

УДК 669.16.017

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ ПРИ ПЛАВКЕ ЧУГУНА В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Грачев В.А.^{1,2}, член-корр. РАН, д.т.н., профессор, зав. кафедрой системной экологии, главный научный сотрудник (vagracev@gmail.com)

¹ Российский университет дружбы народов
(117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6)

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 31)

Аннотация. Приведен термодинамический анализ взаимодействия фаз при плавке чугуна в литейном производстве в вагранках и электропечах. Автором проведены исследования влияния активностей компонентов на процессы плавки чугуна при различных составах взаимодействующих фаз, соответствующих условиям плавки в вагранках, индукционных и дуговых печах. Влияние каждого из факторов на взаимодействие фаз было изучено в условиях наличия температурных флуктуаций. Установлено влияние активностей компонентов на значение свободной энергии Гиббса как в равновесных условиях, так и при наличии температурных флуктуаций. Это имеет особенно существенное значение при контактировании жидкого металла, шлака и углерода. Показана роль температурных флуктуаций на взаимодействие металла с газовой фазой, шлаком и углеродистыми твердыми материалами. Условия плавки чугуна характеризуются наличием температурных флуктуаций, которые нарушают всю равновесную картину процесса. Макрофлуктуации температуры со значительным временем релаксации наблюдаются в дуговых печах. Такие макрофлуктуации можно рассматривать как пространственно-временную неоднородность температурного поля. В газовом пламени также имеют место флуктуации температуры. Флуктуации температуры возникают при контакте капель металла с раскаленной поверхностью кусков кокса. На основе исследований разработана, запатентована и внедрена в производство принципиально новая конструкция газовой вагранки с гетерогенной холостой огнеупорной колошей.

Ключевые слова: чугун, плавка, термодинамика взаимодействия фаз, температурные флуктуации, окислительно-восстановительные реакции, газовые вагранки, неравновесная термодинамика.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-391-397

Плавка чугуна в литейном производстве или так называемая вторичная плавка чугуна производится в коксовых или газовых вагранках, индукционных и дуговых электропечах. Условия плавки далеки от равновесных и результаты зависят в значительной степени не только от наличия или активности компонентов, но и от температурных условий.

Целью данной работы является исследование взаимодействия фаз при плавке чугуна в литейном производстве в вагранках и электропечах для усовершенствования процесса плавки.

Автором проведены исследования влияния активностей компонентов на процесс плавки в коксовых вагранках (шлаки В-1, В-2), газовых вагранках (ГВ-1, ГВ-2), дуговых (Д-1, Д-2) и индукционных (И-1) электропечах (табл. 1).

Влияние каждого из факторов (a_{Fe} , a_{FeO} , p_{CO_2} и p_{CO}) на значение ΔG можно проследить на примере реакции окисления Fe, если изменять одну из активностей, принимая остальные равными единице.

По рис. 1 видно, что изменение активности Fe незначительно сказывается на изменении ΔG . Отклонения в сторону большей прочности окислов дают значения a_{FeO} и p_{CO} , особенно p_{CO} . Это подтверждается широко известной восстановительной ролью CO, т. е.

чем меньше CO, тем более окислительная атмосфера в плавильном агрегате. Давление p_{CO_2} дает положительные отклонения. «Заходы» линий $\Delta G - T$ в область $\Delta G > 0$ свидетельствуют об условности такого анализа, тем не менее, направление и «сила» влияния отдельных компонентов выявляются.

На рис. 2 приведены графики $\Delta G^\circ - T$ реакций окисления компонентов чугуна двуокисью углерода. Эти данные могут быть полезны для анализа их поверхностного окисления из капель жидкого металла. На рис. 2 приведены также зависимость $\Delta G^T - T$ для коксовой вагранки (шлак В-1) ($p_{\text{CO}_2} = 0,15$, C = 3,2%, Si = 1,80%, Mn = 0,6%). Из этих данных видно, что окисление Fe и C характеризуется отрицательными отклонениями ΔG^T от ΔG° (т. е. реальные условия более окислительные, чем стандартные), а окисление Si и Mn – положительными отклонениями, что свидетельствует о меньшей вероятности их окисления непосредственно CO₂. Приведенный анализ можно выполнить для любых условий плавки и по всем компонентам – он является классическим.

Однако условия плавки характеризуются наличием температурных флуктуаций, которые нарушают всю равновесную картину процесса.

Макрофлуктуации температуры со значительным временем релаксации наблюдаются в дуговых печах.

Шлаки вторичной плавки

Table 1. Slags of secondary melting

Показатель	Оксид	Шлак						
		В-1	В-2	ГВ-1	ГВ-2	Д-1	Д-2	И-1
Массовое содержание, %	SiO ₂	45	30	36,6	44,2	60	15	70
	Al ₂ O ₃	10	10	8,8	23,4	10	10	5
	FeO	10	3	16	4,4	10	3	8
	MnO	5	2	1,5	3,3	2	2	7
	CaO	25	45	36	24	15	60	2
	MgO	5	10	1,1	0,72	3	10	8
Мольная доля	SiO ₂	0,46	0,29	0,379	0,485	0,622	0,144	0,702
	Al ₂ O ₃	0,06	0,057	0,054	0,151	0,061	0,056	0,029
	FeO	0,085	0,024	0,138	0,04	0,086	0,024	0,067
	MnO	0,043	0,016	0,013	0,03	0,018	0,016	0,059
	CaO	0,274	0,467	0,399	0,282	0,166	0,616	0,215
	MgO	0,077	0,145	0,017	0,012	0,047	0,144	0,120

Такие макрофлуктуации можно рассматривать как пространственно-временную неоднородность температурного поля. В газовом пламени также имеют место флуктуации температуры, которые возникают при контакте капель металла с раскаленной поверхностью кусков кокса (температура поверхности кокса достигает 1950 °С) (рис. 3).

Знакопеременное изменение температуры может оказывать влияние на протекание окислительно-восстановительных реакций. Принципиальный характер влияния положительных температурных флуктуаций на термодинамические условия равновесия показан на рис. 4.

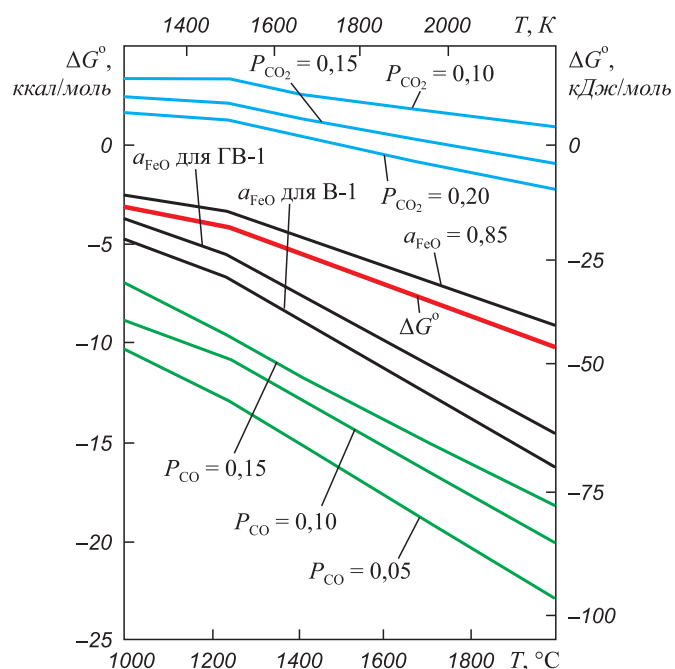


Рис. 1. Влияние активностей исходных веществ и продуктов реакции на изменение свободной энергии реакции $Fe + CO_2 = Fe + CO$

Fig. 1. Influence of activities of the initial matters and the reaction products of free energy changes of the reaction $Fe + CO_2 = Fe + CO$

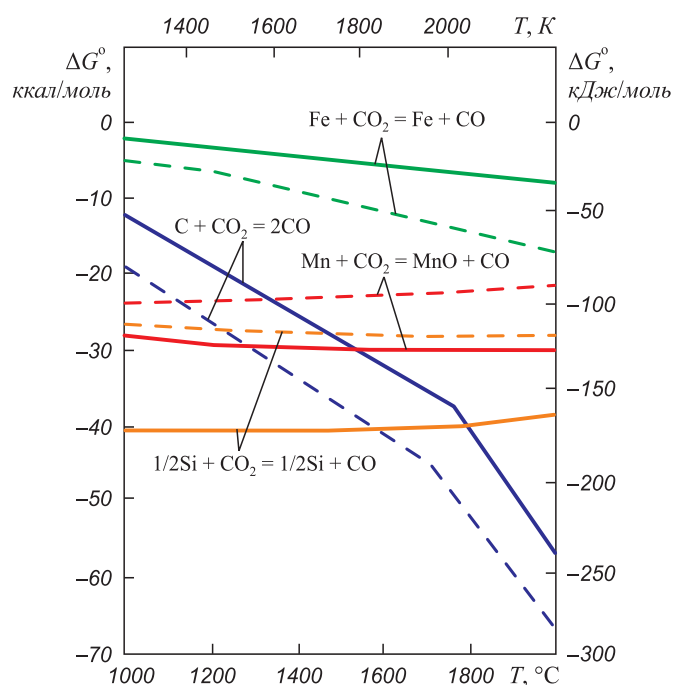


Рис. 2. Изменение свободной энергии при окислении основных компонентов чугуна в атмосфере CO₂: — ΔG° ; - - - ΔG° с учетом активностей a_i

Fig. 2. Free energy changes during oxidation of the cast iron's main components in CO₂ atmosphere: — ΔG° ; - - - ΔG° с учетом активностей a_i

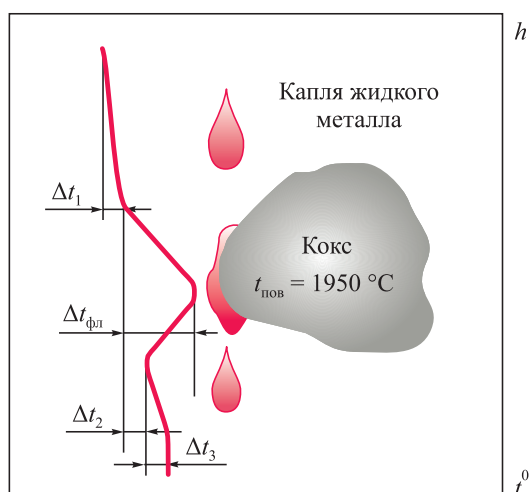


Рис. 3. Схема возникновения флуктуаций температуры при контакте капель металла с кусками кокса

Fig. 3. The scheme of temperature fluctuations appearance when metal droplets are in contact with coke pieces

В общем случае положительные температурные флуктуации сочетаются с отрицательными, так как должен соблюдаться энергетический баланс с общей средней температурой T_0 :

$$\sum C_V^T \Delta T_{\text{фл}}^+ = \sum C_V^T \Delta T_{\text{фл}}^-.$$

Нарушение равенства приведет к изменению T_0 , которое в локальном объеме создаст $T_{\text{ср}} > T_0$, т. е. неравномерное распределение температуры (см. рис. 4). Флуктуации могут оказывать влияние на взаимодействие фаз в случае их временной неравновесности или в случае необратимости реакций при равновесном изменении температуры. В этих случаях $\Delta G^- \neq \Delta G^+$ и образуется избыточный локальный потенциал $\Delta G_{\text{фл}}$, который вносит свой необратимый вклад в общую термодинамическую картину равновесия (рис. 5).

Чтобы установить фактическое влияние температурных флуктуаций, имеющих место в газовом пламени, на процессы взаимодействия газовой фазы с жидким чугуном, были проведены опыты в высокотемпературной печи с нагревателями из молибдена в среде аргона. В рабочей зоне была создана атмосфера, содержащая CO_2 и H_2O , как это имеет место в реальных условиях газовых вагранок. Два образца чугуна одного и того же химического состава были помещены в изотермическую зону печи, но один из них подвергался непосредственному воздействию газового пламени (А), а второй – нет (Б). Введение датчика в зону взаимодействия образца А показало наличие температурных флуктуаций. В зоне образца Б флуктуаций не обнаружено. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что в зоне пламени наблюдается значительно больший угар углерода и марганца и меньший угар кремния. Температура была

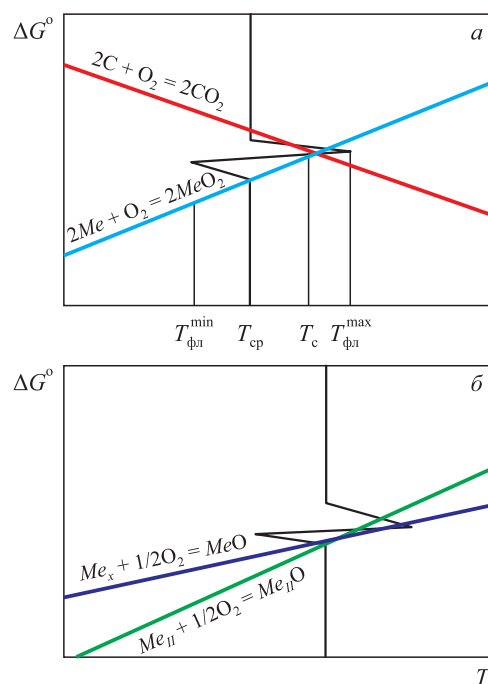


Рис. 4. Влияние температурных флуктуаций на условия термодинамического равновесия

Fig. 4. Influence of temperature fluctuations on conditions of thermodynamic equilibrium

медленно доведена до 1450°C , затем, после выдержки, до $1500 - 1520^\circ\text{C}$.

Оба образца находились в одинаковых температурных условиях. Измерение температуры производилось платино-платинородиевой термопарой у поверхности образцов. Газовая атмосфера у поверхности обоих образцов имела одинаковый состав, газы от горелки выпускались снизу, верх печи был герметизирован.

Основываясь на данных табл. 2 по Si и C, можно констатировать, что флуктуации температуры в газовом пламени оказывают влияние на взаимодействие газовой фазы с металлом.

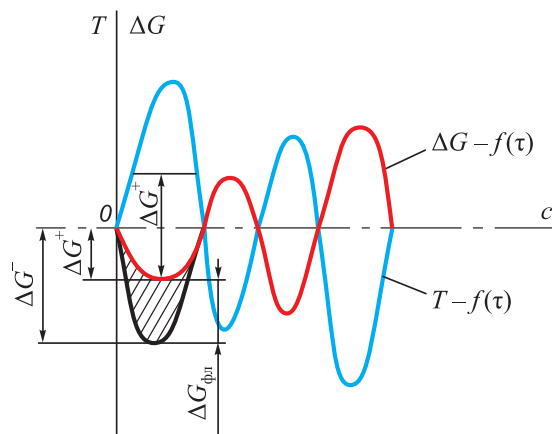


Рис. 5. Схема образования избыточного локального потенциала

Fig. 5. Scheme of formation of excessive local potential

Влияние температурных флуктуаций на взаимодействие газовой фазы с металлом

Table 2. Influence of temperature fluctuations on interaction of the gas phase with metal

Образец	Изменение содержания элементов в образцах, %								
	C			Si			Mn		
	в исходном	в полученном	угар, %	в исходном	в полученном	угар, %	в исходном	в полученном	угар, %
В изотермической зоне: в зоне пламени (А)	3,4	3,0	11,76	1,41	1,38	2,13	0,24	0,21	12,5
без пламени (Б)	3,4	3,3	2,94	1,41	1,35	4,26	0,24	0,23	4,17

Данные о влиянии температурных флуктуаций на процессы взаимодействия газовой фазы с чугуном, полученные на лабораторной установке, проверены на экспериментальной газовой вагранке с введением в факел дугового разряда.

Опыты проводились в двух режимах: при подъеме общего температурного уровня (по замерам экранированной термопарой) и при сохранении общего температурного уровня с импульсным воздействием электрической дугой, компенсируемым снижением теплового напряжения. Установлено, что повышение температурного уровня приводит к резкому изменению угара элементов: угар углерода увеличивается, угары Si и Mn уменьшаются.

Для объяснения и анализа процессов, происходящих при взаимодействии фаз в условиях температурных флуктуаций, целесообразно применить основные положения неравновесной термодинамики в ее современном понимании [1].

Развитию термодинамики неравновесных процессов (или просто неравновесной термодинамики) положил начало Р. Клаузиус, который ввел по существу основное в этой области понятие некомпенсированной теплоты (1850 г.). Однако первым применил термодинамические соотношения к изучению неравновесных процессов Вильям Томсон (Кельвин) в 1854 г. В более позднее время значительный вклад в развитие неравновесной термодинамики внес де Донде. Его главная идея состояла в том, что можно идти дальше обычного утверждения неравенства II закона и дать точное количественное определение возникновения энтропии. В 1922 г. де Донде связал некомпенсированную теплоту Клаузиуса и химическое сродство. В 1931 г. Онзагер сформулировал свои знаменитые соотношения взаимности, являющиеся основой изучения связей различных неравновесных процессов в так называемой линейной области. Дальнейшее развитие неравновесной термодинамики и обоснование ее формализма связано с именами И.Р. Пригожина, П. Гленсдорфа, де Гроота, П. Мазура, Казимира, Д.И. Зубарева, И. Дьярмати и др. [2 – 10].

Как известно, обычная формулировка второго закона термодинамики имеет вид:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{1}$$

и

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \tag{2}$$

Знак равенства в (1) относится к равновесным процессам, которые изучаются в курсах обычной термодинамики, знак «больше» в (2) характеризует самопроизвольный неравновесный процесс и обычно используется лишь в качестве критерия направленности самопроизвольных процессов. Для этого второго случая, т. е. неравенства, Р. Клаузиус предложил иную форму записи второго закона:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q'}{T}, \tag{3}$$

где некоторое количество $\delta Q'$ названо им некомпенсированной теплотой. Может быть, само название $\delta Q'$ следует признать не очень удачным, так как это не реально поглощаемая или выделяемая системой теплота, а теплота, которая была бы поглощена при равновесном процессе дополнительно к неравновесному количеству δQ с тем, чтобы восстановилось равенство (1). На основании (3) можно также написать второй закон в таком наиболее общем виде [2]:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}. \tag{4}$$

Из написанных соотношений должно быть ясно, что для равновесных процессов $\delta Q' = 0$, а для неравновесных:

$$\delta Q' > 0. \tag{5}$$

Иными словами, $\delta Q'$ всегда положительно и как бы возникает внутри системы вследствие неравновесных процессов, ведущих к ее необратимому изменению [2].

Физический смысл некомпенсированной теплоты станет яснее, если полное изменение энтропии системы разделить на две части:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (6)$$

где $d_e S$ – внешнее (external) изменение энтропии, связанное с потоком теплоты извне; $d_i S$ – внутреннее (internal) изменение энтропии, вызываемое неравновесными процессами внутри системы. Сопоставляя (4) и (5), можно также написать:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T}; \quad (7)$$

$$d_i S = \frac{\delta Q'}{T}. \quad (8)$$

Последнее соотношение связывает некомпенсированную теплоту с так называемым возникновением или производством энтропии ($d_i S$) в системе вследствие протекающих в ней неравновесных процессов.

В соответствии с основным положением неравновесной термодинамики (6) и законов сохранения массы, энергии и импульса составляется баланс энтропии и решаются сложнейшие задачи в области термодинамической теории структуры, устойчивости и флуктуаций [7] и в области самоорганизации в неравновесных системах [8].

Поток энтропии $d_i S$ создается тепловым потоком $\frac{\delta Q}{T}$ и потоком вещества J_M – элемента металла или j_{CO} – газа (CO): $\Delta G_{MeO} J_M, \Delta G_{CO} j_{CO}$, что видно на рис. 6.

Применительно к термодинамическому анализу металлургических процессов это выражается в том, что внешнее воздействие на систему создает поток энтропии, изменяющий ее суммарную величину. Это изменяет наклон линий $\Delta G - T$ на диаграмме (см. рис. 6). Оценивая их вместе с данными рис. 1 и рис. 2, а также других аналогичных расчетных зависимостей, можно получить количественную оценку влияния температур-

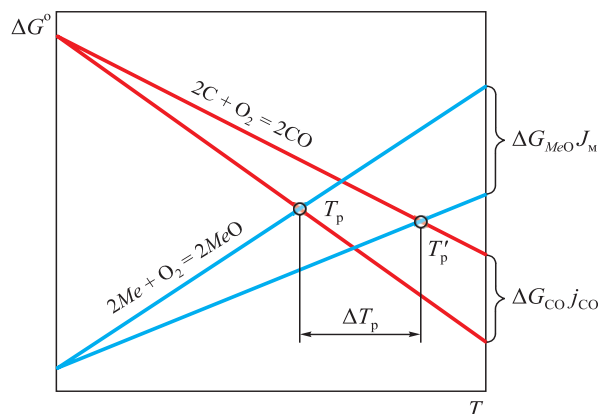


Рис. 6. Влияние потоков энтропии на равновесие углетермического восстановления окислов:

J_M – поток вещества (металла); j_{CO} – поток газа CO

Fig. 6. Influence of entropy fluxes on equilibrium of carbothermic reduction of oxides:

J_M – flow of material (metal), j_{CO} – flow of CO gas

ных флуктуаций на процесс взаимодействия фаз при плавке чугуна.

Именно этим объясняется тот положительный результат [11, 12], который удалось достичь при плавке чугуна в газовой вагранке с гетерогенной огнеупорной колошей, в которой сочетается наличие температурных флуктуаций с наличием кусков огнеупорных и углеродистых материалов (рис. 7). Внедрение инноваций в производство является в настоящее время наиболее востребованным вариантом сотрудничества институтов РАН и производства [13 – 17]. Предложенные автором газовые вагранки, разработанные на основе проведенных исследований [18, 19], показали высокие результаты.

Производительность таких вагранок от 3 до 20 т/ч, температура чугуна 1400 – 1450 °С, угар элементов: C до 5 %, Si до 7 %, Mn до 10 %; удельный расход газа 80 – 100 м³/т. Преимущества этих вагранок состоят в более высоком качестве чугуна, уменьшении его себестоимости и улучшении экологических показателей: снижено выделение пыли с 6000 до 20 мг/м³, т.е. в 300 раз, CO с 11 до 0,023 %, почти в 500 раз.

Это происходит благодаря тому, что наряду с окислительными процессами, характерными в целом для условий плавки, происходят восстановительные процессы, связанные с наличием в гетерогенной насадке

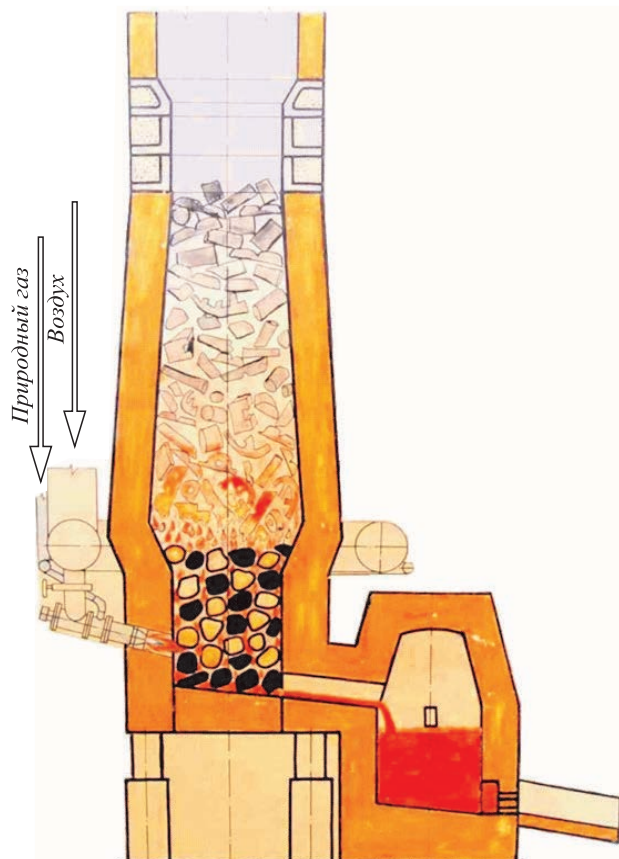


Рис. 7. Газовая вагранка с гетерогенной огнеупорной насадкой

Fig. 7. Gas cupola with a heterogeneous fire-resistant bed piece

углерода и флуктуаций температуры в газовой фазе и на поверхности углеродистых материалов, что доказано в исследовании автора, результаты которого приведены в данной работе.

Выводы. Проведены исследования влияния активных компонентов на процессы плавки чугуна при различных составах взаимодействующих фаз, соответствующих условиям плавки в вагранках, индукционных и дуговых печах. Влияние каждого из факторов на взаимодействие фаз было изучено в условиях наличия температурных флуктуаций. Установлено влияние активностей компонентов на значение свободной энергии Гиббса как в равновесных условиях, так и при наличии температурных флуктуаций. Это имеет особенно существенное значение при контактировании жидкого металла, шлака и углерода.

Результаты исследований позволили разработать газовые вагранки. Наиболее оптимальным вариантом газовой вагранки, разработанной автором, является газовая вагранка с гетерогенной огнеупорной насадкой, в которой температурные флуктуации играют положительную роль.

Предложенная автором газовая вагранка с гетерогенной огнеупорной насадкой внедрена и уже много лет работает на Пензенском компрессорном заводе. На ЗИЛе была запущена такая же вагранка производительностью 20 т/ч. В настоящее время в связи с импортозамещением внедрение газовых вагранок вновь является актуальным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И.Р., Стенгерс И. Порядок из хаоса. – М.: Изд-во УРСС, 2014. – 304 с.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1978. – 391 с.
3. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: ИЛ, 1960. – 127 с.
4. Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
5. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 415 с.
6. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
7. Николис Г, Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
8. Пригожин И.Р., Дэфей Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
9. Глендсдорф П., Пригожин И.Р. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. – 2-е изд. – М.: Изд-во УРСС, 2003. – 282 с.
10. Пат. 2194932 RU. Огнеупорная насадка газовой вагранки / В.А. Грачев, Е.А. Вестфальский, В.В. Вилисов и др.; заявл. 28.05.2001; опубл. 20.12.2002.
11. Пат. 2219450 RU. Холостая огнеупорная колоша газовой вагранки для плавки чугуна / В.А. Грачев, С.С. Бакума, В.В. Вилисов и др.; заявл. 29.05.2002; опубл. 20.12.2003.
12. Варшавский А.Е., Келле В.Ж., Мотова М.А. и др. Матер. науч.-практич. конф. «Инновации РАН – 2007» // Биржа интеллектуальной собственности. 2008. Т. 7. № 2. С. 1 – 28.
13. Леонтьев Л.И., Бейлин Е.Л., Селиванов Е.Н., Падерин И.М. Союз Институтов УРО РАН и ФСР МФП НТС как основа для продвижения инноваций // Инновации. 2009. Спец. выпуск (II). С. 33 – 36.
14. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Селиванов Е.Н. Развитие инновационной деятельности в Институте металлургии УРО РАН // Инновации. 2005. № 3. С. 30 – 32.
15. Леонтьев Л.И., Юсфин Ю.С., Малышева Т.Я. и др. Сырьевая и топливная база черной металлургии: Учеб. пособие. – М.: Академкнига, 2007. – 304 с.
16. Fundamentals of Metallurgy / H.Y. Sohn, S. Sridhar, R.E. Aune etc. – Cambridge, England, Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2005. – 589 p.
17. Grachev V.A. Production of high strength spheroidal graphite cast iron during cast iron smelting in gas cupola furnaces // International Journal of Applied Engineering Research. 2016. Vol. 11. No. 18. P. 9515 – 9519.
18. Grachev V.A. Production of high quality cast iron in a gas cupola furnace // International Journal of Applied Engineering Research. 2016. Vol. 11. No. 22. P. 10849 – 10856.
19. Grachev V.A. Development and application of gas cupolas in foundry production // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. No. 23. P. 13790 – 13796.

Поступила 13 июля 2016 г.

IZVESTIYA VUZov. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 391–397.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF PHASE INTERACTION DURING MELTING OF CAST IRON UNDER CONDITIONS OF TEMPERATURE FLUCTUATIONS

V.A. Grachev^{1,2}

¹RUDN University, Moscow, Russia

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russia

Abstract. The article represents a thermodynamic analysis of phase interaction during cast iron melting in cupola and electric furnaces at foundry. The author has studied the influence of the components' activities on the cast iron melting in various compositions of the interacting phases corresponding to the melting conditions in cupola, induction and arc furnaces. The influence of each factor on the phase interaction has been studied in the presence of temperature fluctuations. The effect of the components' activities on the Gibbs free energy in both the equilibrium

conditions and the presence of temperature fluctuations have been determined. This is particularly essential when contacting with the molten metal, slag and carbon. The influence of temperature fluctuation on the interaction of the metal with the gas phase, slag and carbonic solid materials has been revealed. The conditions of cast iron melting can be characterized by the presence of temperature fluctuations disturbing the equilibrium of the process. Temperature macrofluctuations with a significant relaxation time can be observed in arc furnaces. Such macrofluctuations can be considered as the spatial temporal heterogeneity of the temperature field. There are also temperature fluctuations in gas flame. Temperature fluctuations occur upon contact of metal drops with hot surface of coke lumps. Based on the research, a fundamentally new design of gas cupola furnace with heterogeneous fire-resistant bed charge has been developed, patented and introduced.

Keywords: cast iron, melting, thermodynamics of phase interaction, temperature fluctuation, redox reactions, gas cupola, nonequilibrium thermodynamics.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-391-397

REFERENCES

1. Prigozhin I., Stengers I. *Order out of chaos*. Bantam: 1984, 290 p. (Russ.ed.: Prigozhin I.R., Stengers I. *Poryadok iz khaosa*. Moscow: Editorial URSS, 2014, 304 p.).
2. Eremin E.N. *Osnovy khimicheskoi termodinamiki* [Basic principles of chemical thermodynamics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1978, 391 p. (In Russ.).
3. Prigozhin I. *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*. (Second ed.). New York: Interscience, 1961. (Russ.ed.: Prigozhin I.R. *Vvedenie v termodinamiku neobratimyykh protsessov*. Moscow: IL, 1960, 127 p.).
4. De Groot S.R., Mazur P. *Non-equilibrium thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company; New York: Wiley, 1962, 510 p. (Russ.ed.: De Groot S.R., Mazur P. *Neravnovesnaya termodinamika*. Moscow: Mir, 1964, 456 p.).
5. Zubarev D.N. *Neravnovesnaya statisticheskaya termodinamika* [Nonequilibrium statistical thermodynamics]. Moscow: Nauka, 1971, 415 p. (In Russ.).
6. Dyarmati I. *Non-equilibrium thermodynamics. Field, theory and variational principles*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1970. (Russ.ed.: Dyarmati I. *Neravnovesnaya termodinamika*. Moscow: Mir, 1974, 304 p.).
7. Nicolis G., Prigogine I. *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*. London: Wiley, 1977, 512 p. (Russ.ed.: Nicolis G., Prigogine I. *Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh*. Moscow: Mir, 1979, 512 p.).
8. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. London: Prentice Hall Press, 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
9. Glansdorff P., Prigogine I. *Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. London: Wiley-Interscience, 1971. (Russ.ed.: Glansdorff P., Prigogine I. *Termodinamicheskaya teoriya struktury, ustoychivosti i fluktuatsii*. Moscow: Mir, 1973, 280 p.).
10. Grachev V.A., Vestfal'skii E.A., Vilisov V.V., Gus'kov V.P., Ignatov V.D., Kirin E.M., Krest'yanov V.I., Meshcheryakov V.A., Mkrtychyan S.R., Chernyi A.A., Shchetinin L.V. *Ogneupornaya nasadka gazovoi vgravki* [Refractory nozzle of gas cupola]. Patent RF no. 2194932. MPK F27B 1/00. (In Russ.).
11. Grachev V.A., Bakuma S.S., Valisov V.V., Vestfal'skii E.A., Krest'yanov V.I., Morgunov V.N., Pirogov V.I., Chernyi A.A. *Khoshaya ogneupornaya kolosha gazovoi vgravki dlya plavki chuguna* [Refractory bed charge of gas cupola for cast iron smelting]. Patent RF no. 2219450. MPK F27B 1/00. (In Russ.).
12. Varshavskii A.E., Kelle V.Zh., Motova M.A., Chinaeva T.I., Allakhverlyan A.G., Agamova N.S., Mirskaya E.Z., Zadumkin K.A., Glazyrin M.V., Polyak Yu.E., Kirillov A.G., Klenin S.A., Kul'chin Yu.N., Ovsyannikov V.V., Uryvaev K.P., Paderin I.M., Leont'ev L.I., Selivanov E.N., Demikhov E.I. Materials of the Research-to-Practice Conference "Innovations of the Academy of Sciences – 2007". *Birzha intellektual'noi sobstvennosti*. 2008, vol. 7, no. 2, pp. 1–28. (In Russ.).
13. Leont'ev L.I., Beilin E.L., Selivanov E.N., Paderin I.M. Union of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences and the Foundation for Assistance to Small Innovative Enterprises in Science and Technology as a basis for the promotion of innovation. *Innovatsii*. 2009, Special issue (II), pp. 33–36. (In Russ.).
14. Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Selivanov E.N. Development of innovative activities at the Institute of Metallurgy of the Ural Division RAS. *Innovatsii*. 2005, no. 3, pp. 30–32. (In Russ.).
15. Leont'ev L.I., Yusfin Yu.S., Malysheva T.Ya., Shumakov N.S., Travyanov A.Ya., Garaeva O.G. *Syr'evaya i toplivnaya baza chernoi metallurgii: ucheb. posobie* [Raw material and fuel base of ferrous metallurgy: Manual for graduate students in Metallurgy]. Moscow: Akademkniga, 2007, 304 p. (In Russ.).
16. Sohn H.Y., Sridhar S., Aune R.E., Morita K., Sano N., Mills K.C., Lahiri A.K., Mukai K., Mohanty O.N., Sichen D., Crumb A.W., Engberg G., Karlsson L., Lemoisson F., Froyen L, Emi T. *Fundamentals of Metallurgy*. Cambridge, England, Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2005, 589 p.
17. Grachev V.A. Production of high strength spheroidal graphite cast iron during cast iron smelting in gas cupola furnaces. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2016, 11 (18), pp. 9515–9519.
18. Grachev V.A. Production of high quality cast iron in a gas cupola furnace. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2016, vol. 11, no. 22, pp. 10849–10856.
19. Grachev V.A. Development and application of gas cupolas in foundry production. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016, vol. 11, no. 23, pp.13790–13796.

Information about the author:

V.A. Grachev, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Systems Ecology, Chief Researcher (vagrachev@gmail.com)

Received July 13, 2016