислительных газовых средах / С.С. Лисняк, А.М. Беликов, А.Н. Морозов // Огнеупоры. – 1962. – № 9. – С. 417-420.
3. Исследование взаимодействия окислов тугоплавких металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А.Павлов, В.П.Поляков, С.Б.Шеболдаев //Физическая химия окислов. – М.: Наука, 1971. – С.66-76.
4. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
5. Исследование восстановления хромита железа углеродом / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов и др. // Сталь. – 2004. – № 11. – С. 41-45.
6. Симонов В.К. Термодинамический анализ и особенности механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Часть 1/ Симонов В.К., Гришин А.М. // Электрометаллургия. – 2012. – №9. – С.21-26.
7. Симонов В.К. Термодинамический анализ и особенности механизма твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Часть 2/ Симонов В.К., Гришин А.М. // Электрометаллургия. – 2012. – №10. – С.13-18.
8. Рощин В.Е. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелида / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, К.Т. Ахметов // Металлы. – 2014. – №2. – С. 3-10.
9. Кадарметов Х.Н. О восстановлении хромовых руд / Х.Н. Кадарметов // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. – М.: Наука, 1977. – С. 148-151.
10. Жакибеков Т.Б. Роль газофазного восстановления при электротермии высокоуглеродистого феррохрома / Т.Б. Жакибеков, Т.Д. Такенов // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов: сб. тез. докл. научно-техн. конф. – Днепропетровск: ДМетИ, 1989. – С. 57.

11. Разработка технологических основ энергосберегающего процесса получения хромистых лигатур в твердом состоянии с использованием техногенных отходов промышленных предприятий Украины // Отчет по НИР. – Днепропетровск: ГМетАУ, 1997. – 24с.
12. Теорія металургійних процесів / В.Б. Охотський, О.Л. Костьолов, В.К. Симонов та ін. - К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.
13. Условия интенсификации карботермического восстановления хромитов / В.П. Чернобровин, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2005. – №3. – С. 28-35.
14. Гудремон Э. Специальные стали / Э. Гудремон. – М.: Металлургия, 1966. – Т. 1. – 736 с.
15. Циммерман Р. Металлургия и материаловедение : справочник / Р. Циммерман, К. Гюнтер. – М.: Металлургия, 1982. – 480 с.
16. Коняева М. А. Электронная структура, магнитные свойства и стабильность бинарных и тройных карбидов $(Fe,Cr)3C$ и $(Fe,Cr)7C3$ /М. А. Коняева, Н. И. Медведева // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 10. – С. 1965-1969.
17. Кинетика комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni / А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов и др. // Известия вузов. Черная металлургия. - 1987. – №8. – С. 1-4.
18. Острик П.Н. Металлургия губчатых и порошковых лигатур / Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. – К.: Техніка, 1992. – 128 с.

REFERENCES

1. Gasik M.I. Teoriya i tehnologiya proizvodstva ferrosplavov / M.I. Gasik, N.P. Lyakishev, B.I. Emlin. – M.: Metallurgiya, 1988. – 784 p. (in russia)
2. Lisnyak S. S. Povedenie hromitov pri nagrevanii v vosstanovitelnoy i okislitelnyih gazovyih sredah / S.S. Lisnyak, A.M. Belikov, A.N. Morozov // Ogneuporyi. -1962. -№ 9. - P. 417-420. (in russia)
3. Intensifikatsiya karbotermicheskogo vosstanovleniya hromitov / V.P. Chernobrovin, I.Yu. Pashkeev, V.B. Shmyiga, G.G. i dr. // Ferrosplavyi: Teoriya i tehnologiya proizvodstva: Yubileynyiy sbornik trudov. Chelyabinsk: Izd. YuUrGU, 2001. - 222 p. (in russia)
4. Teoreticheskie osnovyi protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrohroma iz uralskih rud / V.P. Chernobrovin, I.Yu. Pashkeev, G.G. Mihaylov i dr. - Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 2004. -346 p. (in russia)
5. Issledovanie vosstanovleniya hromita zheleza uglerodom / A.V. Senin, V.P. Chernobrovin, G.G. Mihaylov i dr. // Stal. – 2004. - № 11. - P. 41-45. (in russia)
6. Simonov V.K. Termodinamicheskiy analiz i osobennosti mehanizma tverdofaznogo vosstanovleniya Cr_2O_3 uglerodom. Chast1/ Simonov V.K., Grishin A.M.// ElektroMetallurgiya. – 2012. - №9. - P.21-26. (in russia)

7. Simonov V.K. Termodinamicheskiy analiz i osobennosti mehanizma tverdofaznogo vosstanovleniya Cr₂O₃ uglerodom. Chast2/ Simonov V.K., Grishin A.M. // ElektroMetallurgiya. – 2012. - №10. - P.13-18. (in russia)
8. Roschin V.E. Mehanizm i posledovatelnost vosstanovleniya metallov v reshetke hromshpinelida / V.E. Roschin, A.V. Roschin, K.T. Ahmetov // Metallyi. – 2014. – №2. – P. 3-10. (in russia)
9. Kadarmetov H.N. O vosstanovlenii hromovyih rud / H.N. Kadarmetov // Vosstanovitelnyie protsessyi v proizvodstve ferrosplavov. - M.: Nauka, 1977. - P. 148-151. (in russia)
10. Zhakibekov T.B. Rol gazofaznogo vosstanovleniya pri elektrotermii vyisokougleredistogo ferrohroma / T.B. Zhakibekov, T.D. Takenov // Problemyi nauchno-tehnicheskogo progressa elektrotermii neorganicheskikh materialov: sb. tez. dokl. nauchno-tehn. konf. - Dnepropetrovsk: DMetI, 1989. - P. 57. (in russia)
11. Razrabotka tehnologicheskikh osnov energosberegayuscheego protsessa polucheniya hromistyih ligatur v tverdom sostoyanii s ispolzovaniem tehnogennyih othodov promyshlenniyh predpriyatiy Ukrainyi // Otchet po NIR. – Dnepropetrovsk: GMetAU, 1997. – 24p. (in russia)
12. Teoriia metalurhiinykh protsesiv / V.B. Okhotskyi, O.L. Kostolov, V.K. Symonov ta in. - K.: IZMN, 1997. – 512 p. (in ukrain)
13. Usloviya intensifikatsii karbotermicheskogo vosstanovleniya hromitov / V.P. Chernobrovina, A.V. Senin, G.G. Mihaylov, I.Yu. Pashkeev// Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya. – 2005. - №3. - P. 28-35. (in russia)
14. Gudremon E. Spetsialnyie stali / E. Gudremon. – M.: Metallurgiya, 1966. – T. 1. –736 p. (in russia)
15. Tsimmelman R. Metallurgiya i materialovedenie : spravochnik / R. Tsimmelman, K. Gyunter. – M.: Metallurgiya, 1982. – 480 p. (in russia)
16. Konyaeva M. A. Elektronnaya struktura, magnitnyie svoystva i stabilnost binarniyh i troynyih karbidov (Fe,Cr)₃C i (Fe,Cr)₇C₃ /M. A. Konyaeva, N. I. Medvedeva // Fizika tverdogo tela. – 2009. – T. 51, vyip. 10. – P. 1965–1969. (in russia)
17. Kinetika kombinirovannogo vosstanovleniya oksidnyih sistem Fe-Cr i Fe-Cr-Ni / A.A. Popov, P.N. Ostrik, A.N. Popov i dr. // Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya. - 1987. - №8. - P. 1-4. (in russia)
18. Ostrik P.N. Metallurgiya gubchatyih i poroshkovyyih ligatur / Ostrik P.N., Gasik M.M., Pirog V.D. – K.: TehnIka, 1992. – 128 p. (in russia)