

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
**Федеральное государственное автономное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Южно-Уральский государственный университет**  
**(национальный исследовательский университет)»**  
**Институт политехнический**  
**Факультет материаловедения и металлургических технологий**  
**Кафедра пирометаллургических и литейных технологий**

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

\_\_\_\_\_  
(должность)  
/ А.Д. Дрозин /  
(подпись) (И.О.Ф.)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,

д.т.н., профессор

\_\_\_\_\_  
/Б.А. Кулаков/  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Особенности твердофазного восстановления хрома из хромоугольных брикетов

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**  
**К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ**  
**ЮУрГУ–22.04.02.2017.184.00.00ПЗ ВКР**

Руководитель работы

д.т.н., профессор

\_\_\_\_\_  
(должность)  
/ В.Е. Роцин /  
(подпись) (И.О.Ф.)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Автор работы

студент группы П-241

\_\_\_\_\_  
(подпись) / М.А. Байдимиров /  
(И.О.Ф.)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Нормоконтролер

к.т.н., доцент

\_\_\_\_\_  
(должность)  
/ А.В. Карпинский /  
(подпись) (И.О.Ф.)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Челябинск 2017

## АННОТАЦИЯ

Байдимиров М.А. Особенности твёрдофазного восстановления хрома из хромоугольных брикетов. - Челябинск: ЮУрГУ, П-241, 2017. - 44 с., 23 ил., библиогр. список - 32 наименований.

В выпускной квалификационной работе проведены эксперименты в области изучения механизма и самого процесса твёрдофазного восстановления хрома из хромоугольных брикетов. В состав хромоугольного брикета входит 3 компонента: техногенное сырьё в виде пыли газоочистных сооружений, восстановитель (уголь) и связующее вещество (жидкое стекло).

Пояснительная записка включает в себя следующие разделы: описание процесса твёрдофазного восстановления (принципы и механизм протекания восстановления), экспериментальная часть (методика проведения экспериментов), описание экспериментов, обсуждение результатов, выводы по проделанной работе, библиографический список.

Целью данной работы является изучить особенности твёрдофазного восстановления хрома из хромоугольных брикетов, состоящих на 70 % из техногенного сырья.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 5  |
| 1 ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ.....  | 9  |
| 1.1 Принципы и механизм протекания восстановления.....                                    | 9  |
| 1.2 Элементарные акты восстановления.....   | 11 |
| 1.3 Место выделения металлической фазы.....   | 16 |
| 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....  | 18 |
| 2.1 Методика эксперимента.....  | 18 |
| 2.1.1 Фиксация потери массы.....  | 18 |
| 2.1.2 Восстановительный обжиг образца массой 30 грамм<br>в атмосфере печи Nabertherm..... | 19 |
| 2.1.3 Восстановительный обжиг образца массой 30 грамм<br>в атмосфере печи Таммана.....    | 20 |
| 2.1.4 Восстановительный обжиг образца массой 103 грамм<br>в атмосфере печи Таммана.....   | 21 |
| 3 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....   | 24 |
| 4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....   | 36 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....   | 40 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....   | 41 |

## ВВЕДЕНИЕ

Хром является одним из важнейших легирующих элементов в стали и чугуна. Основное количество хрома производится углеродотермическим восстановлением и потребляется в виде углеродистого феррохрома. В технологии его производства важную роль играет твёрдофазное карботермическое восстановление железа и хрома из природных хромитов. Оно протекает в верхних горизонтах рудотермических печей, сопровождается образованием комплексных карбидов и приводит к получению углеродистого сплава. Значение процессов твёрдофазного восстановления возрастает в связи с расширяющейся практикой так называемого предвосстановления, когда рудный материал в смеси с восстановителем нагревают до температуры 1300...1500 °С и выдерживают 2...3 часа. В результате достигается восстановление железа до уровня 90 % и хрома до 50 %, что в дальнейшем снижает потребление электроэнергии в рудотермической печи при выплавке феррохрома [1].

Хром и железо обладают полной взаимной растворимостью в твердом и жидком состояниях. С углеродом хром образует прочные карбиды  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$  и  $Cr_3C_2$  с температурой плавления соответственно 1550, 1780 и 1890 °С. В системе Cr-Fe-C существуют двойные карбиды  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$  и  $(Cr,Fe)_3C_2$ .

Современный уровень развития ферросплавной промышленности характеризуется вовлечением в сферу металлургического передела мелкой фракции (менее 10 мм) хромовой руды. В мире добывается 15...18 млн. т. хромовых руд, в которых содержание фракции 0...10 мм составляет 75...80 %, около 30 % руды находится в порошковом и даже в пылеватом виде. Аналогичная ситуация сложилась и на Донском ГОКа, обеспечивающем отечественные ферросплавные заводы хромовой рудой. Технология окускования хромовых руд еще далека от совершенства и требует дальнейших исследований.

В связи с длительной эксплуатации Донского ГОКа (с 1938 года) качество хромовых руд ухудшается по всем показателям, и это обусловило включение в передел различных техногенных отходов при производстве углеродистого

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 5    |

феррохрома. В качестве отходов могут служить: хвосты при обогащении хромовых руд и колошниковая пыль при выплавке [2].

Донские хромовые руды для производства ферросплавов должны соответствовать следующим требованиям:  $\geq 47\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2 \leq 10\%$ ;  $\leq 0,008 \text{ P}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 3$ .

Порошковые руды и концентраты, полученные при обогащении бедных руд, не всегда могут быть эффективно использованы для плавки, возникает необходимость проводить их окускование. Так, применение брикетов обеспечило более ровный ход печи и повышение производительности ее примерно на 5 %. Применение слабометаллизированных окатышей (0,44 % Fe) обеспечило повышение производительности печи с 70,9 до 75 т/сут. Использование нагретой окомкованной шихты позволяет снизить расход электроэнергии на 14...27 % и увеличить производительность печи на 21,8...37 %. Предварительное восстановление хрома и железа в руде во вращающейся печи перед плавкой позволяет в два раза сократить удельный расход электроэнергии, соответственно повысить производительность печи и улучшить условия производства в закрытой печи [3].

В металлургической практике наибольшее распространение получили три способа окускования мелкодисперсных материалов: агломерация, грануляция (окомкование) и брикетирование. Основной задачей окускования является производство качественного окускованного продукта, обладающего необходимой прочностью для транспортировки и загрузки в плавильный агрегат, а так же снижение пыле-выноса и ликвидация аварийных ситуаций при пирометаллургическом производстве. Способы окускования можно подразделить на две группы: высокотемпературные и холодные. К высокотемпературным способам следует отнести, прежде всего, агломерацию, вторым способом является окатывание с последующим упрочняющим обжигом. В обоих случаях необходимая прочность кускового продукта достигается за счет воздействия высоких температур, при которых происходит частичное подплавление и

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 6    |

твердофазное спекание материала. Группу холодных способов окускования составляют брикетирование и без-обжиговое окатывание. В этих случаях необходимая прочность брикетов обеспечивается введением в состав окусковываемого материала связующих веществ. Процесс брикетирования мелкозернистых материалов имеет ряд преимуществ в сравнении с окатыванием, а именно [4–9]:

- более высокие прочностные характеристики и лучшая транспортабельность брикетов;
- брикеты имеют наиболее одинаковую правильную форму и вес;
- брикеты обладают более высоким удельным весом, концентрируют в минимуме объема максимум полезных компонентов;
- возможность получения комплексных брикетов, состоящих из нескольких компонентов шихты в различных пропорциях;
- возможность использования дисперсные материалы широкого гранулометрического состава, в то время как для окатывания предпочтительно использование частиц крупностью менее 74 мкм;
- возможность проведения процесса при повышенных температурах или горячее брикетирование, представляющее собой совмещенный процесс брикетирования и спекания, проводимый при температуре, составляющей 0,5...0,95 температуры плавления основного компонента материала (данный способ успешно реализован на Лебединском ГОКе) [10].

В данной работе объектом исследования является хромоугольный брикет составом 70% техногенное сырье в виде пыли газоочистных сооружений производства углеродистого феррохрома, 24 % восстановитель, в виде Шабуркольского угля, а также 6 % связующего вещество – жидкое стекло, состав пыли представлен в таблице 1.

Ниже представлена таблица 2 химического и фазового состава образцов шлака углеродистого феррохрома.

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                            | 7    |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            |      |



# 1 ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

## 1.1 Принципы и механизм протекания восстановления

Металлургия стала одним из основных сфер деятельности человека. Относительно не давно металлургия воспринималась только как прикладная и совершенно не имеющая отношение к науке «ремесло». Изначально наука о металлургии не могла предложить ничего нового и полезного, на протяжении некоторого периода наука «наблюдала» за металлургией. Усовершенствования металлургических процессов в основном происходили за счет технических модификаций.

В настоящее время металлургия достигла высокого уровня развития за счет науки, а точнее за счет химии. Изучение поведения и влияния температуры на ход химического процесса в сталеплавильной ванне позволило нам определить «оптимальные» условия ведения плавки. Определения влияния различных восстановителей позволило нам понять сущность и принцип действия восстановителя. Основываясь на полученные данные собранные не одним десятилетием были предложены и выдвинуты три основные теории: принцип А.А. Байкова, адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления Г.И. Чуфарова, и диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева [11]. Данные теории имеют ряд недостатков. Известно, например [11], что в рамки адсорбционно-автокаталитической теории не укладывается положительное влияние температуры на скорость восстановления, поскольку с повышением температуры адсорбция уменьшается, теория не объясняет восстановления ряда металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, когда реакция газификации углерода не идёт, а также восстановления ряда активных металлов (Cr, Ti, Zr, Nb и др.), для которых СО является недостаточно сильным восстановителем. Для преодоления этих противоречий на роль ключевого реагента, отбирающего кислород у молекул оксидов, некоторые авторы предлагают сажистый углерод, переносимый через газовую фазу, различные углеводородные радикалы [12].

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 9    |





## 1.2 Элементарные акты восстановления

Существующие представления о механизме взаимодействия восстановителя, в частности углерода, с оксидом восстанавливаемого металла основываются на предположении о взаимодействии элементарных носителей свойств этих веществ – молекулы оксида металла и атома углерода с образованием атома металла и молекулы монооксида углерода согласно реакции  $MeO + C = Me + CO$ . Однако такое взаимодействие возможно только в газовой фазе, в которой допустимо существование отдельных атомов и молекул. В твёрдых телах, тем более в комплексных и бедных рудах, например, в хромитовых, катионы восстанавливаемых металлов находятся в порах плотнейшей анионной упаковки сложных соединений (см. рисунок 1). В этом случае контакт восстановителя с «молекулой» восстанавливаемого металла в принципе невозможен, а катионы восстанавливаемых металлов отделены от восстановителя кислородом, связанным, в том числе, в оксиды невосстанавливаемых металлов – кремния, алюминия и магния [18].

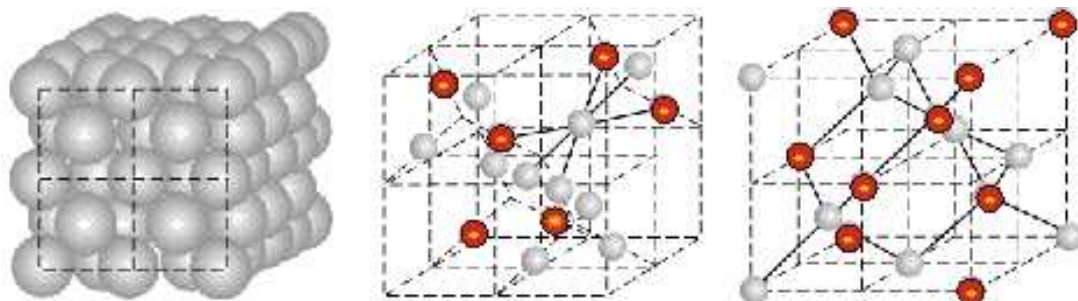


Рисунок 1 – Кристаллическая решётка шпинели феррихромпикатита  $(Mg^2_m, Fe^{2_n}) \cdot [Fe^3_x, Al^3_y, Cr^3_z]O_4$ : плотнейшая упаковка анионов (а), двухзарядные катионы в тетрапорах (б) и трёхзарядные катионы (в) в анионной подрешётке. Зачернены восстанавливаемые катионы железа и хрома.

Поэтому восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида восстанавливаемого металла, а с кислородом кристаллической решётки, то есть с анионом, например по реакции  $C + (O^{2-}) = \{CO\} + (Va) + (2e^-)$ . Здесь круглые скобки относятся к компонентам оксидной фазы, фигурные – к газовой. В результате извлечения кислорода из решётки оксида на месте покинувшего свое

место аниона образуется анионная вакансия, а также остаются два ставших «лишними» электрона (см. рисунок 2). Появление «лишних» электронов является обязательным условием сохранения не только локальной электронейтральности (равенства числа электронов и протонов оксидной фазы в районе образовавшейся вакансии), но и в молекуле  $\text{CO}$ , а также оксида в целом. Соблюдение электронейтральности требует появления «лишних» или «свободных» электронов при удалении кислорода из кристаллической решётки оксида любым способом и независимо от причин удаления – извлечения восстановителем, диссоциации оксида при повышении температуры или вследствие уменьшения парциального давления [19].

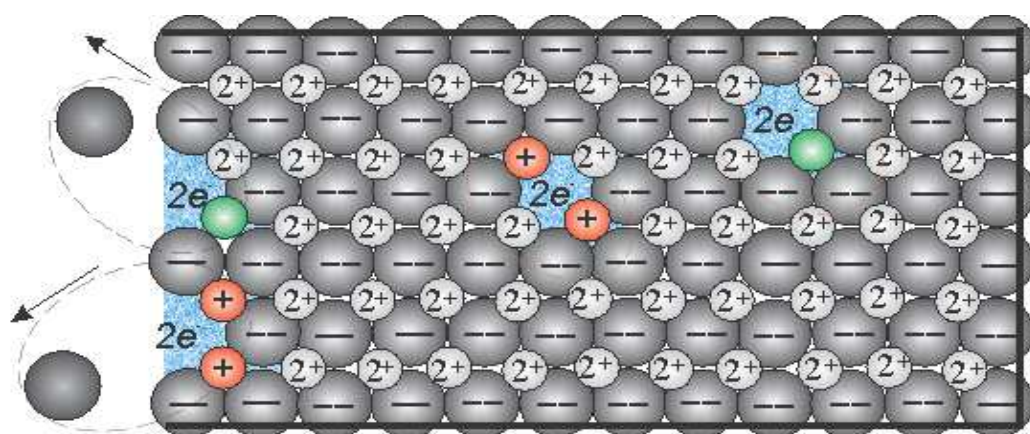


Рисунок 2 – Образование и рассеивание анионных вакансий и «лишних» электронов

Для изучения данной теории исходили из того, что реакции между атомами и молекулами возможны лишь в газовой фазе. В конденсированных фазах, будь то металл, их оксиды или соли, нет ни атомов, ни молекул соединений, а есть катионы металла и оторванные от них «валентные» электроны. В металлической фазе эти электроны обобществлены всеми катионами металла, связанными в кристаллическую решётку металлической связью, в оксидах те же электроны локализованы у атомов кислорода, превращая их в анионы и связывая катионы и анионы в кристаллическую решётку оксида. Следовательно, суть восстановления заключается в превращении ионной связи в кристаллической решётке оксида в

металлическую связь с образованием ионной же решетки металла (см. рисунок 3, рисунок 4) [18].

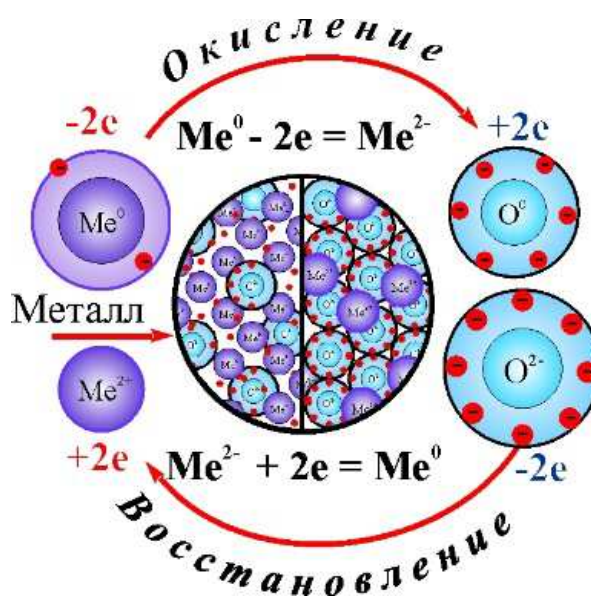


Рисунок 3 – Перераспределение электронов при окислении и восстановлении металла

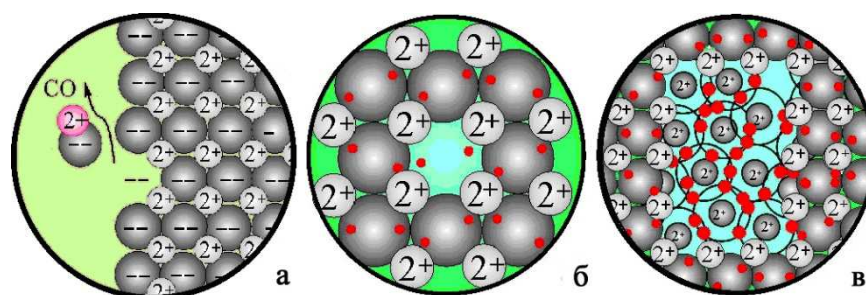


Рисунок 4 – Последовательность появления анионной вакансии (а), металлической связи в вакансии (б) и металлической фазы в оксиде (в)

При взаимодействии сильного восстановителя с анионами решётки оксида одного металла вакансии образуются интенсивно и объединяются на поверхности оксида. Изъятие анионов из решётки комплексного оксида, образованного катионами с разным сродством к электрону, приводит к образованию на поверхности оксида отдельных анионных вакансий. Вследствие развитого теплового движения при температуре восстановления такие вакансии рассеиваются в объёме оксида. Рассеивание вакансий осуществляется путём перескоков в вакансию любого из окружающих её анионов, а частота перескоков

определяется частотой колебания ионов в кристаллической решётке. Вследствие этого движение вакансий происходит несоизмеримо быстрее диффузии анионов. При перемещении вакансии вместе с ней обязательно будут перемещаться и «лишние» электроны, что следует из соблюдения электронейтральности, поскольку перемещение любой ионной (анионной или катионной) вакансии без соответствующего заряда приводило бы к локальному нарушению баланса зарядов. Движение комплекса «анионная вакансия – электроны» тождественно движению комплекса «анионная вакансия – два катиона уменьшенного заряда» или комплекса «анионная вакансия – атом металла», но без движения самих катионов и атомов [18].

В каждой анионной вакансии «лишние» электроны равновероятно могут быть локализованы любым ближайшим катионом. Если катионы обладают одинаковой энергией взаимодействия с электронами, то электроны могут переходить от одного катиона к другому, то есть быть обобществленными всеми ближайшими катионами, что является признаком металлической связи. Таким образом, уже в одиночной вакансии появляются признаки металлической связи, а ближайшие к вакансии катионы обладают одновременно и ионной и металлической связью (см. рисунок 4 б) [18].

В местах исчезновения (стока) вакансий, которыми могут быть любые препятствия на пути движения вакансий, вакансии сливаются и исчезают, а на их месте накапливаются «лишние» электроны, которые связывают металлической связью всё большее количество катионов (см. рисунок 4 в). При накоплении большого количества связанных металлической связью катионов они упорядочиваются, образуя кристаллическую решётку металла. Таким образом, превращение оксида в металл не требует образования промежуточных оксидных фаз или даже появления атомов металла – превращение катионов оксидной фазы в катионы с металлической связью осуществляется в оксидной фазе путём изменения координации «лишних» электронов в пустотах атомного масштаба – анионных вакансиях [18].

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 14   |

Кроме того, перемещение и катионов, и анионов в решётке оксидов происходит по разным и более сложным траекториям по сравнению с диффузией катионов в решётке металлов, а при анализе условий перемещения частиц и зарядов необходимо учитывать не только размеры частиц, но и их заряд, а также структуру электрического поля [19, 21]. При отсутствии дефектов в решётке диффузия катионов затруднена плотной упаковкой более крупных анионов и наличием у всех частиц электрических зарядов. Даже при наличии большого числа незанятых катионных узлов (тетра- и октапор) катиону для перехода в новую позицию необходимо проскочить через узкое окно между плотно упакованными анионами (см. рисунок 5 а), размеры которого существенно меньше размеров катиона (см. рисунок 5 б). В то же время диффузия более крупных анионов возможна в результате простого обмена местами соседних анионов. Диффузия и анионов и катионов существенно облегчается и ускоряется при наличии анионных вакансий (см. ниже рисунок 5 в).

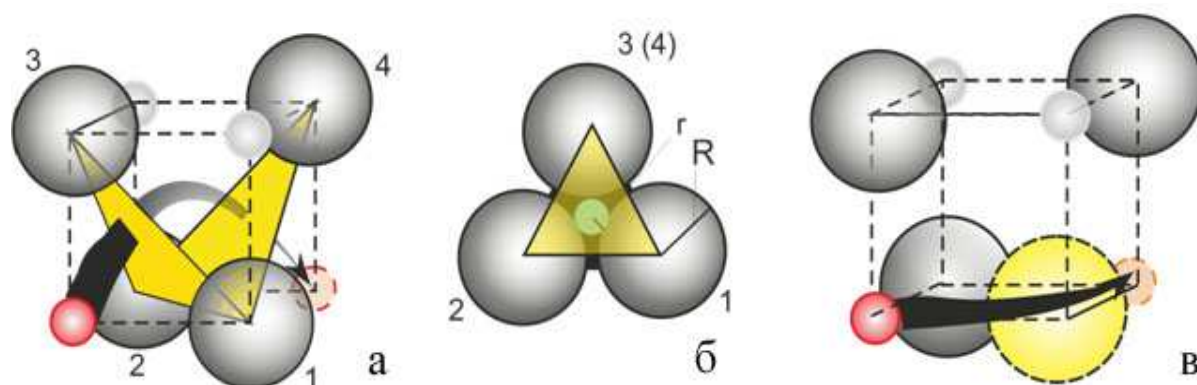


Рисунок 5 – Траектория перемещения катиона в оксиде:

а – траектория перемещения катиона в катионную вакансию решётки оксида MeO (параметры решётки увеличены); б – “узкое” ( $r = 0,15R$ ) окно в плоскости трёх анионов; в – траектория перемещения катиона через анионную вакансию. Цифры – номера анионов

### 1.3 Место выделения металлической фазы

Из изложенного выше следует, что место изъятия кислорода из решётки оксида и место выделения металлической фазы могут не совпадать: изъятие кислорода всегда происходит на поверхности оксида, а выделение металлического зародыша может происходить как на поверхности, так и в местах стока вакансий в объёме оксида. При интенсивном образовании кислородных вакансий их слияние (следовательно, и выделение металла) происходит на месте образования, то есть на поверхности. Такой вариант обычно реализуется в случае восстановления металлов из «чистых» оксидов или монометалльных руд, например железа из богатых железных руд. При восстановлении относительно слабым восстановителем металлов из бедных и комплексных руд, особенно при высокой температуре и развитом тепловом движении, одиночные вакансии успевают уходить с поверхности в объём оксида. В этом случае слияние вакансий и выделение металлической фазы происходят в местах стока вакансий на дефектах кристаллической решётки оксида (см. ниже рисунок 6). Последнее характерно для выделения металлической фазы при восстановлении железа из бедной, например, сидеритовой, руды, а также из комплексных руд типа хромитовой, титаномагнетитовой и других [21].

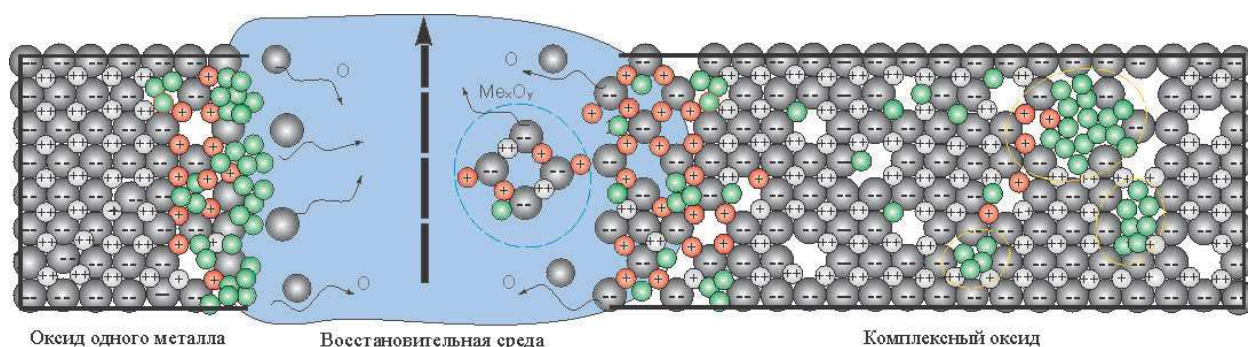


Рисунок 6 – Выделение металлической фазы в монометалльном и комплексном оксидах

При восстановлении многозарядных ( $3^+ \dots 6^+$ ) катионов в результате удаления анионов кислорода заряд катионов уменьшается последовательно, что сопровождается постепенным ослаблением связи и «разрыхлением»

кристаллической решётки в поверхностных слоях оксида. В условиях развитого теплового движения от поверхности могут отрываться фрагменты кристаллической решётки оксида, соответствующие составу низших оксидов.

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                            | 17   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            |      |



## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На протяжении длительного периода времени коллегами были проделаны многочисленные эксперименты, процессов карботермического восстановления металлов из природных хромитов, а также из оксида хрома [22-31]. Основываясь на полученные результаты, было решено провести исследования процесса карботермического восстановления хрома из хромоугольных брикетов.

Особенностью наших экспериментов является то, что в качестве исследуемого материала мы используем техногенное сырье в составе хромоугольных брикетов, в виде шлаков углеродистого феррохрома, а также пыли газоочистных сооружений от производства высокоуглеродистого феррохрома из которых были сформированы хромоугольные брикеты.

Химический состав фаз изучали с помощью микрорентгеноспектрального анализа.

Ряд проведенных экспериментов позволил не только подтвердить некоторые значимые результаты выполненных работ, но и выявить значимые, ранее не известные моменты механизма восстановления хрома из хромоугольных брикетов, состоящих в комплексе из техногенного сырья и мало-энергетического угля месторождения Шубарколь.

### 2.1 Методика эксперимента

В качестве объекта исследования применяли хромоугольные брикеты. Брикет состоит из техногенных отходов, производства высокоуглеродистого феррохрома (70 %), восстановитель (24 %), связующее (6 %). Проводился ряд экспериментов. Состоящих из 4 частей при различных условиях.

#### 2.1.1 Фиксация потери массы

Эксперимент фиксации и изучения потери массы при термическом воздействии. Использовали печь фирмы Nabertherm с автоматической фиксацией изменения массы по ходу нагрева образца в печи. В качестве образца применяли навеску, состоящую из молотой части хромоугольного брикета массой 1,55 г.

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 18   |

В процессе нагрева и выхода на нужную температуру печи (1200 °С), начинался процесс изотермической выдержки в течение одного часа. В течение всего времени происходила фиксация изменения массы испытуемого образца, в конце изотермической выдержки, масса испытуемого образца составила 1,15 г. В итоге, общая потеря массы составила 25 % от заданного (см. ниже на рисунке 7).

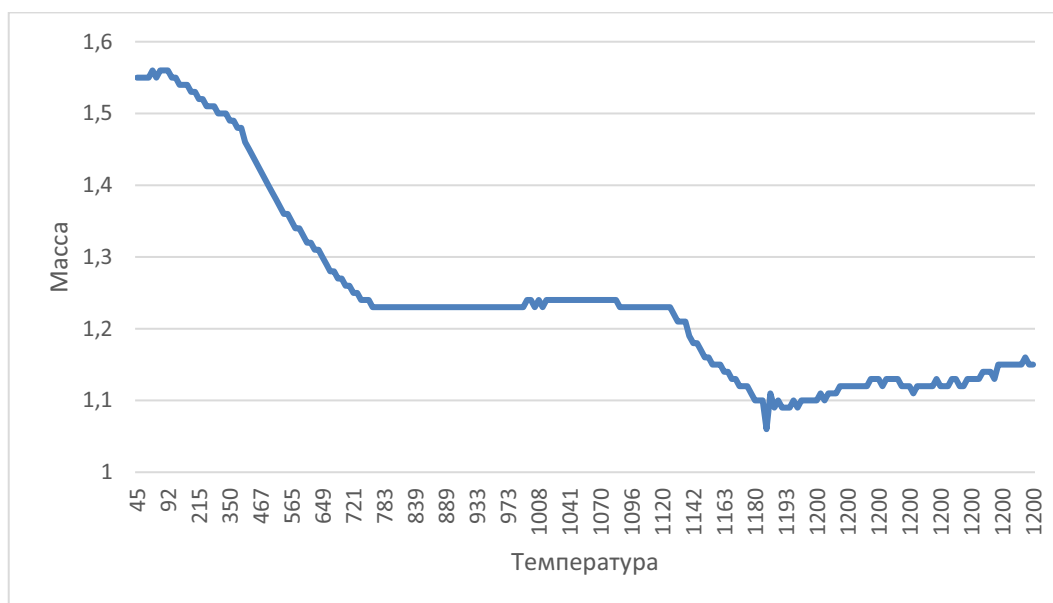


Рисунок 7 – Потеря массы при изотермическом нагреве.

### 2.1.2 Восстановительный обжиг образца массой 30 грамм в атмосфере печи Nabertherm

В следующем эксперименте образец массой 30 грамм поместили в графитовый тигель высотой 150 мм и внутренним диаметром 45 мм, сверху засыпали восстановителем, в качестве которого использовали мало-энергетический уголь (шубаркольский уголь). Тигель с опытным образцом поместили в вертикальную печь Nabertherm (см. ниже рисунок 8). Нагрев осуществляли до температур 1400 °С и 1550 °С соответственно. При заданных значениях температур осуществлялась выдержка образцов в течение 3 часов. После выдержки печь отключали, образцы охлаждали в атмосфере печи до комнатной температуры. Полученные образцы заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на



обходились без дополнительной порции восстановителя в атмосфере печи Таммана (см. ниже рисунок 9).

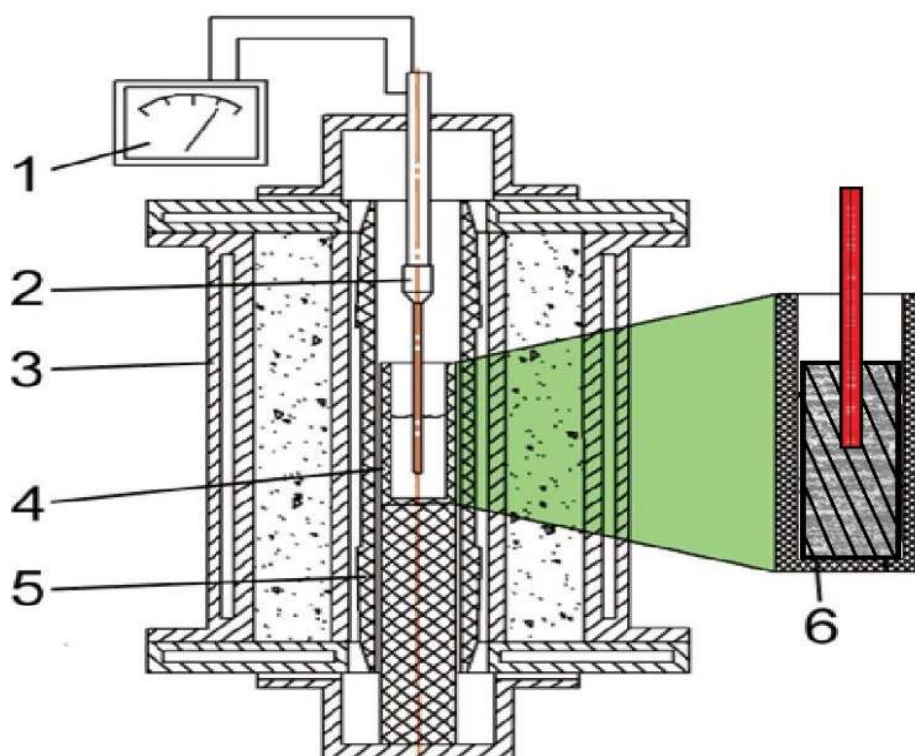


Рисунок 9 – Печь Таммана:

1 – мультиметр; 2 – термопара; 3 – корпус печи;  
4 – графитовый тигель; 5 – подставка; 6 – хромоугольный брикет.

2.1.4 Восстановительный обжиг образца массой 103 грамм в атмосфере печи Таммана

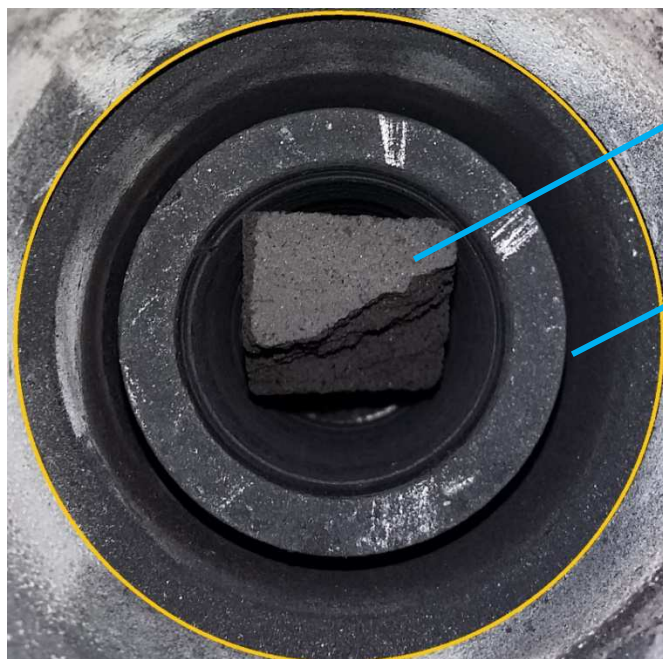
В следующем эксперименте был взят наиболее массивный образец хромоугольного брикета, массой 103 грамм, сохранив геометрические параметры (параллелепипед) исходного брикета, но уменьшенные натуральные размеры испытуемого образца. Нагрев осуществляли до 1400 °С, после которого последовала изотермическая выдержка в течение пяти часов, в атмосфере печи Таммана (см. ниже рисунок 10).

|      |      |          |         |      |
|------|------|----------|---------|------|
|      |      |          |         |      |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ

Лист

21



брикет

Графитовый  
тигель

Рисунок 10 – Снимок испытуемого брикета, помещенного в графитовый тигель в печи Таммана

Исходя из вышесказанного, можно также заметить, геометрическая форма в целом напоминает параллелепипед, то есть изначальную геометрическую форму, но с уменьшенными натуральными размерами. В качестве нагревательного элемента использовали графитовую «трубку», также печь была герметизирована, то есть образец находился в восстановительной атмосфере. После восстановительного нагрева, испытуемый образец приобрел иную форму, сохранив некоторые очертания изначальных форм. В нижних горизонтах печи опытного образца в незначительном количестве начала выделяться жидкая фаза. Как видно из данного снимка, верхняя часть брикета, а точнее верхний угол был изначально надломлен. Это было сделано с одной целью, чтобы поместить конец термопары как можно ближе к зоне нагрева печи Таммана.

После проведения данного эксперимента, испытуемый образец потерял в массе  $\approx 30\%$  от изначальной массы образца, так же визуально был разделен на 5 различных участков (см. ниже рисунок 11), по всей видимости, на каждом участке образца явно выражено воздействие различных температур от заявленной температуры  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На участке анализа № 3 испытуемого образца маркером выделена область контакта термопары с испытуемым образцом – хромоугольного

|      |      |          |         |      |
|------|------|----------|---------|------|
|      |      |          |         |      |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ

Лист

22

брикета. Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, о том, что, в данной области соприкосновения термопары с брикетом на протяжении всего эксперимента была зафиксирована температура 1400 °С, так как зона нагрева в печи Таммана находилась ниже на не значительном расстоянии, можно утверждать, что в нижних горизонтах печи, а именно в области участка анализа № 2 и № 1 температура нагрева значительно выше заявленной и соответственно участки анализа испытуемого брикета № 4 и № 5 подверглись более низкой температурной нагрузке.

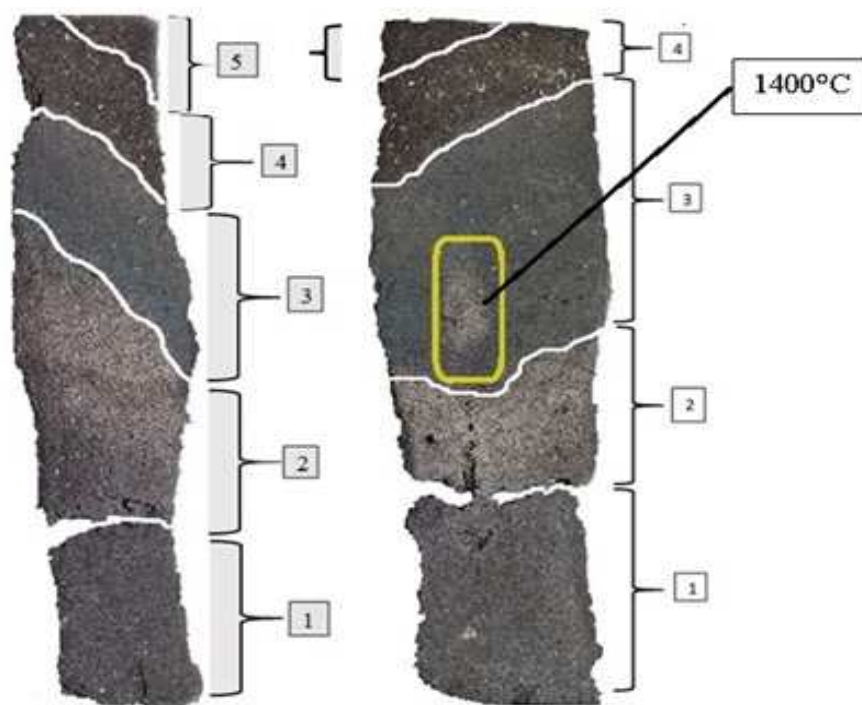


Рисунок 11 – Снимок после восстановительного обжига в атмосфере печи Таммана. Нанесены разграничения в следствии воздействия разного градиента температур

|      |      |          |         |      |
|------|------|----------|---------|------|
|      |      |          |         |      |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ

Лист

23

### 3 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

После проведения эксперимента твёрдофазного восстановления хромовой руды при 1400 °С, было зафиксировано образование в зерне хромшпинелида металлической фазы (см. ниже рисунок 12).

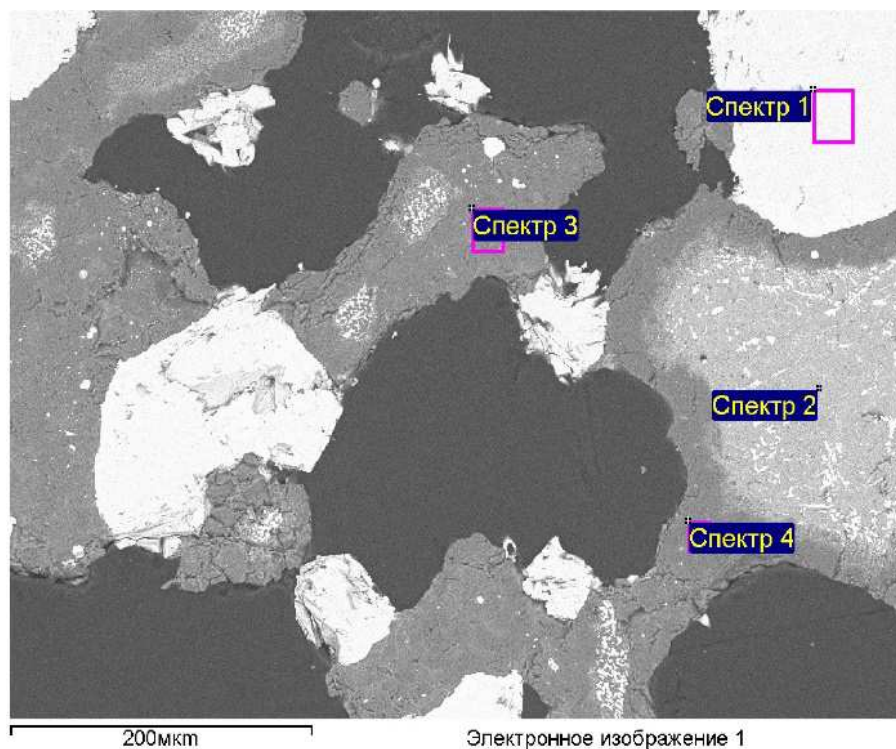


Рисунок 12 – Новообразование в зерне хромшпинелида после восстановительного обжига при температуре 1400 °С в течение 1 ч

Химический состав фаз хромовой руды с дополнительной засыпкой восстановителя в виде угля при 1400°С представлен в таблице 3, изотермический нагрев проходил в течение одного часа в вертикальной печи Nabertherm

Таблица 3

| В атомных процентах |      |      |     |      |     |      |      |     |
|---------------------|------|------|-----|------|-----|------|------|-----|
|                     | С    | О    | Na  | Mg   | Al  | Si   | Cr   | Fe  |
| 1                   | 46,3 |      |     |      |     |      | 48,2 | 5,5 |
| 2                   |      | 64,6 |     | 12,7 |     | 0,3  | 19,0 | 3,4 |
| 3                   |      | 59,4 | 1,2 | 21,2 | 3,1 | 14,4 | 0,6  |     |
| 4                   |      | 58,6 |     | 23,7 | 1,8 | 14,1 | 1,5  | 0,3 |

На поверхности зерен хромшпинелида металлический сплав взаимодействует с углеродом, тем самым образуя карбиды хрома. После образования сплошной оболочки карбидов, процесс восстановления внутри зерна замедляется, и со временем прекращается. Последовательность образования карбидной оболочки можно проследить на снимках, полученных после проведения экспериментов.

Процесс формирования карбидной оболочки начинается по отдельным кристаллографическим вершинам зерна хромшпинелида, как показано на рисунке 13.

В зернах хромовой руды, как правило, разбитой на сетку трещин, восстановительный процесс быстро охватывает весь объем куска руды, распространяясь по заполненным нерудной фазой трещинам (см. ниже рисунок 13) [32].

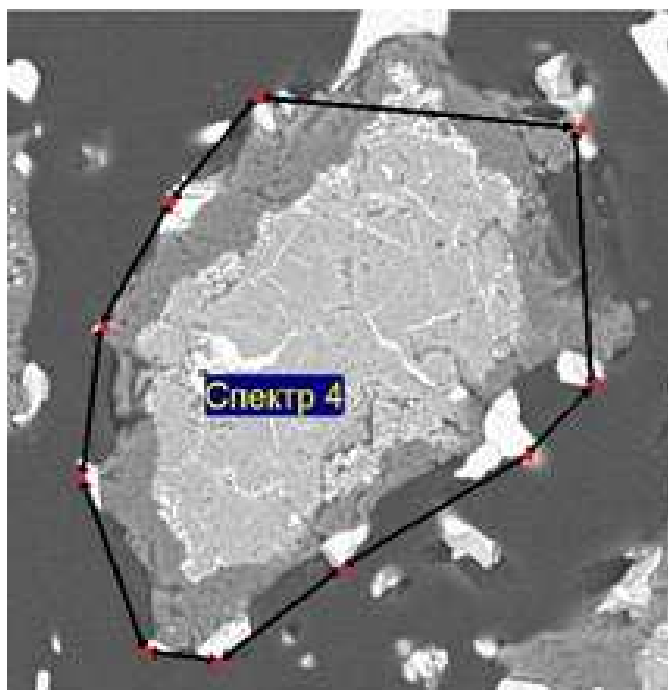


Рисунок 13 – Обозначение образования карбида хрома по кристаллографическим вершинами

После проведения исследования исходного материала хромоугольного брикета нам удалось подтвердить ранее известные факты, о составе фаз хромоугольного брикета. В состав которого входят такие фазы как: хромшпинелид; оксидная часть шлакообразующих элементов; металлический



сплав и карбид металла, который является подтверждением того, что в составе хромоугольного брикета присутствует пыль газоочистных сооружений; твердый восстановитель (уголь Шубарколь). В таблице 4 приведенной ниже, показан объем проб и химический состав пыли газоочистных сооружений на территории Актюбинского завода ферросплавов, от производства высокоуглеродистого феррохрома (АЗФ).

На рисунке 14 представлен состав фаз исходного хромоугольного брикета. Химический состав фаз исходного хромоугольного брикета приведен в таблице 4.

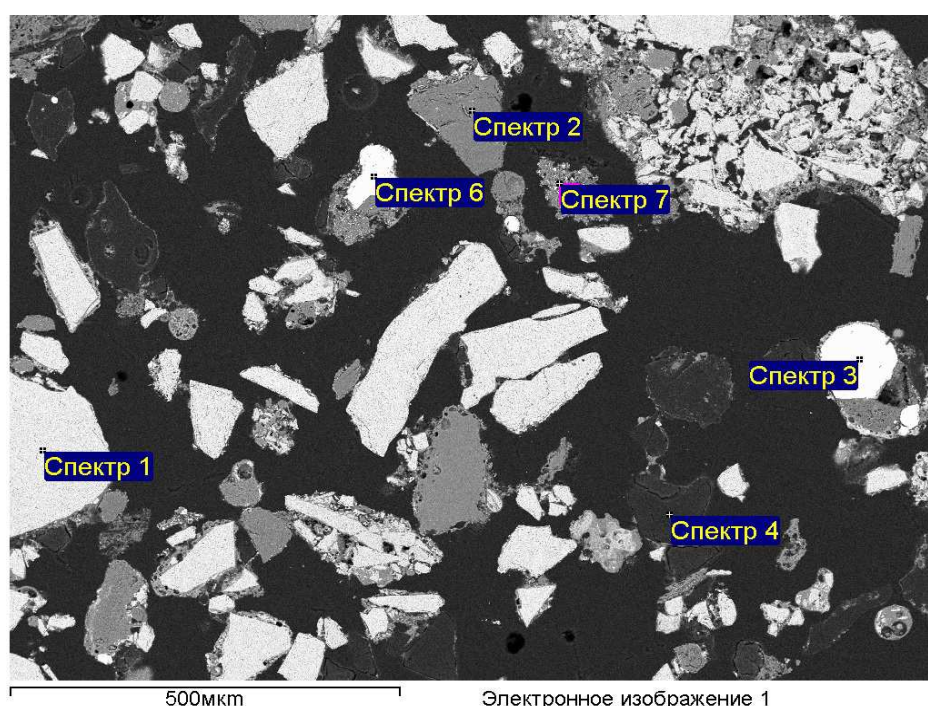


Рисунок 14 – Исходный хромоугольный брикет

Таблица 4

В атомных процентах

|   | C    | O    | Na  | Mg   | Al  | Si   | S   | Cr   | Fe   |
|---|------|------|-----|------|-----|------|-----|------|------|
| 1 |      | 61,1 |     | 10,0 | 4,6 |      |     | 20,0 | 4,3  |
| 2 |      | 61,0 |     | 23,1 |     | 16,0 |     |      |      |
| 3 |      | 9,1  |     |      | 1,1 | 24,0 |     | 27,2 | 38,6 |
| 4 | 79,7 | 19,2 | 1,0 |      |     |      | 0,1 |      |      |
| 6 | 35,6 |      |     |      |     | 20,3 |     | 33,1 | 10,9 |
| 7 | 53,6 | 26,3 | 0,6 | 3,2  | 4,5 | 8,1  |     | 2,8  | 1,0  |

По истечению изотермической выдержки, на поверхности зерна хрошпинелида образуются карбиды металла. Образование металла в центре зерна

является первичным продуктом карботермического восстановления (см. ниже рисунок 15).

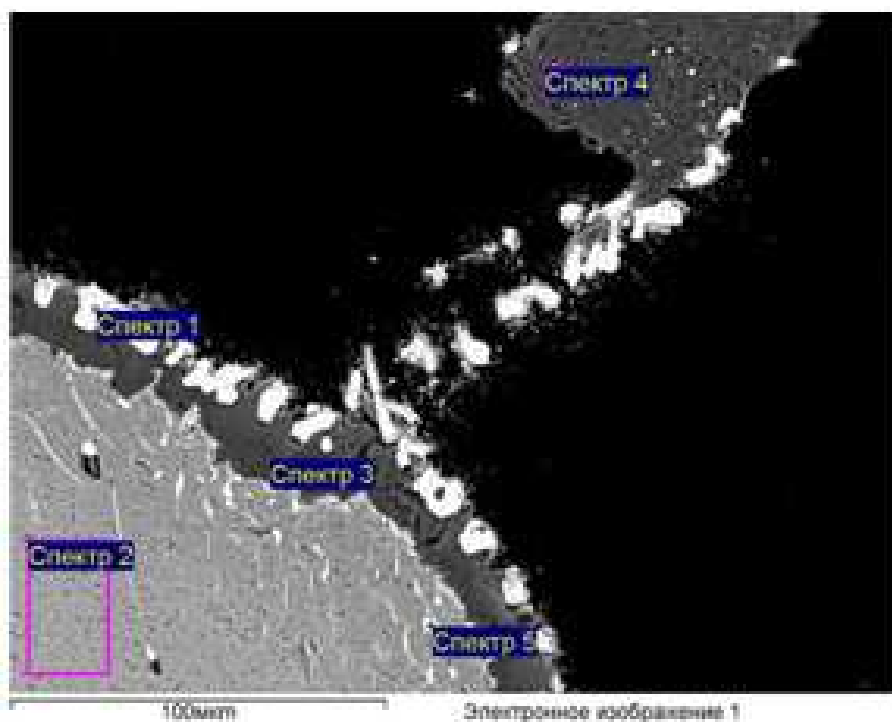


Рисунок 15 – Образование внутри зерна металлической фазы и образование карбидной оболочки на поверхности зерна хромшпинелида при температуре 1400 °С в атмосфере печи Nabertherm

Состав фаз зерна хромшпинелида представлен в таблице 5.

Таблица 5

| В атомных процентах |      |      |      |     |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|-----|------|------|------|
|                     | O    | C    | Mg   | Al  | Si   | Cr   | Fe   |
| 1                   |      | 49,2 |      |     |      | 42,8 | 8    |
| 2                   | 59,7 |      | 9,7  | 4,5 |      | 21,5 | 4,6  |
| 3                   | 56,8 |      | 27,9 | 0,2 | 14,7 | 0,4  |      |
| 4                   | 57,6 |      | 24,5 | 1,9 | 15,7 | 0,3  |      |
| 5                   |      |      |      |     | 1    | 40,4 | 58,7 |

Изучая продукты карботермического восстановления, можно обнаружить образование сложных карбидов. При более высоких температурах не

достигающие температуру плавления, образуются так называемые силикокарбиды (см. ниже рисунок 16).

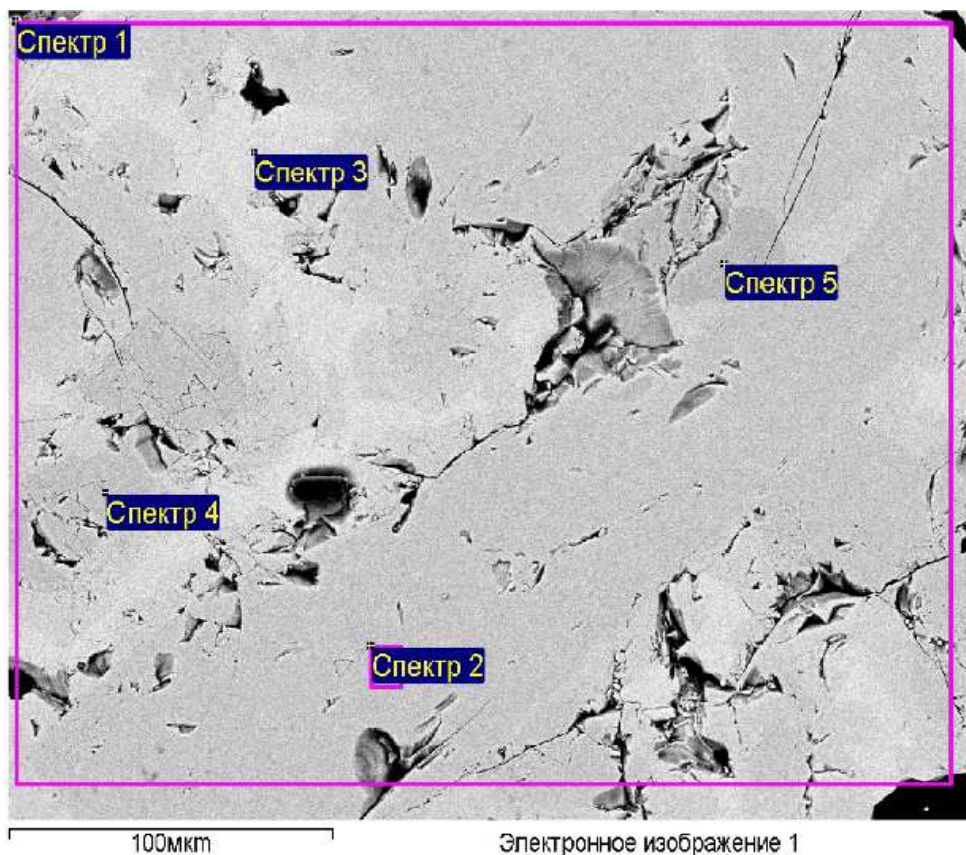


Рисунок 16 – Выделение сложных силикокарбидов при температуре 1550 °С и трёхчасовой выдержке в атмосфере печи Таммана.

Состав фаз к рисунку 16 приведен в таблице 6.

Таблица 6

| В атомных процентах |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|
|                     | C    | Si   | Cr   | Fe   |
| 1                   | 41,2 | 5,5  | 37,5 | 15,8 |
| 2                   | 41,1 | 0,2  | 50,4 | 8,3  |
| 3                   | 49,1 | 12,5 | 5,4  | 33,0 |
| 4                   | 55,9 |      | 37,7 | 6,4  |
| 5                   | 49,0 | 10,7 | 31,8 | 8,5  |

Ниже приведены снимки после восстановительного обжига, образца массой 103 грамм в атмосфере печи Таммана с изотермической выдержкой в течении 5 часов.

На рисунке 17 показан снимок участка хромоугольного брикета подвергшийся наивысшему воздействию температуры из всех остальных нижеприведенных. Как видно из снимка частицы металла начинают приобретать более округлые формы, напоминая своего рода капли металла. Это безусловно говорит о том, что в данной части испытываемого образца температура была выше 1400 °С.

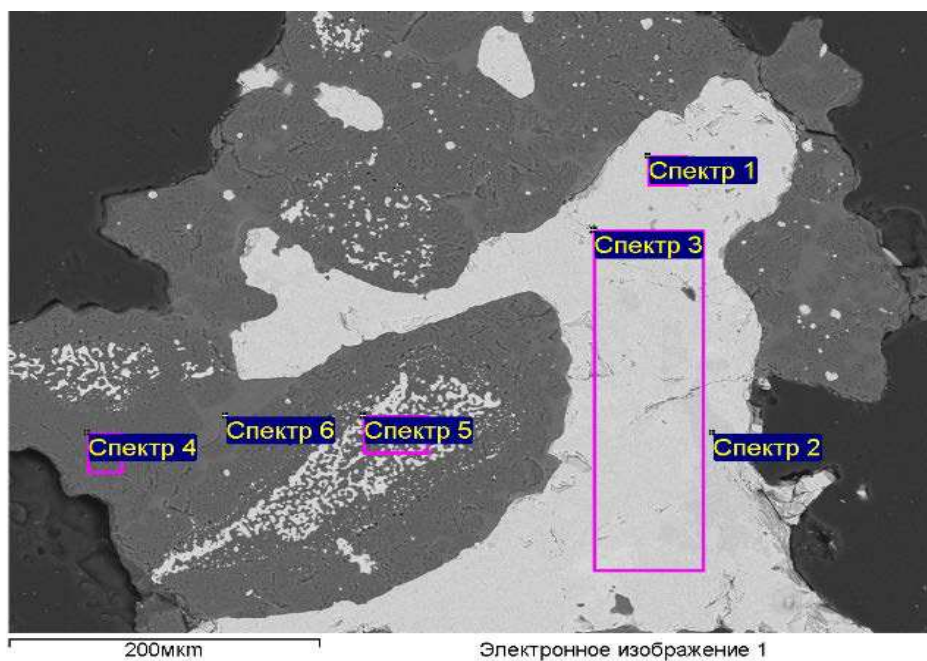


Рисунок 17 – Представлен участок анализа № 1, подвергшийся наибольшему градиенту температур

Состав фаз представлен в таблице 7.

Таблица 7

В атомных процентах

|   | C    | O    | Na  | Mg   | Al   | Si   | S   | Ca  | Cr   | Fe   |
|---|------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|------|
| 1 | 38,3 |      |     |      |      |      |     |     | 53,4 | 8,4  |
| 2 | 37,0 |      |     |      |      | 13,0 |     |     | 39,6 | 10,5 |
| 3 | 37,8 |      |     |      |      | 4,9  |     |     | 44,6 | 12,8 |
| 4 |      | 59,4 |     | 26,8 |      | 13,2 |     | 0,3 | 0,2  |      |
| 5 |      | 37,7 |     | 34,1 |      | 5,0  |     |     | 18,6 | 4,6  |
| 6 |      | 56,5 | 0,5 | 8,3  | 10,3 | 19,1 | 0,9 | 4,3 | 0,1  |      |

Участок анализа № 2 после карботермического восстановления подвергшийся более высокому воздействию температуры (выше 1400 °С) (см. ниже рисунок 18).

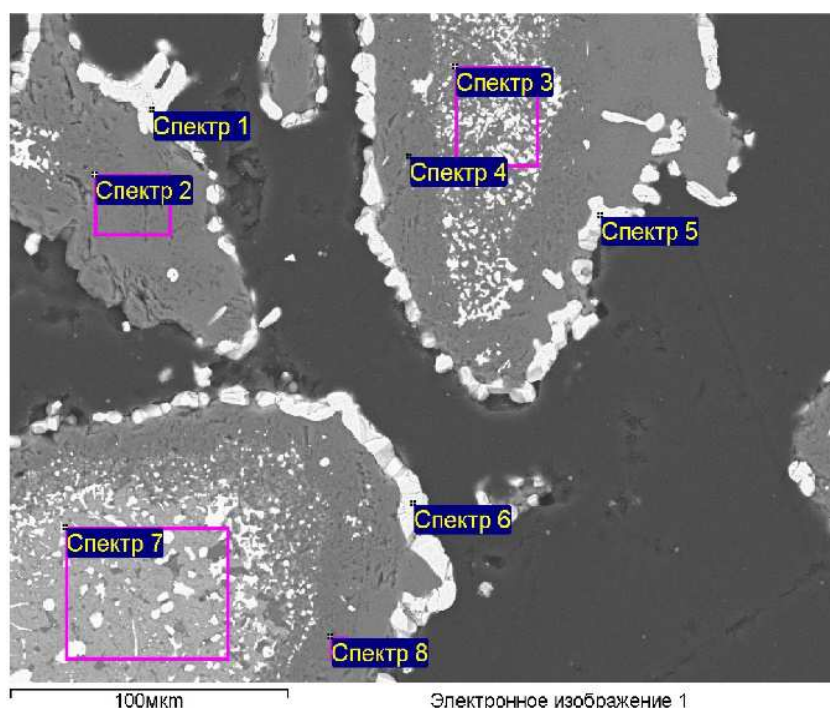


Рисунок 18 – Представлен участок анализа № 2, подвергшийся температуре выше 1400 °С

Состав фаз представлен в таблице 8.

Таблица 8

| В атомных процентах |      |      |      |      |      |     |      |     |
|---------------------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|
|                     | С    | О    | Mg   | Al   | Si   | Ca  | Cr   | Fe  |
| 1                   | 51,3 |      |      |      | 0,1  |     | 39,4 | 9,2 |
| 2                   |      | 57,4 | 21,2 | 4,7  | 15,9 | 0,5 | 0,3  |     |
| 3                   |      | 40,4 | 31,1 | 4,6  | 2,8  |     | 16,3 | 4,8 |
| 4                   |      | 57,6 | 21,6 | 10,1 | 10,5 |     | 0,3  |     |
| 5                   | 49,7 |      |      |      | 0,2  |     | 40,5 | 9,6 |
| 6                   | 46,4 |      |      |      | 0,1  |     | 45,0 | 8,5 |
| 7                   |      | 52,1 | 14,7 | 4,3  | 1,3  | 0,3 | 23,7 | 3,6 |
| 8                   |      | 56,9 | 22,5 | 3,1  | 15,0 | 0,3 | 1,7  | 0,3 |

Как отмечалось ранее, хромоугольный брикет был подвергнут различному градиенту температур, при этом, производилась более точная фиксация температуры на участке анализа № 3 (см. ниже рисунок 19).

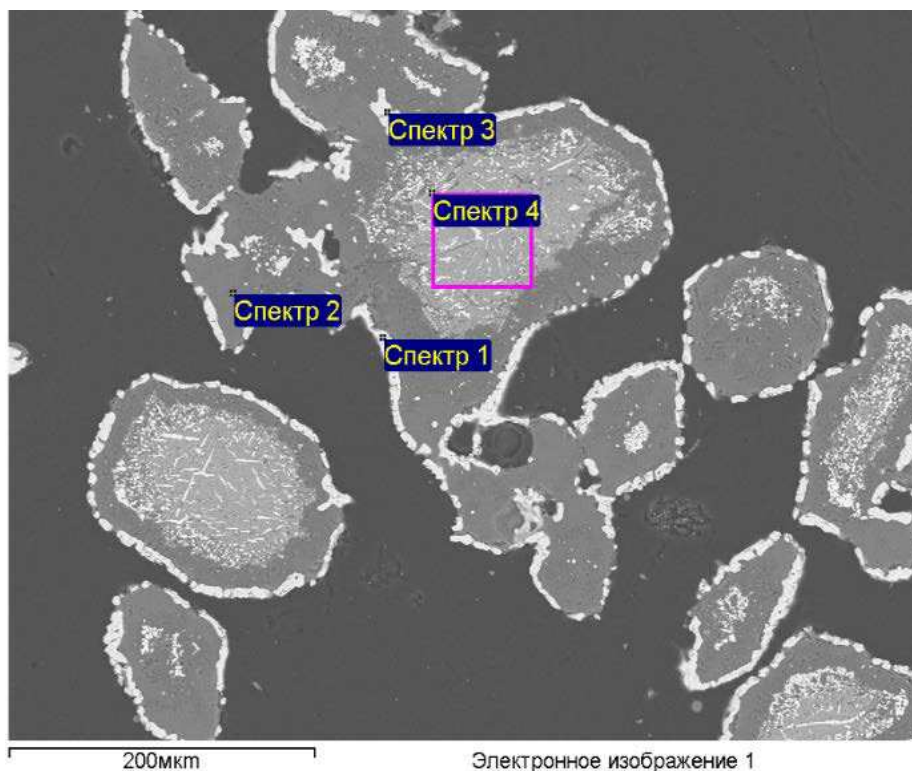


Рисунок 19 – Представлен участок анализа № 3, подвергшийся температуре 1400 °С в атмосфере печи Таммана

Состав фаз участка анализа № 3 представлен в таблице № 9

Таблица 9

| В атомных процентах |      |      |     |      |     |      |     |     |      |     |
|---------------------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|------|-----|
|                     | С    | О    | Na  | Mg   | Al  | Si   | S   | Ca  | Cr   | Fe  |
| 1                   | 45,9 |      |     |      |     | 0,2  |     |     | 44,2 | 9,7 |
| 2                   |      | 59,6 | 3,1 | 6,0  | 9,7 | 19,9 | 0,2 | 1,3 | 0,2  |     |
| 3                   | 45,8 |      |     |      |     |      |     |     | 44,5 | 9,6 |
| 4                   |      | 54,4 |     | 16,4 |     | 0,5  |     |     | 25,0 | 3,7 |

Как было сказано выше, именно участок № 3 подвергся изотермическому нагреву, с фиксируемой температурой 1400 °С. Процесс восстановления хрома продолжается и заканчивается образованием в центре шпинельного зерна металлического сплава совместно с остаточной оксидной фазой в виде магнезии MgO и магнезиальной шпинели MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Процесс твёрдофазного восстановления так-же, прослеживается и на участке анализа № 4. Как было сказано выше, участки анализа, находящиеся выше участка анализа № 3, подверглись наименьшему градиенту температур. По данным полученным с микроскопа можно прослеживать стадии процесса карботермического восстановления, так и на участке анализа № 4 мы видим карбидную оболочку и образовавшийся внутри зерна металл (см. ниже рисунок 20).

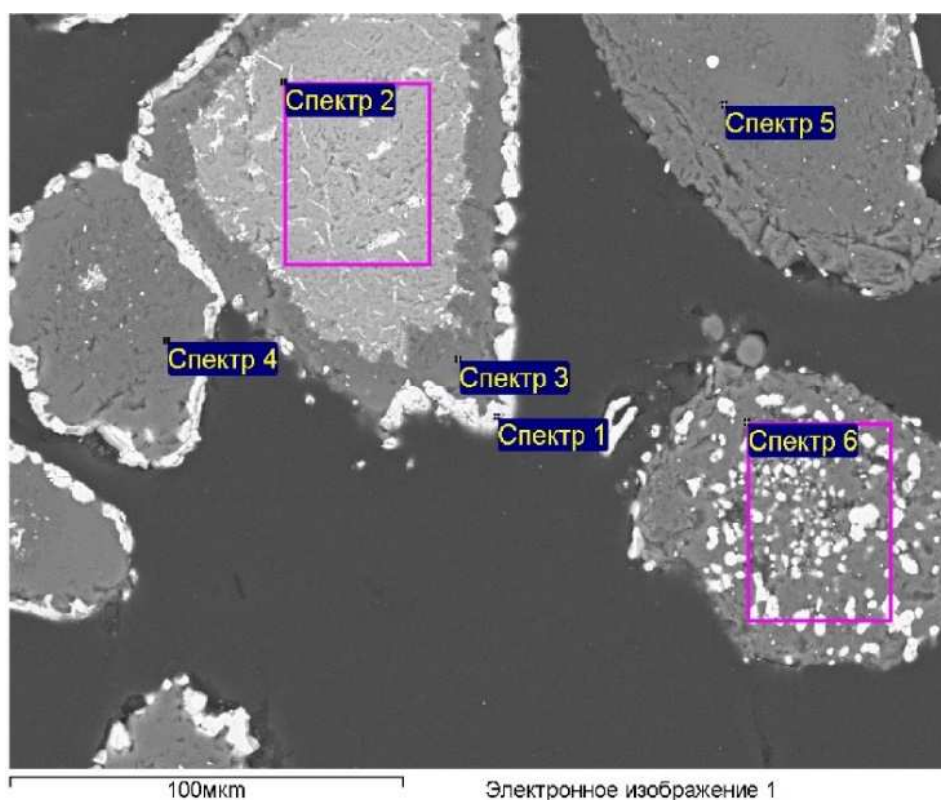


Рисунок 20 – Представлен участок анализа 4, подвергшийся температуре ниже 1400 °С.

|      |      |          |         |      |
|------|------|----------|---------|------|
|      |      |          |         |      |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ

Лист

32

Состав фаз представлен в таблице 10.

Таблица 10

| В атомных процентах |      |      |     |      |      |      |     |     |     |      |     |
|---------------------|------|------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|
|                     | C    | O    | Na  | Mg   | Al   | Si   | S   | K   | Ca  | Cr   | Fe  |
| 1                   | 53,8 |      |     |      |      | 0,2  |     |     |     | 36,4 | 9,6 |
| 2                   |      | 56,6 |     | 11,4 | 4,5  |      |     |     |     | 21,6 | 5,9 |
| 3                   |      | 60,5 | 6,0 | 2,4  | 10,0 | 18,6 | 0,2 | 0,7 | 1,2 | 0,4  | 0,1 |
| 4                   |      | 55,3 | 1,6 | 21,0 | 5,8  | 15,3 |     | 0,2 | 0,2 | 0,6  | 0,1 |
| 5                   |      | 55,5 | 2,0 | 20,3 | 4,1  | 17,2 |     | 0,3 | 0,4 | 0,2  |     |
| 6                   |      | 41,1 | 2,2 | 20,2 | 2,8  | 12,3 |     | 0,1 | 0,3 | 16,4 | 4,6 |

Самому наименьшему температурному градиенту подвергся участок анализа № 5 (см. ниже рисунок 21), как видно, на снимке и по составу фаз образование металлической части не происходило, и не было зафиксировано. На данном участке анализа произошла закалка исследуемого образца.

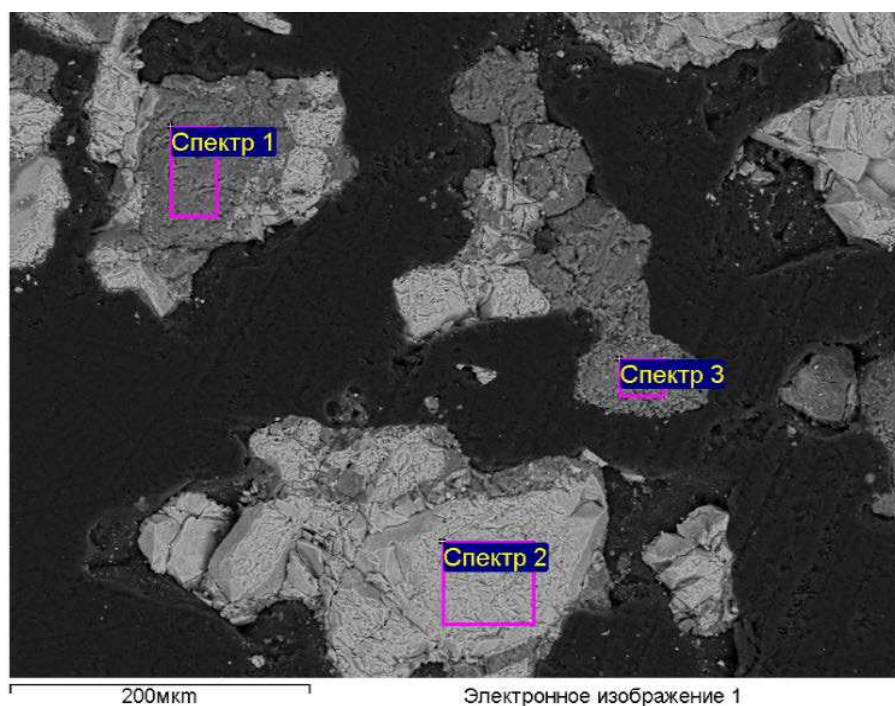


Рисунок 21 – Представлен участок анализа № 5, подвергшийся температуре ниже 1400°C.





Одновременно с металлом, но с некоторым отставанием, в силикатной фазе растворяется и шпинельный остаток. При этом никогда карбидная фаза не контактировала ни с безуглеродистым металлом, выделяющимся внутри шпинелида, ни с самим шпинелидом. Образовавшиеся карбиды на поверхности всегда, даже в случае «прорастания» карбидов сквозь зёрна шпинелида, отделены от них слоем силикатной (шлаковой) фазы. Это подтверждает ранее отмечавшуюся активную роль силикатной фазы, которая играет роль «посредника» между реагентами и продуктами реакций и при восстановлении металла, и при образовании карбидов [30].

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 35   |

#### 4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из полученных экспериментальных данных следует, то что, первичным продуктом твердофазного восстановления является безуглеродистый феррохром в самом зерне хромшпинелида. Также следует отметить одновременное восстановление обоих металлов–железа и хрома из зерна хромшпинелида, карбид хрома является второстепенным продуктом образования в следствии карботермического восстановления.

Также разработанные авторами положения твердофазного восстановления подтверждаются анализом проделанных нами экспериментов [20, 26–28, 15–17, 29–32]. На основе данных теоретических построений следует:

- при твердофазном восстановлении восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида, а с ионными кристаллами, образованными не молекулами и атомами, а катионами и анионами;
- абсолютно в любой системе соблюдается равенство элементарных частиц–носителей зарядов, то есть в системе в целом и в любой её части число электронов равно числу протонов.

Так как в кристаллической решетке катионы восстанавливаемых металлов находятся в тетра– или октаэдрических пустотах плотноупакованной подрешетки анионов кислорода, причем еще и вместе с катионами невосстанавливаемых металлов, то окисление восстановителя осуществляется путем элементарного акта извлечения кислорода из кристаллической решетки по реакции  $C + (O^{2-}) = \{CO\} + (Va) + (2\bar{e})$ . Результатом этого является образование в кристаллической решетке оксида не атома металла, а анионной вакансии (см. ниже рисунок 22 а) в результате теплового движения анионов вакансии перемещаются и рассеиваются в решетке оксида.



восстановительных условиях это исключает возможность исчезновения (растворения) металлического зародыша даже в виде одной заряженной анионной вакансии. Из этого следует заключить, что в восстановительных условиях у металлического зародыша нет критического размера и, следовательно, для выделения металлической фазы нет необходимости пересыщения оксида атомами металла и, более того, отсутствует необходимость образования даже атомов. Преобразование ионной связи в металлическую происходит постепенно по мере накопления «лишних» электронов и слияния анионных вакансий (см. рисунок 22 в) [30].

Как уже отмечалось, движение вакансий сопровождается перемещением электронов от одного катиона к другому, что тождественно перемещению катионов пониженного заряда или даже атомов, однако без перемещения самих катионов и атомов. Но это возможно лишь при условии, что все катионы обладают одинаковой энергией взаимодействия с электронами. Если же на пути движения вакансии встречается катион с более сильным взаимодействием, то между ним и электронами вакансии возникает более сильная связь, и вакансия увлекает («буксирует») за собой такой катион. Движение вакансии в этом случае замедляется, её могут догонять другие вакансии, которые также могут буксировать аналогичные катионы, а при слиянии вакансий может образоваться металлическая фаза, образованная рассеянными в оксиде катионами с относительно высоким сродством к электрону. Происходит селективное восстановление катионов в соответствии с величиной их энергии связи (потенциалом ионизации) с электронами (см. ниже рисунок 23 а) [30].

|      |      |          |         |      |                            |  |  |  |  |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|--|--|--|--|------|
|      |      |          |         |      |                            |  |  |  |  | Лист |
|      |      |          |         |      |                            |  |  |  |  | 38   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ |  |  |  |  |      |

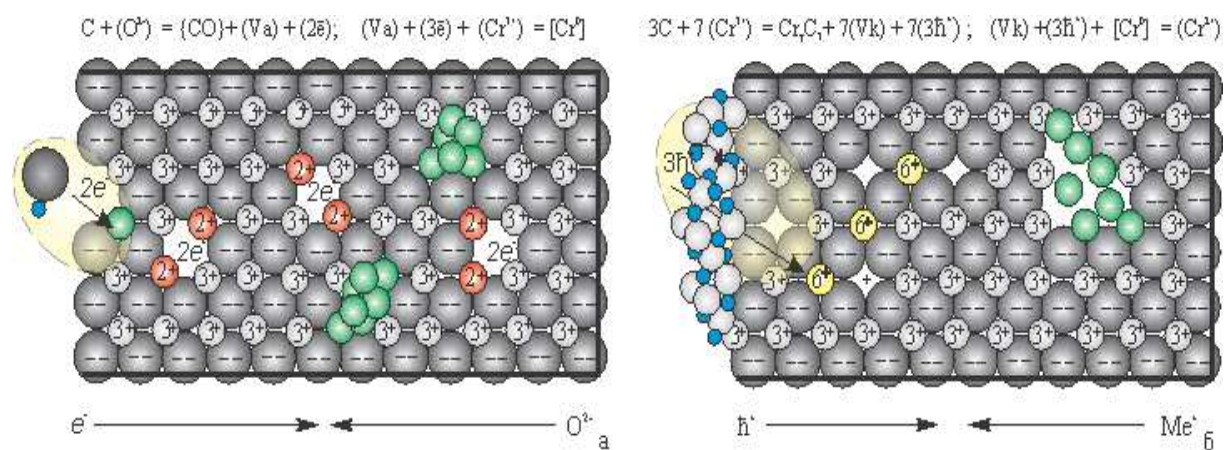


Рисунок 23 – Схема процессов выделения и растворения металлической фазы в оксиде при восстановлении (а) и образовании карбидов (б).

|      |      |          |         |      |
|------|------|----------|---------|------|
|      |      |          |         |      |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами был проделан и проанализирован ряд экспериментов, в результате чего можно сделать следующие выводы по работе:

- первичным продуктом твердофазного восстановления хрома из хромоугольных брикетов является безуглеродистый феррохром;
- в процессе твердофазного восстановления и дальнейшего образования карбидов, углерод угля (шубаркольский уголь) выступает в качестве восстановителя хрома и железа, отнимая анионы кислорода из кристаллической решетки оксида;
- степень восстановления железа и хрома определяется температурой и временем изотермической выдержки;
- брикетирование не оказывает ни положительного и ни отрицательного воздействия на процесс твердофазного восстановления хрома из хромоугольных брикетов;
- в следствии извлечения аниона кислорода из кристаллической решетки комплексного оксида образуется анионная вакансия с двумя «лишними» электронами, являющимися носителями металлических свойств. Восстановительный процесс в зерне хромшпинелида осуществляется перемещением «лишних» электронов и анионных вакансий в следствии нагрева, от места их образования к местам стока внутри оксидной фазы зерна хромшпинелида, в следствии чего в местах стока начинается образование металлической фазы;
- образование карбидов происходит в следствии науглераживания первичного металла на поверхности оксида хромшпинелида, а также про-диффундированного металла сквозь шлаковую оболочку. Первичное образование карбидов происходит по вершинам кристаллической решетки оксида хромшпинелида;
- образование карбидов путем извлечения катионов из оксидной фазы связано с переносом катионов от поверхности металла к поверхности карбидов, это связано с диффузионным движением катионов. После образования сплошной карбидной оболочки процесс быстро замедляется и практически прекращается.

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 40   |

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pre-Reduction and Smelting Characteristics of Kazakhstan Ore Samples/ Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcza N.A. – The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland. 2010. – 249 – 262 pp.

2. Абдулабеков, А.Э. Теория и технология хромистых сплавов / А.Э. Абдулабеков, К.К. Каскин, А.Х. Нурумгалиев. – М.: Metallurgy, 2010. – 280 с.

3. Электрoметаллургия стали и ферросплавов. 2-издание / под редакцией проф. докт. техн. наук Д.Я. Прволоцкого. Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рощин, М.А. Рысс, А.И. Строганов, М.А. Ярцев. М.: Metallurgy, 1984.

4. Лурье, Л.А. Брикетирование в черной и цветной металлургии / Лурье Л.А. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 324 с.

5. Данилова, Ю.С. Производство железорудных брикетов / Данилова Ю.С., Перистый М.М.– перспективный способ подготовки металлургических отходов // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. Збірка доповідей XXI Всеукраїнської наукової конференції аспірантів і студентів. Т.1. Донецьк: ДонНТУ, ДонНУ, – 2011. – С. 67 – 68.

6. Хорошавин, Л. Металлургические брикеты нового поколения сокращают продолжительность плавки металлов / Л. Хорошавин // Уральский рынок металлов. – 2006. – №7. – С. 39 – 42.

7. Котенев, В. И. Технология и экономика производства брикетов из мелкодисперсных отходов металлургических и коксохимических производств для экономически выгодной замены ими традиционной шихты сталеплавильного, доменного и ферросплавного переделов и способ его производства / В.И. Котенев, Е.Ю. Барсукова // 7-й Международный Конгресс сталеплавильщиков. – Москва, 2002, 14 ноября.

8. Ожогин, В.В. Брикетирование как полноправный метод окускования металлургического сырья / А.А.Томаш, И.А.Ковалевский // Металлургические процессы и оборудование. – 2005. – №2. – С. 54 – 58.

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 41   |



9. Ожогин, В.В. Основы теории и технологии измельченного металлургического сырья. – Мариуполь: ПГТУ. – 2010. – 442 С.

10. Юсфин, Ю.С. Металлургия железа. / Пашков Н.Ф. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 С.

11. Рябчиков, И.В. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом / И.В. Рябчиков, В.Г.Мизин, К.И.Яровой // Сталь. – 2013. – №6. – С. 30-33.

12. Чернобровин, В.П. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография. / В.П. Чернобровин, И.Ю.Пашкеев, Г.Г.Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 С.

13. Колчин, О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом. / Колчин О.П. // Механизм и кинетика восстановления металлов: сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. – С. 40 – 48.

14. Роцин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 2013. – №5. – С. 44– 54.

15. Роцин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов / В.Е.Роцин, А.В.Роцин // Металлы. – 2013, №2. – С. 12–20.

16. Роцин, В.Е. Физика химических реакций окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин / Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды международной научно-технической конференции. – Спб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2013. – С. 225–231.

17. Роцин, В.Е. Физическая интерпретация теории восстановления/окисления металлов / В.Е.Роцин, А.В.Роцин // Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск [roshchinve@susu.ru](mailto:roshchinve@susu.ru)

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 42   |

18. Роцин, А.В. Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов. / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2003. – №1. – С. 3 – 8.

19. Роцин, А.В. Электрическая проводимость и кристаллическая разупорядоченность в оксидах при восстановлении и окислении металлов. / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2003. – №2. – С. 3 – 9.

20. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В.Роцин // Южно-Уральский государственный университет. г. Челябинск.

21. Роцин, А.В. Термо – восстановительные диссоциации и сублимации–этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов / В.Е.Роцин, А.В.Роцин // *Металлы*. – 2006. – №1. – С. 3 – 10.

22. Роцин, В.Е. Образование и сублимация промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, А.А.Бердников, Ю.Н.Гойхенберг // *Металлы*. – 2008. – №4. – С. 14 – 18.

23. Роцин, А.В. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве / А.В.Роцин, Ю.Н.Гойхенберг, А.Г.Рябухин // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2006. – №8. – С. 6–9.

24. Путнцев, А.С. Состав и топография выделения продуктов твердофазного углеродотермического восстановления компонентов из хромовых руд. Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XIV международной конференции. / А.С.Путнцев, А.В.Роцин, В.Е. Роцин // под ред. В.Е. Роцина. Часть 1. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2010. – С. 131 – 135.

25. Роцин, В.Е. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд / В.Е.Роцин, Н.В.Мальков, А.В.Роцин, А.В. Речкалова // *Электрометаллургия*. – 1999. – № 11. – С. 22-30.

26. Роцин, В.Е. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд. / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, Н.В. Мальков // *Электрометаллургия*. – 2000. – № 6. – С. 38 – 44.

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 43   |

27. Рошин, А.В. Физические аспекты твердофазного восстановления металлов / А.В.Рошин, В.Е.Рошин // Электromеталлургия. – 2009. – №1.– С. 13 – 22.

28. Рошин, В.Е. Механизм и последовательность восстановления металлов в решётке хромшпинелидов / В.Е.Рошин, А.В.Рошин, К.Т. Ахметов // Металлы. – 2014. – №3. – С. 3 – 10.

29. Рошин, В.Е. Формирование металлической и карбидных фаз при получении углеродистого феррохрома: теория и эксперимент / Рошин А.В., Ахметов К.Т., Поволоцкий В.Д., Гойхенберг Ю.Н. // Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск.

30. Косырев, К.Л. Кремний и углерод в хромистых сплавах / К.Л. Косырев, С.Е. Ольсен // INFACON VII, 1995. – С. 329-338.

31. Рошин, В.Е. Элементарные акты восстановления и превращения кристаллической решётки оксидов в металлическую. Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной конференции / В.Е.Рошин, А.В.Рошин // Под ред. В.Е. Рошина. Часть 1. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013 . – С. 13 – 21.

32. Рошин, В.Е. Теория селективного твёрдофазного восстановления – научная основа для создания технологий переработки железосодержащих техногенных отходов / В.Е. Рошин, А.В. Рошин // Труды Конгресса с международным участием и элементами школы молодых учёных «Фундаментальные исследования и экспериментальные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». – Екатеринбург: УрО РАН, 2014. – С. 41 – 46.

|      |      |          |         |      |                            |      |
|------|------|----------|---------|------|----------------------------|------|
|      |      |          |         |      | 22.04.02.2017.184.00.00 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                            | 44   |