

Выявление новых закономерностей ресурсосберегающей переработки хромсодержащего рудного сырья твердофазным восстановлением

В. В. Борисов, И. В. Гевко, А. Н. Торубара, С. В. Борисова, Д. А. Милько, Д. П. Журавель, Б. М. Цымбал, В. В. Братишко, К. О. Самойчук, Ю. А. Постол

Досліджено фізико-хімічні властивості продуктів вуглецевотермічного відновлення оксидної хромвмісної рудної сировини. Це необхідно для визначення параметрів, що знижують втрати Cr при переробці рудних матеріалів і використанні металізованих хромвмісних легуючих добавок у сталеплавильному виробництві. Визначено, що підвищення температури обробки з 1250 К до 1450 К призвело до збільшення прояву Cr_{23}C_6 та $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. При цьому дифракційні максимуми Cr_2O_3 відповідали тенденції послаблення та після обробки при 1450 К мали залишковий характер. Cr_3C_2 на дифрактограмах проявлявся лише після обробки при 1250 К. Фаза металевого Cr прослідковувалась в зразках після обробки при 1350 К та 1450 К з підсиленням інтенсивності прояву при збільшенні температури нагрівання. Визначено, що мікроструктура продуктів відновлення неоднорідна з присутністю часток різного розміру та хімічного складу. З підвищенням температури відновлення з 1250 К до 1350 К та 1450 К і розвитком відновних процесів мало місце спікання часток з утворенням губчастої мікроструктури. Виявлено ділянки, що характеризували включення і фази із вмістом Cr до 65,10 % мас., Fe – до 16,13 % мас. Також виявлено окремі локальні ділянки з частками з відносно високим вмістом рудних домішок та вуглецю. З отриманих результатів дослідження витікає, що найбільш прийнятною температурою для відновлення є 1450 К. В цьому випадку забезпечується відновлення з переважанням у фазовому складі Cr металевого та карбідів $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ і Cr_{23}C_6 відносно оксидної складової Cr_2O_3 . При цьому менший залишковий вміст вуглецю обумовлений більш високою ефективністю дії відновника порівняно з іншими температурними режимами. Завдяки губчастій мікроструктурі стає можливим більш швидке розчинення, порівняно із стандартними феросплавами, при цьому реалізується скорочення часу виплавки.

Ключові слова: хромвмісна оксидна рудна сировина, фазовий аналіз, вуглецевотермія, карбід, легування, відновлення

1. Введение

Современные тенденции в металлургии направлены на повышение спроса на сталь, легированную редкими и тугоплавкими элементами. Одним из таких элементов является Cr. Постепенное обеднение сырьевых месторождений обуславливает тенденцию роста цен мирового рынка на тугоплавкие легирующие материалы [1]. Традиционные технологии получения легирующих материалов на основе Cr с использованием углеродосиликотермической и

алюмотермической плавки характеризуются значительными температурами и временем обработки. Соответственно эти процессы сопровождаются относительно высоким загрязнением окружающей среды газообразными продуктами реакций и твердыми отходами [2], а также существенными ресурсо- и энергозатратами.

Основными показателями, определяющими конкурентоспособность металлопродукции на внутреннем и мировом рынке, является ее качество и себестоимость [3]. Вопросы ресурсосбережения наиболее актуальны для специальной металлургии, где используются дорогостоящие легирующие добавки. Частично эти добавки, ввиду специфических физико-химических свойств, переходят в шлак, шлам, окалину [4] и другие металлургические отходы.

Используемые технологии получения ферросплавов на основе тугоплавких элементов, в том числе Cr, практически исчерпали свои резервы с точки зрения повышения эффективности и качества легирующих материалов. Технологии характеризуются высокими затратами по переделу и безвозвратными потерями целевого элемента с отходами [5].

Во время выплавки стали длительная выдержка расплава для растворения ферросплавов и усреднения химического состава снижает производительность печных агрегатов. Снижение затрат на производство стали может быть достигнуто заменой части используемых стандартных ферросплавов хрома на губчатые легирующие материалы с качественно новыми более выгодными свойствами [6].

Современные технологии получения тугоплавких материалов методами порошковой металлургии частично решают существующие проблемы [7]. Однако резервы совершенствования ресурсосберегающих технологий получения легирующих материалов на основе рудных концентратов хрома с заданными физико-химическими свойствами для специальной металлургии далеко не исчерпаны.

Следовательно, актуальной является проблема ресурсосбережения в сталеплавильном производстве вместе с повышением степени усвоения Cr при переработке и использовании рудных хромсодержащих материалов. Значимым направлением в решении этой проблемы является развитие представлений о механизме восстановления оксидного хромсодержащего сырья и определение физико-химических свойств полученных продуктов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Использование порошковой металлургии позволяет получить продукты с качественно новыми потребительскими свойствами и открывает возможность дальнейшего совершенствования [8]. Углеродотермия является одним из технологически простых и экономически привлекательных способов твердофазного восстановления при переработке методами порошковой металлургии оксидных материалов с содержанием железа и тугоплавких элементов [9]. По данным работы [10], после углеродотермии железосодержащего оксидного сырья в продуктах восстановления было выявлено Fe_3C и C. Похожие результаты были получены авторами работы [11]

при углеродотермическом восстановлении техногенного железохромсодержащего оксидного сырья. Согласно результатам фазового анализа, легирующие элементы присутствуют не в виде отдельных соединений, а в качестве твердого раствора в фазе Fe. Восстановление углеродом высоколегированного тугоплавкими элементами, в том числе Cr, оксидного техногенного сырья исследовано авторами работы [12]. В продуктах с разной степенью восстановления выявлено, что большая часть легирующих элементов находилась в карбидных соединениях железа и твердом растворе α -Fe в качестве атомов замещения. Лишь при достижении степени восстановления 62 % после тепловой обработки при 1523 К в фазовом составе продуктов восстановления выявлено железохромсодержащий карбид $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$. То есть присутствие легирующих элементов в продуктах углеродотермического восстановления в большей степени проявлялось оксидным комплексом с атомами железа. Это следует учитывать в дальнейших исследованиях восстановления и переработки рудного сырья. Но есть необходимость углубления представлений о физико-химических закономерностях взаимодействия хромсодержащего рудного сырья с восстановителем.

Значимость разложения оксидов углерода при восстановительных процессах в системе Fe–Cr–O–C отмечена в работе [13]. В реакциях взаимодействия Cr_2O_3 и C первая стадия представляет собой диссоциацию оксидов с освобождением атомарного и молекулярного кислорода и образованием оксидов углерода. Дальнейшее восстановление Cr обеспечивается реакцией Cr_2O_3 с оксидным соединением C_3O_2 и C, которые образуются из разложения оксидов углерода. То есть следует подчеркнуть важную функцию газовой фазы во время углеродотермического восстановления и учитывать это при разработке соответствующих технологических параметров. Но результаты данной работы не дают представления относительно влияния рудных примесей на закономерности протекания восстановления оксидного хромсодержащего сырья.

Авторы работы [14] экспериментально исследовали восстановление хромсодержащего рудного сырья частицами SiC в диапазоне температур 1389–1661 К. Выявлено образование частиц металла с компонентами Fe, Cr и Si и определена необходимость температур выше 1473 К для восстановления. Но температуры смещения равновесия в сторону восстановительных реакций с участием SiC будут отличаться со случаем использования чисто углеродных восстановителей.

Восстановление оксидов $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ при различных соотношениях C:Fe и температурах от 1373 К в 1523 К было исследовано авторами работы [15]. Определено, что с повышением C:Fe с 0,8 до 1,4 степень извлечения (%) Cr увеличилась с 9,6 до 74,3 соответственно. Повышение температуры до 1523 К приводило к увеличению образования карбидов, некоторый остаток которых неизбежно присутствует в продуктах углеродотермического восстановления [16]. При C:Fe ниже 0,8 наблюдалось значительное уменьшение степени извлечения Cr и снижение карбидообразования. Образованные карбиды Cr растворялись в фазе Fe [15]. Образование металлического Cr и карбидов Cr также было обнаружено

авторами работы [7] при восстановлении хромосодержащего рудного сырья. После тепловой обработки при 1273 К и $O:C$ в шихте в пределах 1,05–1,15 углеродотермическое восстановление сопровождалось появлением Cr_3C_2 и Cr_7C_3 . То есть получается, что для увеличения степени извлечения Cr при восстановлении в составе шихты необходим некоторый избыток углерода относительно кислорода. В работах [17, 18] приведены исследования восстановления Cr_2O_3 углеродом в диапазоне 1273–1773 К. Было обнаружено протекание параллельного восстановления и образования карбидов Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, при этом установлена возможность получения железохромистых лигатур с ограниченным содержанием углерода. Есть возможность получения продуктов углеродотермического восстановления с относительно низким остаточным углеродом, что свидетельствует о расширенных сферах использования. Но при этом нет возможности проследить закономерности изменения фазового состава и микроструктуры полученных материалов при восстановлении комплекса оксидов Cr и Fe в составе рудного сырья при различных температурах.

Следует отметить наличие весомых результатов изучения углеродотермического восстановления оксидного железосодержащего [10] и легированного сырья с содержанием Cr [11, 12]. Выявлена возможность образования твердого раствора углерода и легирующих элементов в α -Fe и карбидов Fe_3C и $(Fe, Cr)_7C_3$. Также существенными являются результаты работы [13] с исследованием разложения оксидов углерода при восстановительных процессах в системе Fe–Cr–O–C. Но при этом не раскрыты представления относительно влияния рудных примесей на закономерности протекания восстановления оксидного хромосодержащего сырья.

Исследования восстановления хромосодержащего рудного сырья с участием SiC в работе [14] расширяют спектр использования возможных восстановителей, в том числе отходов абразивного производства. Но результаты работы не дают ответ относительно параметров восстановления хромосодержащего рудного сырья чисто углеродистыми восстановителями.

Исследования углеродотермии оксидов в системе Fe–Cr–O–C [15] расширяют представление о восстановлении оксидной составляющей хромосодержащего рудного сырья. При этом достаточно значимыми являются результаты работы [7] с подтверждением процессов образования Cr металлического, Cr_3C_2 и Cr_7C_3 . Вместе с этим может образовываться $Cr_{23}C_6$ [17] с возможностью получения железохромистых лигатур с ограниченным содержанием углерода [18]. Но вопрос влияния факторов восстановления, в том числе температурных характеристик процесса, на фазовую и структурную составляющую целевых продуктов раскрыты недостаточно. Исследования в этом направлении могут обеспечить снижение потерь Cr при получении и использовании восстановленного легирующего материала.

Следовательно целесообразным является исследование закономерностей влияния температуры восстановления хромосодержащего рудного сырья на фазовый состав и микроструктуру полученного легирующего материала. Это позволит определить характер присутствия элементов в продуктах восстановления. Вместе с этим, использование рентгеновского микроанализа

отдельных включений и фаз обеспечит расширение представления относительно распределения легирующих элементов в полученной легирующей добавке. Это необходимо для определения параметров, снижающих потери Cr при переработке рудных материалов и использовании металлизированных хромосодержащих легирующих добавок в сталеплавильном производстве. Также исследования в этом направлении нужны для дальнейшего развития представлений относительно механизма протекания восстановительных и карбидообразующих процессов при металлизации оксидных хромосодержащих материалов.

3. Цель и задачи исследования

Цель работы заключалась в выявлении новых закономерностей ресурсосберегающей переработки хромосодержащего рудного сырья твердофазным восстановлением.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- определить особенности фазового состава продуктов углеродотермического восстановления хромосодержащего рудного сырья после разных температур обработки относительно влияния на снижение потерь целевого элемента во время легирования;
- исследовать микроструктуру и химический состав отдельных фаз и включений продуктов восстановления хромосодержащего рудного сырья углеродом после различных режимов тепловой обработки относительно характера присутствия элементов.

4. Материалы и методы исследования свойств продуктов углеродотермического восстановления хромосодержащего рудного сырья

4.1. Исследуемые материалы и оборудование, которые использовались в эксперименте

Основной компонент шихты – промышленная мелкодисперсная хромовая руда (ТУ 14-9-220-81). Размол выполняли на шаровой мельнице с периферийной разгрузкой молотого материала. Просеивание осуществляли через сито с размером ячейки 0,45 мм. Восстановитель – углеродный, в виде ультрадисперсной пыли от углеграфитного производства (доля углерода – 98 % мас.), добавление которого обеспечивало соотношение О:С в шихте на уровне 1,33. Восстановление осуществляли в печи косвенного нагрева с угольной футеровкой. Температурный интервал тепловой обработки – 1250–1450 К; время проведения изотермической выдержки – 60 мин. Защитная среда – атмосфера аргона с линейной скоростью потока газа 2,5 и 10⁻³ м/с. Масса исследуемых образцов перед тепловой обработкой – 80 г.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре “ДРОН-6” (Россия).

Фотографии микроструктуры и химического состава отдельных участков поверхности образцов получали на растровом электронном микроскопе “JSM 6360LA”, оборудованного системой рентгеновского микроанализа “JED 2200”, производства фирмы JEOL (Япония).

4. 2. Методика определения показателей свойств образцов

Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием монокроматического излучения $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54051 \text{ \AA}$). Измерения выполнялись при напряжении на трубке $U=40 \text{ кВ}$ и анодном токе $I=20 \text{ мА}$. Состав фаз определяли с помощью комплекса программ PDWin 2.0 (Россия).

Исследование микроструктуры образцов выполнялся при ускорительном напряжении $10\text{--}25 \text{ кВ}$ и токе электронного зонда $52\text{--}96 \text{ мкА}$. Рабочее расстояние до исследуемой поверхности составляло $10,5\text{--}11,7 \text{ мм}$.

Определение состава фаз выполняли безэталонным методом расчета фундаментальных параметров: расчетом поправочных коэффициентов отражения электронов зонда, поглощения характеристического рентгеновского излучения и флуоресценции. Определение химического состава фаз выполнено на участках, указанных на фотографиях микроструктуры соответствующими условными обозначениями.

5. Результаты исследований показателей свойств продуктов углеродотермического восстановления хромсодержащего рудного сырья

5. 1. Результаты исследований фазового состава

После тепловой обработки при 1250 К фазовый состав продуктов восстановления представлен Cr_2O_3 и карбидами Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 и $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ (рис. 1).

Повышение температуры до 1350 К привело к снижению интенсивности проявления Cr_2O_3 . При этом наблюдалось исчезновение дифракционных максимумов Cr_3C_2 . Вместе с этим в продуктах восстановления выявлено присутствие фазы металлического Cr и повысилась интенсивность проявления Cr_{23}C_6 и $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. После обработки при 1450 К в продуктах восстановления хромсодержащего рудного сырья наибольшей интенсивностью дифракционных максимумов характеризовались карбиды Cr_{23}C_6 и $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. При этом наблюдалось повышение проявления фазы Cr металлического. Присутствие оксидной составляющей Cr_2O_3 имело остаточный характер и характеризовалось относительно слабым проявлением.

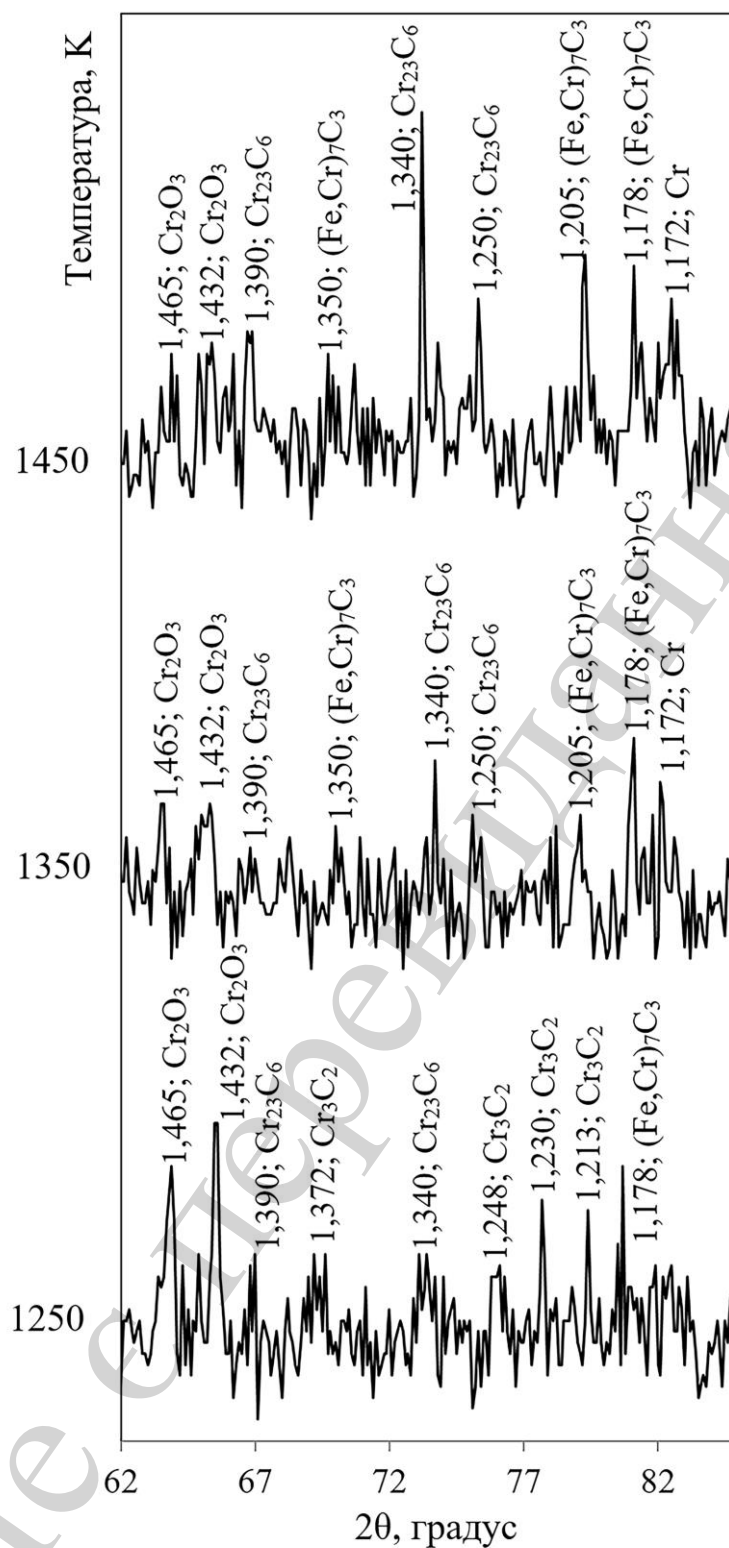


Рис. 1. Рентгенофазовые исследования продуктов восстановления хромсодержащего рудного сырья после обработки при различных температурах

5. 2. Результаты исследований микроструктуры и химического состава отдельных фаз и включений

Микроструктура образцов неоднородная с присутствием частиц разного

размера (рис. 2) и химического состава (табл. 1, рис. 3).

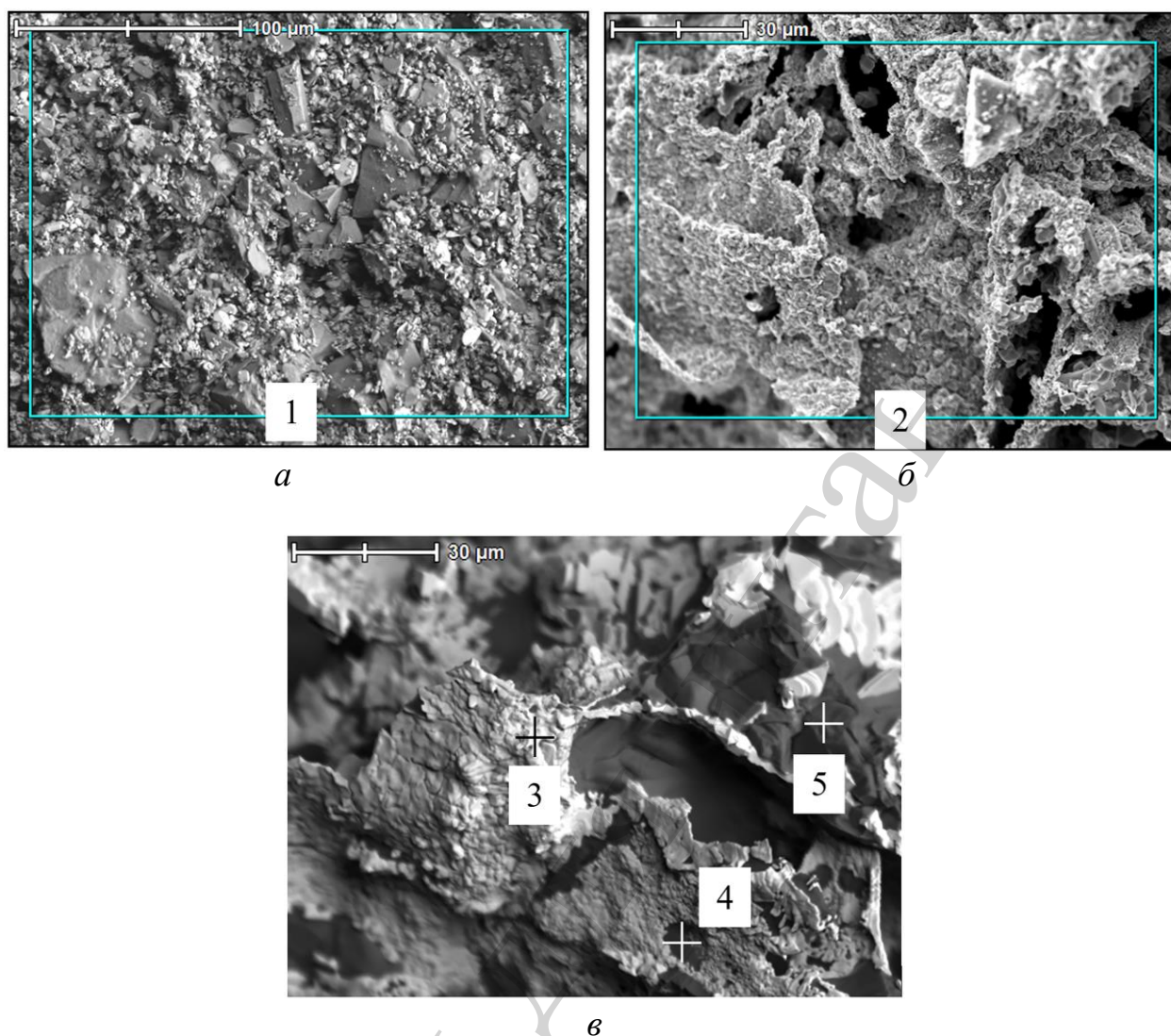


Рис. 2. Микроструктура восстановленного хромсодержащего рудного сырья соответственно рис. 1 после различной температуры обработки с разной степенью увеличения: *а* – 1250 К, $\times 500$; *б* – 1350 К, $\times 1000$; *в* – 1450 К, $\times 1000$, 1–5 – участки рентгеновского микроанализа образцов

Таблица 1

Результаты рентгеновского микроанализа образцов восстановленного хромсодержащего рудного сырья соответственно рис. 2

Участок	Содержание элементов, % мас.							
	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Всего
1	9,60	14,23	7,35	4,55	0,00	50,71	13,56	100,00
2	6,46	10,04	7,51	1,57	0,26	60,56	13,60	100,00
3	3,77	7,84	4,63	2,17	0,36	65,10	16,13	100,00
4	43,60	9,12	7,75	0,93	7,64	22,27	8,69	100,00
5	5,16	39,57	33,51	0,00	16,64	0,00	5,12	100,00

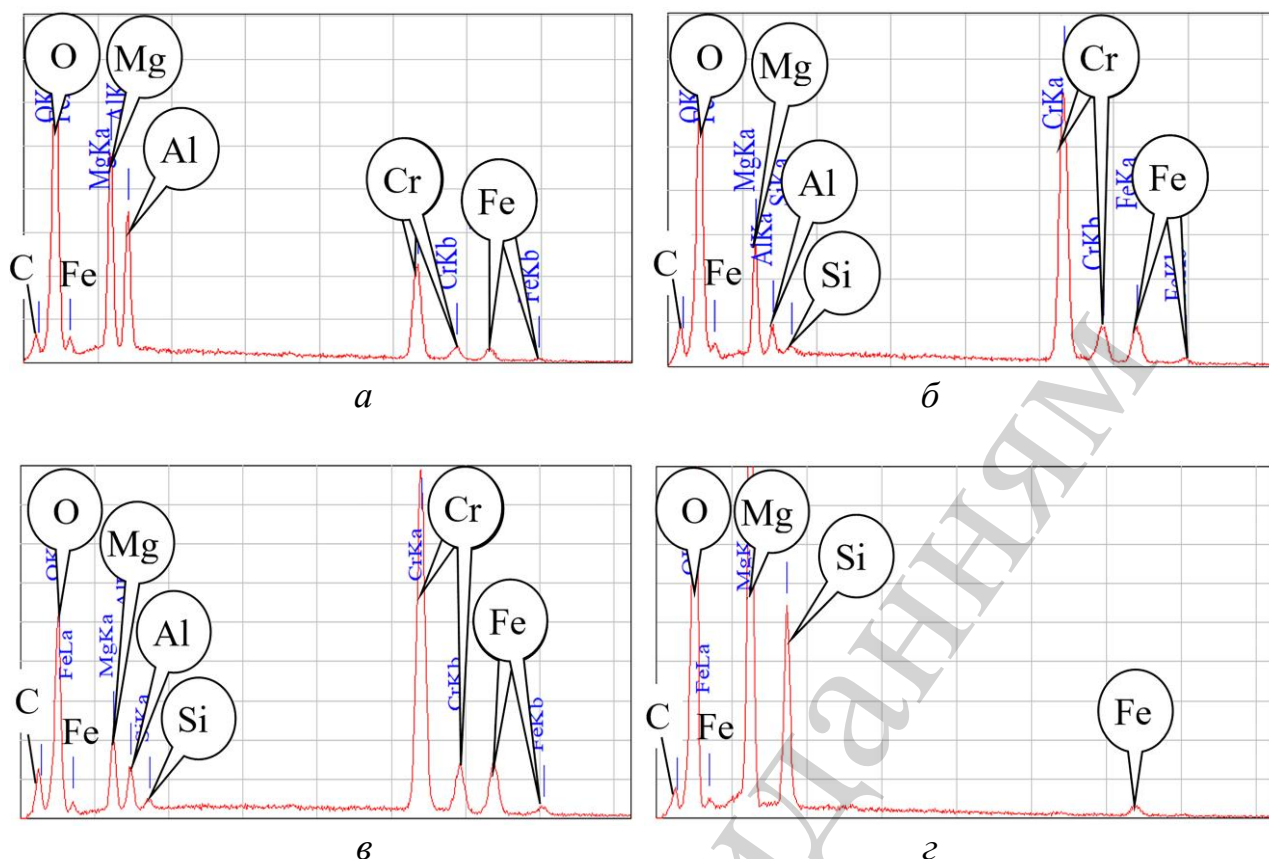


Рис. 3. Спектрограммы некоторых исследованных участков соответственно рис. 2: *а* – 1, *б* – 2, *в* – 3, *г* – 5

С развитием восстановительных процессов имело место спекание частиц с образованием губчатой микроструктуры. Выявлены участки с содержанием Cr до 65,10 % мас., Fe – до 16,13 % мас. Также выявлены участки с относительно высоким содержанием (% мас) рудных примесей Mg, Al и Si – 33,51, 4,55 и 16,64 соответственно. Некоторые из исследованных участков характеризовались относительно высоким содержанием углерода и кислорода – 43,6 % мас. и 39,57 % мас. соответственно.

6. Обсуждение результатов исследований показателей свойств продуктов углеродотермического восстановления хромсодержащего рудного сырья

Определено, что обработка при 1250 K не обеспечила достаточного уровня восстановления при преобладании в фазовом составе проявления Cr_2O_3 (рис. 1). Вместе с этим, присутствие карбидов Cr_3C_2 и Cr_{23}C_6 хорошо согласуется с результатами работ [7, 17]. А обнаружение двойного карбида с содержанием железа и хрома $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ хорошо согласуется с результатами работы [12]. Повышение температуры обработки до 1350 K и 1450 K привело к уменьшению интенсивности проявления Cr_2O_3 и усилению дифракционных максимумов Cr_{23}C_6 и $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ с появлением проявления Cr металлического. Это согласуется с результатами работы [15], где с повышением температуры тепловой обработки повышалась интенсивность образования карбидов. Четко

наблюдается параллельное карбидообразование вместе с металлизацией, что согласуется результатами работы [10]. Параллельное образование карбидов указывает не крайне низкую вероятность получения полностью безуглеродистых продуктов восстановления, что соответствует результатам работы [16].

Повышение температуры обработки с 1250 К до 1350 К и 1450 К приводит к более явному спеканию частиц с образованием губчатой микроструктуры (рис. 2). О протекании восстановления свидетельствует уменьшение остаточного содержания С и О в продуктах реакций согласно исследованным участкам 1–3 (табл. 1). В указанных участках содержание С снизилось с 9,60 % мас. до 3,77 % мас. содержание О – с 14,23 % мас. до 7,84 % мас. Наличие остаточного С вместе с Cr и Fe хорошо согласуется с фазовыми исследованиями и дополнительно свидетельствует о присутствии карбидной или оксикарбидной составляющей в продуктах восстановления. Интенсификация восстановительных процессов также возможна за счет губчатой микроструктуры, что облегчает доступ газообразного восстановителя в зону реакции. Это хорошо согласуется с результатами работы [13], где описан механизм образования и значимая роль газообразной восстановительной составляющей в системе Fe–Cr–O–C.

Отдельные локальные исследованные частицы имели относительно высокое содержание Mg, Si и O (% мас.) – 33,51, 16,64 и 39,57 соответственно (табл. 1, рис. 3, участок 5). Это могут быть частицы оксидных примесей, попавших в продукты восстановления вместе с рудой. То есть возможно косвенное влияние этих примесей на протекание процессов восстановления и карбидообразования.

Участок 4 на рис. 2 с относительно высоким содержанием углерода 43,60 % мас. может указывать на остаточные локальные частицы неиспользованного углеродистого восстановителя. Довосстановление оксидной хромсодержащей составляющей будет протекать непосредственно при введении полученного материала в расплавленный металл, как легирующей добавки. Это осуществляется за счет избыточного углерода из карбидных и оксикарбидных соединений, а также из выявленных участков образцов с невыработанным углеродистым восстановителем.

Отсутствие соединений с относительно высокой склонностью к сублимации в полученных образцах исключает необходимость создания условий, препятствующих испарению и безвозвратным потерям с газовой фазой легирующих элементов. При этом повышается коэффициент извлечения легирующих элементов.

Из полученных результатов исследования следует, что наиболее приемлемой температурой для восстановления является 1450 К. В этом случае обеспечивалось восстановление с преобладанием в фазовом составе Cr металлического и карбидов (Fe, Cr)₇C₃ и Cr₂₃C₆ относительно оксидной составляющей Cr₂O₃. При этом имело место более полная выработка углеродистого восстановителя, обусловленная меньшим остаточным содержанием углерода, по сравнению с другими температурными режимами.

В качестве недостатка можно отметить отсутствие исследований закономерностей влияния содержания углерода в шихте на физико-химические свойства продуктов восстановления оксидного хромосодержащего рудного сырья. Исследования в этом направлении могут обеспечить наиболее приемлемые условия для извлечения целевого элемента из рудного сырья во время восстановления и при добавлении в качестве легирующей добавки. Проведение таких исследований, в дальнейшем, является целесообразным.

Развитие данного исследования возможно в направлении расширения видов рудного оксидного сырья, которое будет задействовано в переработке способом твердофазного восстановления. Трудности при попытке развивать это исследование заключаются в отсутствии достаточной базы экспериментальных данных. Наиболее перспективными в этой плоскости являются рудные концентраты тугоплавких элементов.

Замена углеродосилико- и алюмотермической плавки на более эффективные методы порошковой металлургии при получении хромосодержащей легирующей добавки положительно повлияет на экологическую напряженность промышленных регионов. Это обусловлено снижением энерго- и ресурсозатрат и вредных выбросов в окружающую среду по сравнению с традиционными технологиями плавки.

Использование полученного восстановленного хромосодержащего материала целесообразно для легирования инструментальных сталей с отсутствием жестких ограничений по углероду при выплавке в электродуговой печи. Проведение предварительного брикетирования перед тепловой обработкой может обеспечить большую компактность полученного материала и технологичность применения. Благодаря губчатой микроструктуре становится возможным более быстрое растворение, по сравнению со стандартными ферросплавами, при этом реализуется сокращение времени выплавки. А повышенная восстановительная способность может обеспечить более высокую степень усвоения Cr. Это, в свою очередь, обуславливает уменьшение техногенных выбросов и снижение используемых энергоресурсов, что приводит к более экологически благоприятным условиям производства.

7. Выводы

1. Определено, что повышение температуры обработки оксидного хромосодержащего рудного сырья с 1250 К до 1450 К привело к увеличению проявления карбидных фаз Cr_{23}C_6 и $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. При этом дифракционные максимумы Cr_2O_3 соответствовали тенденции ослабления и после обработки при 1450 К имели остаточный характер. Карбид Cr_3C_2 имел проявление только после обработки при 1250 К. Фаза Cr металлического прослеживалась в образцах после обработки при 1350 К и 1450 К с усилением интенсивности проявления при увеличении температуры нагрева.

2. Определено, что микроструктура продуктов восстановления оксидного хромосодержащего рудного сырья неоднородная с присутствием частиц различного размера и химического состава. С повышением температуры восстановления с 1250 К до 1350 К и 1450 К и развитием восстановительных

процессов имело место спекание частиц с образованием губчатой микроструктуры. Выявлены участки, которые характеризовали включения и фазы с содержанием Cr до 65,10 % мас., Fe – до 16,13 % мас. Также выявлены участки с частицами при относительно высоком содержании (% мас.) рудных примесей Mg, Al и Si – 33,51, 4,55 и 16,64 соответственно. Некоторые из исследованных включений характеризовались относительно высоким содержанием углерода и кислорода – 43,6 % мас. и 39,57 % мас. соответственно.

Литература

1. Henckens, M. L. C. M., van Ierland, E. C., Driessen, P. P. J., Worrell, E. (2016). Mineral resources: Geological scarcity, market price trends, and future generations. *Resources Policy*, 49, 102–111. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.04.012>
2. Petrov, D., Movchan, I. (2017). Comprehensive evaluation of anthropogenic load on environment components under conditions of ferroalloys manufacture. *Ecology, Environment and Conservation*, 23 (1), 539–543.
3. Sekiguchi, N. (2017). Trade specialisation patterns in major steelmaking economies: the role of advanced economies and the implications for rapid growth in emerging market and developing economies in the global steel market. *Mineral Economics*, 30 (3), 207–227. doi: <https://doi.org/10.1007/s13563-017-0110-2>
4. Hryhoriev, S., Petryshchev, A., Sinyaeva, N., Yurchenko, A., Sklyar, O., Kvitka, S. et. al. (2018). Studying the physical-chemical properties of alloyed metallurgical waste as secondary resource-saving raw materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (12 (94)), 43–48. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140924>
5. Zhdanov, A. V., Zhuchkov, V. I., Dashevskii, V. Y., Leont'ev, L. I. (2014). Utilization of ferroalloy-production wastes. *Steel in Translation*, 44 (3), 236–242. doi: <https://doi.org/10.3103/s0967091214030206>
6. Nosov, S. K., Roshchin, A. V., Roshchin, V. E., Chernyakhovskii, B. P. (2012). Theoretical basis, modern technologies, and innovations of ferrous metallurgy. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012 (12), 1007–1013. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036029512120099>
7. Hryhoriev, S., Petryshchev, A., Shyshkanova, G., Yakimtsov, Y., Zhuravel, S., Yamshinskij, M. et. al. (2017). Study into properties of the resource-saving chromium-containing briquetted alloying additive from ore raw materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (12 (88)), 38–43. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108191>
8. Leont'ev, L. I., Grigorovich, K. V., Kostina, M. V. (2016). The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1. *Steel in Translation*, 46 (1), 6–15. doi: <https://doi.org/10.3103/s096709121601006x>
9. Zhang, Y., Wei, W., Yang, X., Wei, F. (2013). Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 49 (1), 13–20. doi: <https://doi.org/10.2298/jmmb120208038z>
10. Mechachti, S., Benchiheb, O., Serrai, S., Shalabi, M. (2013).

Preparation of iron Powders by Reduction of Rolling Mill Scale. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4 (5), 1467–1472.

11. Hryhoriev, S., Petryshchev, A., Shyshkanova, G., Zaytseva, T., Frydman, O., Krupey, K. et. al. (2018). A study of environmentally friendly recycling of technogenic chromium and nickel containing waste by the method of solid phase extraction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (10 (91)), 44–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.121615>

12. Hryhoriev, S., Petryshchev, A., Belokon', K., Krupey, K., Yamshinskij, M., Fedorov, G. et. al. (2018). Determining the physical-chemical characteristics of the carbon-thermal reduction of scale of tungsten high-speed steels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (92)), 10–15. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125988>

13. Ryabchikov, I. V., Mizin, V. G., Yarovoi, K. I. (2013). Reduction of iron and chromium from oxides by carbon. *Steel in Translation*, 43 (6), 379–382. doi: <https://doi.org/10.3103/s096709121306017x>

14. Jung, W.-G., Back, G.-S., Johra, F. T., Kim, J.-H., Chang, Y.-C., Yoo, S.-J. (2018). Preliminary reduction of chromium ore using Si sludge generated in silicon wafer manufacturing process. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 54 (1), 29–37. doi: <https://doi.org/10.2298/jmmb170520054j>

15. Zhao, L., Wang, L., Chen, D., Zhao, H., Liu, Y., Qi, T. (2015). Behaviors of vanadium and chromium in coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates followed by magnetic separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (4), 1325–1333. doi: [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(15\)63731-1](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(15)63731-1)

16. Ryabchikov, I. V., Belov, B. F., Mizin, V. G. (2014). Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*, 44 (5), 368–373. doi: <https://doi.org/10.3103/s0967091214050118>

17. Simonov, V. K., Grishin, A. M. (2013). Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 1. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013 (6), 425–429. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036029513060153>

18. Simonov, V. K., Grishin, A. M. (2013). Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 2. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013 (6), 430–434. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036029513060165>