

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(национальный исследовательский университет)

Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»

Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.Г. Михайлов

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Термодинамический анализ  
восстановления оксида хрома

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–22.03.01.2019.032. ПЗ ВК НИР

Руководитель работы, профессор, к.т.н.

\_\_\_\_\_ Ю.С. Кузнецов,

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Автор ВКР

студент группы П-436

\_\_\_\_\_ В.В. Малыгина

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Нормоконтролер, профессор, к.т.н.

\_\_\_\_\_ Ю.С. Кузнецов,

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Челябинск 2019

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	9
<b>1. Литературный обзор</b> .....	10
<b>2. Термодинамический анализ восстановления оксида хрома</b> .....	14
<b>2.1. Анализ равновесий в системе <math>\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}</math></b> .....	14
<b>2.2. Построение номограммы для газовой смеси <math>\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{O}_2</math></b> .....	17
<b>2.3. Термодинамический анализ восстановления оксида хрома</b> .....	19
<b>в системах <math>\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2</math></b> .....	19
<b>Выводы</b> .....	27
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b> .....	29

## ВВЕДЕНИЕ

**Оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**  — твёрдый тугоплавкий порошок зелёного цвета. Нерастворим в воде, температура плавления  $2435\text{ }^\circ\text{C}$ , плотность  $5,21\text{ г/см}^3$ . Оксид хрома широко используется:

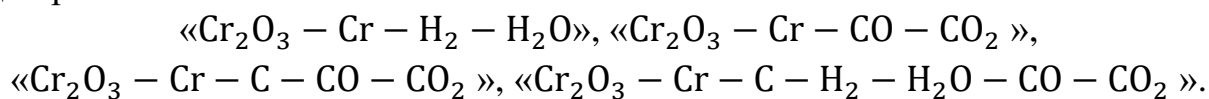
- **производство нержавеющей и качественных сталей.**
- компонент магнезиальных огнеупоров;
- пигмент для зелёной краски;
- компонент полировальных паст, так как по твердости оксид хрома близок к корунду;
- катализатор органических реакций;
- компонент шихты для получения шпинелей и искусственных драгоценных камней;
- компонент термитных смесей при организации реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);

В 1854 году удалось получить чистый металлический хром электролизом водных растворов хлорида хрома. В металлургии, где расход хрома для легирования сталей очень велик, хром получается восстановлением, чаще всего при производстве феррохрома. Впервые феррохром был получен в 1820 году восстановлением смеси оксидов железа и хрома древесным углем в тигле. В 1865 году был выдан первый патент на хромистую сталь. Производство феррохрома в России в зависимости от экономической конъюнктуры колебалось от 520–564 тыс.т./год в 2005–2008гг, до 280 тыс.т./год в 2016г [1].

Хром чрезвычайно технически важный металл. При переработке хромовых руд получают феррохром разных марок, используемый при производстве качественных сталей. Чистый оксид хрома используется для получения абразивного зерна (хромистый и хромотитанистый электрокорунды), для изготовления шлифовальных паст. Чистый хром используется при производстве жаростойких нихромовых сплавов, для производства карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (высокотемпературная, антикоррозионная защита деталей машин и механизмов, металлокерамические твердые сплавы, кислотоупорные материалы). Хром используется для декоративного покрытия и для защиты от атмосферной коррозии. Производство металлического хрома в России составляет 15–17 тыс.т./год [1].

Газовосстановительные процессы составляют основу промышленных технологий по переработке [1–3] горнохимического сырья для получения чистых металлов и их сплавов. Решение практических задач связано в настоящее время с проведением соответствующих теоретических и прикладных исследований по разработке эффективных и малозатратных восстановительных технологий.

В настоящей работе выполнен термодинамический анализ восстановления оксида хрома. Результаты представлены величинами параметров состояния следующих равновесных систем:



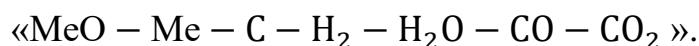
## 1. Литературный обзор

Газовосстановительные процессы составляют основу промышленных технологий по переработке горнохимического сырья [1–3] для получения чистых металлов и их сплавов. В настоящее время систематизированы закономерности восстановительных процессов металлов с использованием бинарных газовых смесей  $H_2 - H_2O$  и  $CO - CO_2$ . Эта информация полная, весьма точна и не требует какой-либо корректировки. Однако, большинство восстановительных процессов базируется на использовании сложных газовых систем, основой которых является водяной газ – четырехкомпонентная смесь  $H_2 - H_2O - CO - CO_2$  [3–8]. При термодинамическом анализе таких систем следует учитывать особенности протекания десятков химических реакций. Грамотная, научнообоснованная организация многофакторного технологического процесса определяется правильным учетом влияния каждого из факторов на направление и полноту протекания всех возможных в системе реакций.

Процессы восстановления твердых рудных материалов с использованием углерода и углеродсодержащих газов являются основой технологий производства металлов и ферросплавов. Процесс карботермического восстановления твердых оксидов осуществляется по двухстадийной (адсорбционно–авто–каталитическая) схеме. Основным восстановителем считается монооксид углерода  $CO$ , роль твердого углерода сводится к регенерации  $CO$  по реакции газификации диоксидом  $CO_2$  углеродом. Таким образом, карботермическое восстановление осуществляется по смешанному «газофазно–твердофазному» механизму. Расходуемым агентом является углерод. Углерод доставляется к поверхности хромита газообразными углеродсодержащими молекулами и радикалами. Источником газообразного вещества являются, газификация углерода парами воды  $H_2O$  и диоксида углерода  $CO_2$ . Газообразные молекулы диффундируют вглубь куска руды по порам или трещинам. Этот этап называется «газофазная» стадия.

Значение процессов твердофазного восстановления возрастает с расширяющейся практикой предварительного восстановления, когда хромовая руда в смеси с твердым восстановителем нагревают до температуры  $1300-1500\text{ }^{\circ}C$  и выдерживают 2–3 часа. В результате достигается восстановление железа до 90% и хрома до 50%, что снижает потребление электроэнергии в рудотермической печи при выплавке феррохрома.

Таким образом, при анализе процессов восстановления недостаточное внимание уделяется использованию водорода, нет достаточно четкой информации по параметрам процессов восстановления оксидов металлов в системах:



Значительную информацию по таким процессам можно получить с использованием номограмм, разработанных авторами работы [8].

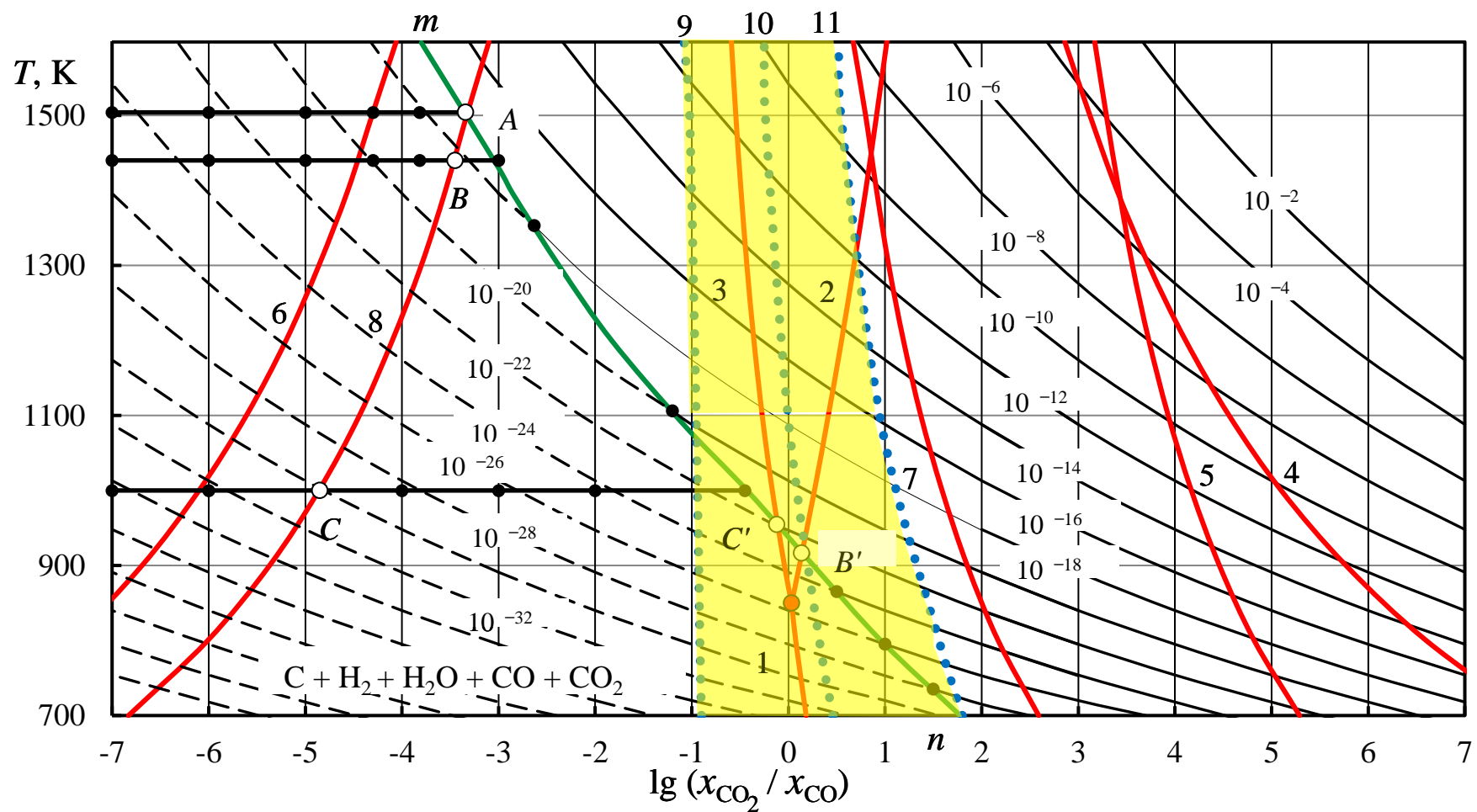


Рис. А. Номограмма  $\langle \lg \frac{(x_{\text{CO}_2})}{(x_{\text{CO}})} - p_{\text{O}_2} - T \rangle$  для газовых смесей, содержащих  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , 1 атм: параметры восстановления

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}$  (линия 1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{FeO}$  (2),  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}$  (3),  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}$  (4),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  до  $\text{MnO}$  (5),  $\text{MnO}$  до  $\text{Mn}$  (6),  
 $\text{CoO}$  до  $\text{Co}$  (7) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до  $\text{Cr}$  (линия 8)

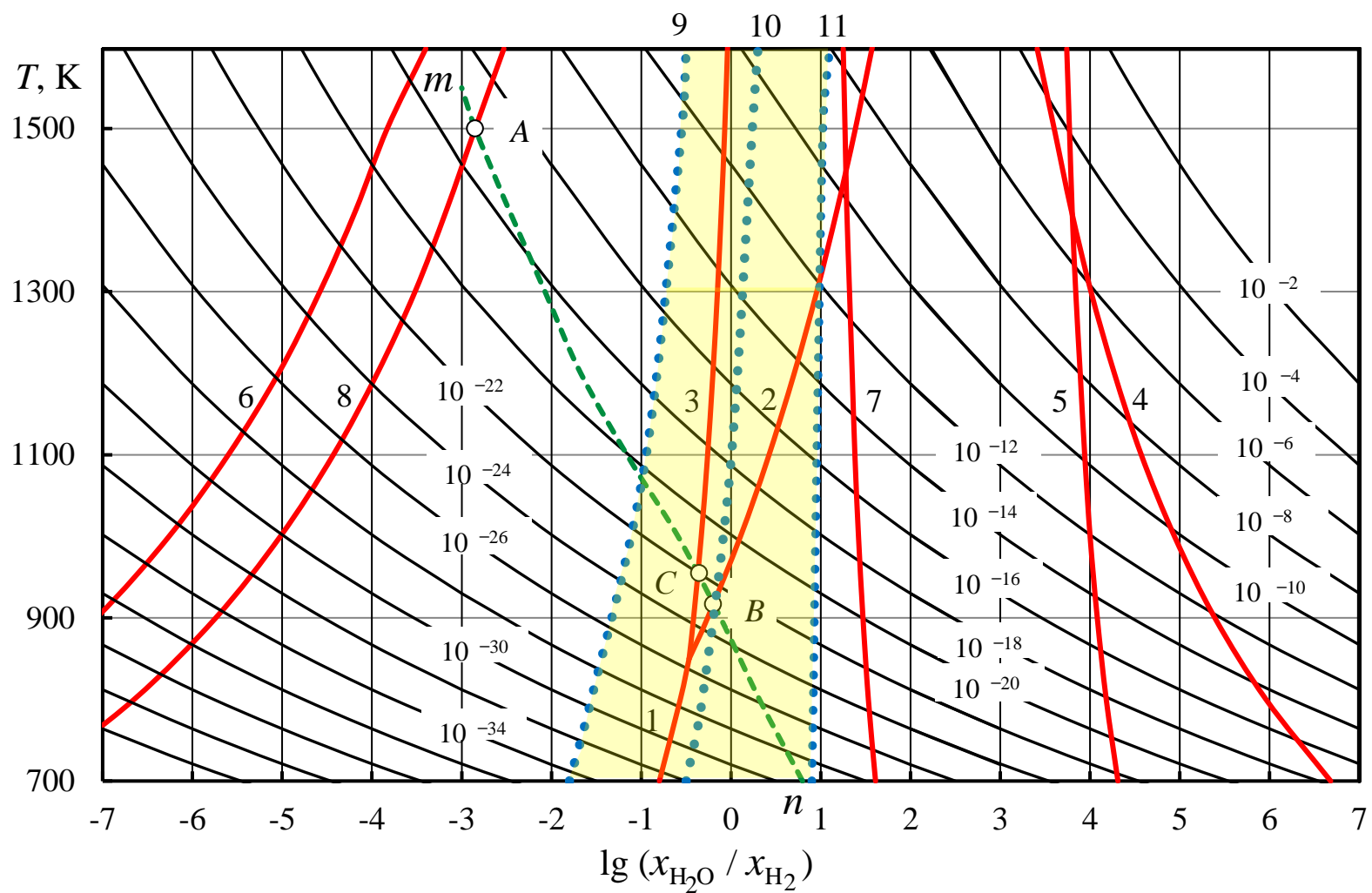
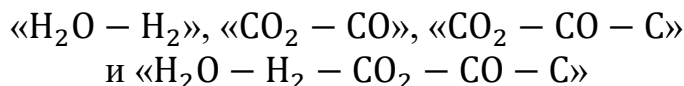


Рис. Б. Номограмма « $\lg \frac{(x_{\text{H}_2\text{O}})}{(x_{\text{H}_2})} - p_{\text{O}_2} - T$ » для газовых смесей, содержащих  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ , 1 атм

Номограмма с количественной информацией о составе газовых смесей и их кислородных потенциалах в зависимости от температуры могут быть рассчитаны для систем



Для первой системы следует учитывать условия нормировки  $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} = 1$ . Для второй и третьей  $x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1$ . Для четвертой системы

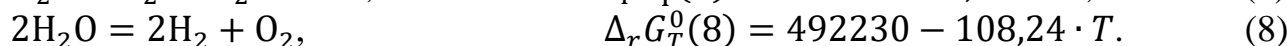
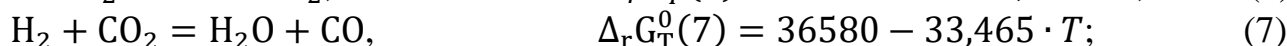
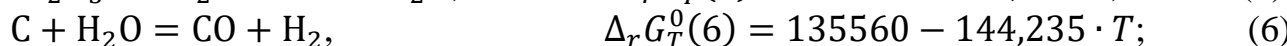
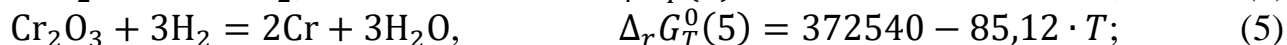
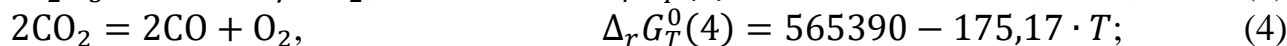
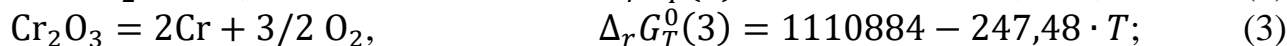
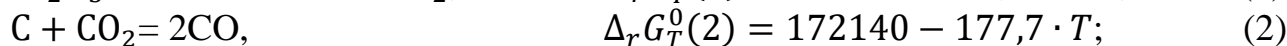
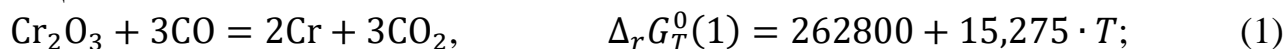
$$x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1,$$

а номограммы представляются двумя графиками, рис. А и Б. На этих номограммах для примера красными линиями представлены параметры восстановления восьми оксидов.

В настоящей работе эти номограммы рассчитаны для других интервалов температур и соотношений концентраций  $\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}$  и  $\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}$ , характерных для восстановления хрома из его оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 2. Термодинамический анализ восстановления оксида хрома

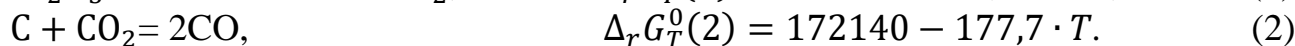
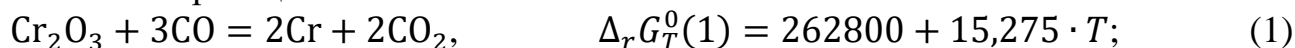
При термодинамическом анализе возможных процессов восстановления оксида хрома далее используется справочная информация [7,8] для следующих реакций:



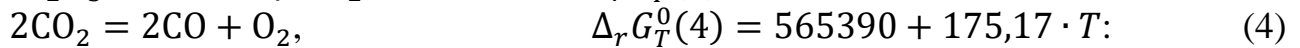
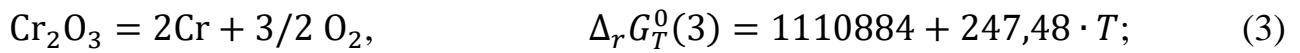
Здесь и далее стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  в Дж.

### 2.1. Анализ равновесий в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$

Равновесная система « $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2$ » может быть получена нагреванием смесей « $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{C}$ », « $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{C} - \text{CO}$ » и даже « $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CO}$ » в последнем случае  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ . Параметры получающейся четырехфазной невариантной системы следует определять расчетом совместного равновесия двух независимых реакций:



Стандартная энергия Гиббса реакции (1) определяется комбинированием двух реакций диссоциации:



$$\Delta_r G_T^0(1) = \Delta_r G_T^0(3) - 3/2 \Delta_r G_T^0(4).$$

Возможность восстановления оксида по реакции (1) определяется уравнением изотермы

$$\Delta_r G_T(1) = RT \left[ \ln \left( \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)_2^3 - \ln \left( \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)_1^3 \right] < 0. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что восстановление хрома возможно при выполнении неравенства

$$(x_{\text{CO}})_2 > (x_{\text{CO}})_1,$$

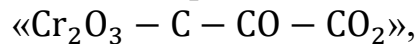
где  $(x_{\text{CO}})_1$  – концентрация CO, соответствующая равновесию реакции (1);

$(x_{\text{CO}})_2$  – концентрация CO в газовой фазе CO – CO<sub>2</sub>, определяемая равновесием реакции(2).

Для определения параметров (температура и состав газовой фазы), при которых в системе «Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C – CO – CO<sub>2</sub>» восстанавливается оксид хрома, следует решить систему трех уравнений:

$$K_p(1) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0(1)}{RT}} = \left( \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)^3, K_p(2) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0(2)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}}^2 \cdot P}{x_{\text{CO}_2}}, x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1. \quad (10)$$

Температура  $T^*$  равновесной невариантной системы



при которой восстановление оксида возможно, нами рассчитана с учетом равенства концентраций монооксида углерода  $x_{\text{CO}}(1) = x_{\text{CO}}(2)$ , согласно совместному равновесию реакций при общем давлении 1 атм:



Из системы трех уравнений (10) следует:

$$(x_{\text{CO}})_1 = \frac{1}{1 + \sqrt[3]{K_p(1)}}, (x_{\text{CO}})_2 = \frac{0,5K_p(2)}{P} \left[ \sqrt{1 + \frac{4P}{K_p(2)}} - 1 \right].$$

Решение трансцендентного уравнения, получающегося с учетом равенства

$(x_{\text{CO}})_1 = (x_{\text{CO}})_2$ , весьма сложное. Можно определить температуру  $T^*$  по положению графиков  $(x_{\text{CO}})_1 = f(T)$  и  $(x_{\text{CO}})_2 = \varphi(T)$ . Результаты расчетов для построения графиков рис.1, представлены в табл.1. Получена приближительная величина на  $T^* \approx 1505\text{K}$  проверено дополнительным расчетом.

Из рис.1 следует, что температура начала восстановления оксида хрома определяется точкой пересечения кривых А, которая соответствует температуре примерно 1505 К, а концентрациям газовой смеси  $x_{\text{CO}}=0,999507$ ,  $x_{\text{CO}_2}=0,000493$ . Характеристики газовой смеси при этой температуре представлены в табл.1 выделенной строкой.



Определению температуры начала восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в смеси  $\text{CO}_2 - \text{CO}$   
в присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы

$T, \text{K}$	$K_p(1)$	$x_{\text{CO}}(1)$	$K_p(2)$	$x_{\text{CO}}(2)$
1400	0,000292	0,999708	8,978261	0,99862
1425	0,000333	0,999667	9,789326	0,99893
1440	0,00036	0,999078	10,0001	0,999078
1450	0,000379	0,999622	10,64187	0,999171
1475	0,000428	0,999572	11,53597	0,999349
1500	0,000482	0,999518	12,47162	0,99948
1505, $T^*$	0,000492	0,999505	12,89998	0,999505
1525	0,000541	0,999459	13,44869	0,99958
1550	0,000605	0,999395	14,46709	0,99967
1575	0,000674	0,999326	15,52658	0,99973
1600	0,000748	0,999252	16,62694	0,99978
1625	0,000828	0,999173	17,76772	0,99982
1650	0,000914	0,999087	18,94867	0,99985
1675	0,001005	0,998996	20,16934	0,99987
1700	0,001102	0,998899	21,42926	0,99989

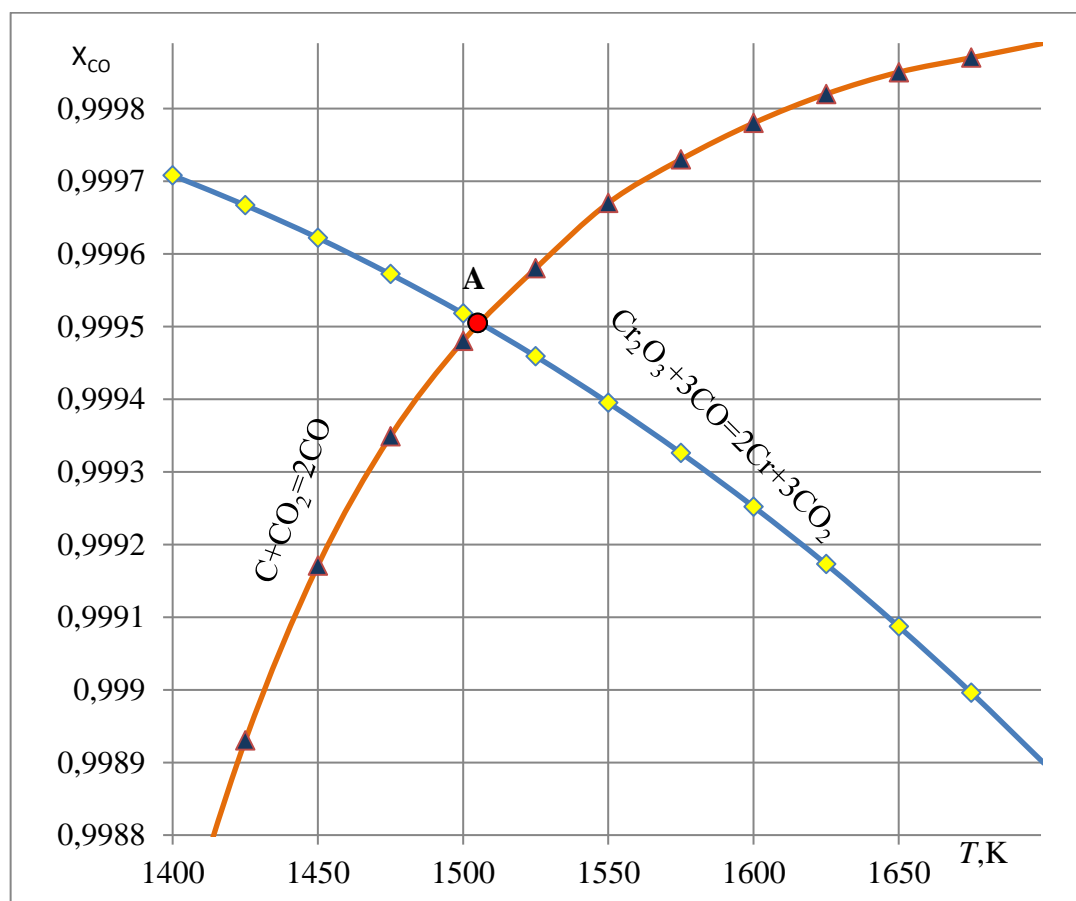


Рис. 1. Определение температуры начала восстановления оксида хрома в газовой смеси  $\text{CO}-\text{CO}_2$  в присутствии углерода

## 2.2. Построение номограммы для газовой смеси CO – CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>

Результаты расчетов равновесных параметров реакции восстановления (1) можно представить не только рис.1, но и номограммой в координатах  $T - \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$  с указанием равновесных давлений кислорода, характеризующих газовую смесь CO – CO<sub>2</sub> и равновесие реакции диссоциации Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3). В металлургической литературе принято количественно оценивать окислительные и восстановительные свойства газовой фазы кислородным потенциалом  $\pi_0 = RT \ln p_{O_2}$ , либо величиной  $\lg(p_{O_2}, \text{атм})$ . При вычислении этой величины давление кислорода определяется в атм. Расчетная формула для  $\lg(p_{O_2})$  получается из анализа равновесия реакции горения CO или реакции диссоциации CO<sub>2</sub>:

$$2CO_2 = 2CO + O_2, \quad K_p(4) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0(4)}{RT}} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2 \cdot P_{O_2}. \quad (11)$$

С учетом справочной информации

$$2CO_2 = 2CO + O_2, \quad \Delta_r G_T^0(4) = 565390 - 175,17 \cdot T; \quad (4)$$

получаем расчетную формулу

$$\begin{aligned} \lg[p_{O_2}] &= 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{CO}}{x_{CO_2}}\right) + \lg K_p(4) = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) + \left(-\frac{\Delta_r G_T^0(4)}{2,3RT}\right) = \\ &= 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) + \left(-\frac{565390 + 175,17 \cdot T}{19,147 \cdot T}\right) = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29529}{T} + 9,149. \end{aligned} \quad (12)$$

Результаты расчетов по уравнению (12) представлены в табл.2 и номограммой рис.2. На рисунке нумерованными линиями показаны соотношения параметров  $T - \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$  для круглых значений величина  $p_{O_2}$ , атм.

Таблица 2

Результаты расчетов величин  $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$  в интервале от –7 до –1 для заданных

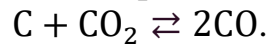
$\lg[p_{O_2}]$  – номограмма « $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - T - p_{O_2}$ » системах

(CO – CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>) и (CO – CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> – C)

$T, K$ $\lg[p_{O_2}]$	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
-30	-6,152	–	–	–	–	–	–
-28	-5,152	-6,270	–	–	–	–	–
-26	-4,152	-5,270	-6,217	–	–	–	–
-24	-3,152	-4,270	-5,217	-6,028	-6,731	–	–
-22	-2,152	-3,270	-4,217	-5,028	-5,731	-6,346	-6,889
-20	-1,152	-2,270	-3,217	-4,028	-4,731	-5,346	-5,889
-18	–	-1,270	-2,217	-3,028	-3,731	-4,346	-4,889
-16	–	–	-1,217	-2,028	-2,731	-3,346	-3,889
-14	–	–	–	-1,028	-1,731	-2,346	-2,889
-12	–	–	–	–	–	-1,346	-1,889

Незаполненные клетки в табл.2 характеризуют вычисленные величины  $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$ , не попадающие в выбранный интервал этих величин, на рис.2.

В газовой смеси CO–CO<sub>2</sub> при определенных соотношениях их величин  $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$  и температуры протекает реакция диссоциации  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  с образованием сажа и углерода. Следовательно, на номограмме рис.2 должна быть линия, характеризующая равновесие реакции газификации (2)



Константа равновесия реакции газификации углерода

$$K_p(2) = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{x_{CO}^2 \cdot P}{x_{CO_2}} = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0(2)}{RT}}, \quad (13)$$

$$x_{CO} = \frac{0,5K_p(2)}{P} \left[ \sqrt{1 + \frac{4P}{K_p(2)}} - 1 \right]. \quad (14)$$

В табл.3 представлены результаты расчетов равновесных параметров системы «C – CO – CO<sub>2</sub>», которые показаны линией *mn* на номограмме рис.2

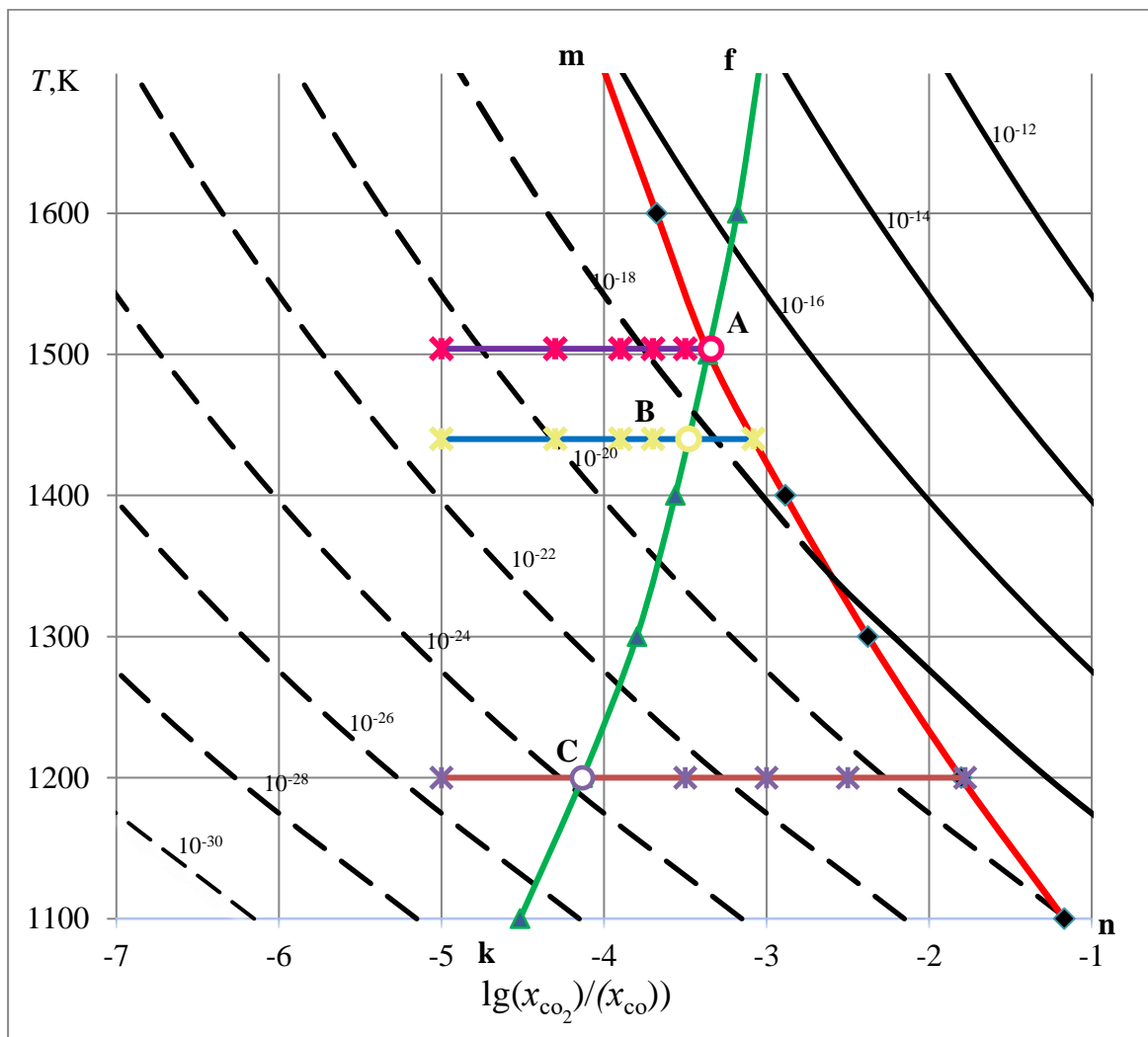


Рис. 2. Номограмма « $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - p_{O_2} - T$ » для газовых смесей «CO<sub>2</sub> – CO – C» и «H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – CO – CO<sub>2</sub> – C»

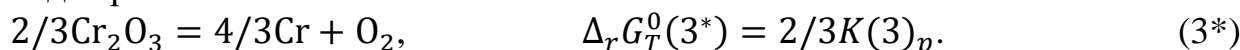
В формулу (12) подставляем величины  $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)$  из табл.3 и вычисляем  $\lg[P_{\text{O}_2}]$ , нижняя строка табл.3. Результаты расчетов представлены линией *mn* на номограмме рис.2. На рис.2 все линии изобар кислорода левее и ниже линии *mn* характеризуют не реализующиеся состояния газовых смесей  $\text{CO} - \text{CO}_2$ , в которых протекает реакция диссоциации сажистого углерода.

Таблица 3

Расчеты концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , соответствующих образованию сажистого углерода в равновесной системе  $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}$

<b>T, K</b>	<b>1100</b>	<b>1200</b>	<b>1300</b>	<b>1400</b>	<b>1500</b>	<b>1600</b>	<b>1700</b>
<b><math>K_p(2)</math></b>	12,814	61,488	231,80	722,91	1937,3	4589,9	9825
<b><math>x_{\text{CO}}</math></b>	0,9322	0,9842	0,9957	0,9986	0,9995	0,9998	0,9999
<b><math>x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}</math></b>	0,0727	0,01517	0,0042	0,0013	0,0005	0,0002	0,0001
<b><math>\lg\frac{(x_{\text{CO}_2})}{(x_{\text{CO}})}</math></b>	-1,1383	-1,8041	-2,3767	-2,886	-3,352	-3,6777	-3,9956
<b><math>\lg(p_{\text{O}_2})</math></b>	-20,033	-19,067	-18,319	-17,715	-17,122	-16,662	-16,212

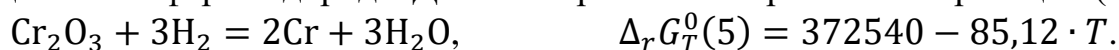
На полученной номограмме рис.2 линией *fk* показаны упругости диссоциации оксида хрома



Точка пересечения *A* линий *mn* и *fk* определяет температуру начала диссоциации оксида хрома и параметры газовой фазы, см. рис1 и табл.1.

### 2.3. Термодинамический анализ восстановления оксида хрома в системах $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$

Представляет интерес влияние другого сильного газообразного восстановителя (водорода) на восстановление оксида хрома. Прежде всего определим параметры равновесных систем  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , получающихся при нагревании оксида в атмосфере водорода. Для этого рассчитаем равновесие реакции (5)



Для определения параметров (температура и состав газовой фазы), при которых в системе « $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ » устанавливается равновесие при нагревании исходной системы « $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2$ », следует решить систему уравнений

$$K_p(5) = \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right)^3 = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0(5)}{RT}}, \quad x_{\text{H}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1.$$

Результаты решения представлены в табл. 4 и на рис. 3.

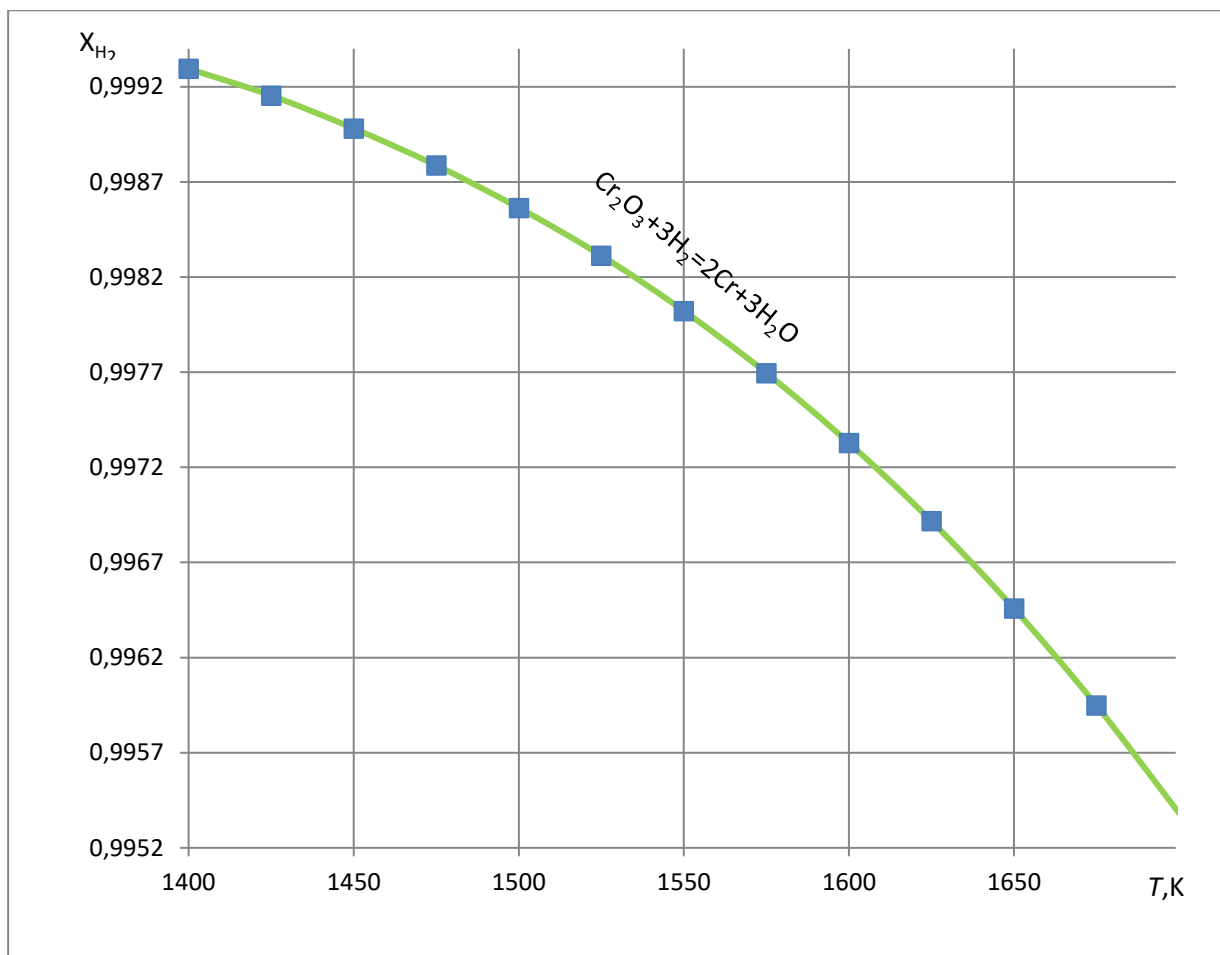


Рис.3. Параметры восстановления оксида хрома водородом

Как видно для восстановления оксида хрома при разных температурах необходимы газовые смеси с высоким содержанием водорода.

Таблица 4

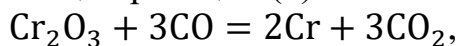
Определение концентрации  $H_2$  в равновесной системе  $Cr_2O_3 - Cr - H_2 - H_2O$

$T, K$	$K_p(5)$	$x_{H_2}$
<b>1400</b>	0,000706	0,999295
<b>1425</b>	0,000851	0,999154
<b>1440</b>	<b>0,000949</b>	<b>0,999078</b>
<b>1450</b>	0,001024	0,998981
<b>1475</b>	0,001214	0,998787
<b>1500</b>	0,001438	0,998564
<b>1525</b>	0,001693	0,998313
<b>1550</b>	0,001982	0,998022
<b>1575</b>	0,002314	0,997696
<b>1600</b>	0,002679	0,997328
<b>1625</b>	0,003092	0,996917
<b>1650</b>	0,003554	0,996458

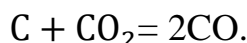
Параметры систем кардинально изменяются, если нагревать смесь оксида с углеродом в атмосфере водорода. Действительно, в результате протекания реакции (5) образуются пары воды  $H_2O$ . В присутствии углерода активируется реакция (6)



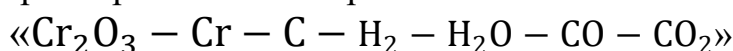
в результате, которой не только регенерируется водород, но и получается монооксид  $CO$ . Это приводит к активации реакции (1)



в результате, которой образуется диоксид углерода  $CO_2$ , а значит активируется реакция (2)



Таким образом, образуется газовая смесь « $H_2 - H_2O - CO - CO_2$ ». Следовательно, для определения параметров состояния равновесной системы



следует учитывать равновесие всех восьми реакций (1) – (8). Поскольку, не все эти реакции независимы в соответствии с правилом фаз Гиббса для рассматриваемых систем необходимо, решить систему четырех уравнений, например для давления 1 атм:

$$K_p(1) = \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)^3, K_p(5) = \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)^3, K_p(2) = \frac{x_{CO_2}^2}{x_{CO}}, x_{CO} + x_{CO_2} + x_{H_2} + x_{H_2O} = 1.$$

Кроме того для характеристики системы следует построить еще одну номограмму в координатах « $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - p_{O_2} - T$ », построение которой аналогично процедуре построения номограммы « $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - p_{O_2} - T$ ».

Расчетная формула для  $\lg(p_{O_2})$ , в этом случае, получается не только из анализа реакции(4)



но и из анализа равновесия реакции диссоциации  $H_2O$  (8). С учетом справочной информации



получаем расчетную формулу

$$\lg[P_{O_2}] = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) + \lg K_p(8) = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) + \left(-\frac{\Delta_r G_T^0(8)}{2,3RT}\right) = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) + \left(-\frac{492230 + 108,24 \cdot T}{19,147 \cdot T}\right) = 2 \cdot \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25708}{T} + 5,653. \quad (15)$$

Результаты расчетов по уравнения (15) с учетом равновесия реакции водяного газа (7) представлены табл.5 и номограммой на рис.4.

Здесь следует отметить два обстоятельства. Во-первых, на рис.4 должна быть линия *mn*, которая характеризует соотношения концентраций  $x_{H_2O}$  и  $x_{H_2}$  четырех компонентной газовой смеси « $H_2 - H_2O - CO - CO_2$ », в которой образуется сажистый углерод. Во-вторых, на номограмме рис.2 пунктирные линии должны быть заменены на сплошные. Это объясняется тем, что в водяном газе реализуются состояния, определяемые любой точкой левее и ниже линии *mn*.

Результаты расчетов величин  $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right)$  (от -7 до -1) при заданных  $\lg[p_{\text{O}_2}]$  (номограмма « $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - T - P_{\text{O}_2}$ » для газовой смеси  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ )

$T, \text{K}$ $\lg[p_{\text{O}_2}]$	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
-30	-6,141	-	-	-	-	-	-
-28	-5,141	-6,148	-6,938	-	-	-	-
-26	-4,141	-5,148	-5,938	-6,645	-	-	-
-24	-3,141	-4,148	-4,938	-5,645	-6,257	-6,792	-
-22	-2,141	-3,148	-3,938	-4,645	-5,257	-5,792	-6,265
-20	-1,141	-2,148	-2,938	-3,645	-4,257	-4,792	-5,265
-18	-	-1,148	-1,938	-2,645	-3,257	-3,792	-4,265
-16	-	-	-	-1,645	-2,257	-2,792	-3,265
-14	-	-	-	-	-1,257	-1,792	-2,265
-12	-	-	-	-	-	-	-1,265

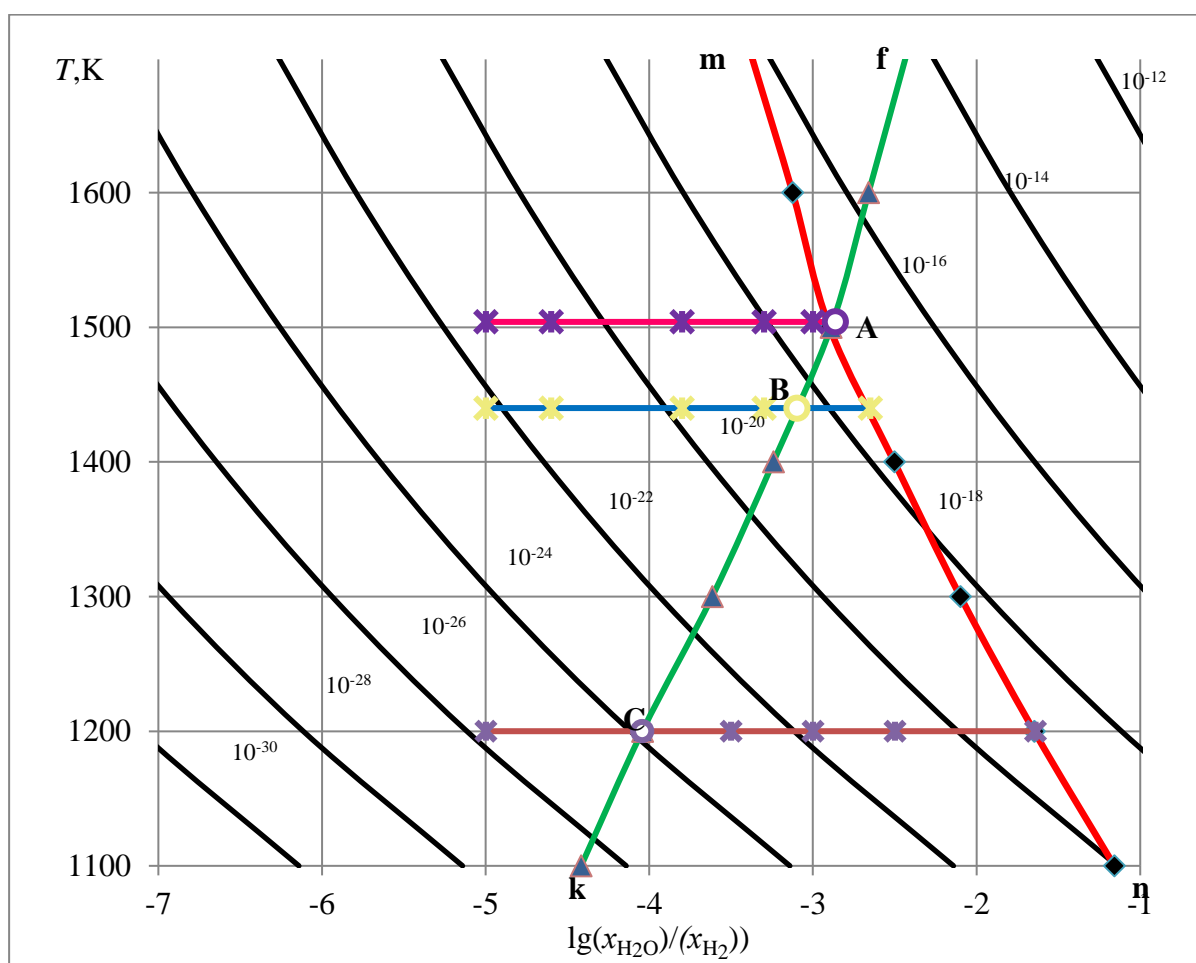


Рис.4. Номограмма « $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ » для газовой смеси, « $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ » и систем « $\text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$ »

Поскольку в системе «С – Н<sub>2</sub> – Н<sub>2</sub>О – СО – СО<sub>2</sub>» реализуются состояния, определяемые точками левее и ниже линии *mn*, то возможно восстановление хрома из оксида при температурах ниже 1505 К. Следовательно, возможен другой способ решения поставленной задачи. Для этого проанализируем рис.5, который представляет собой совмещенные рис.1 и рис.3.

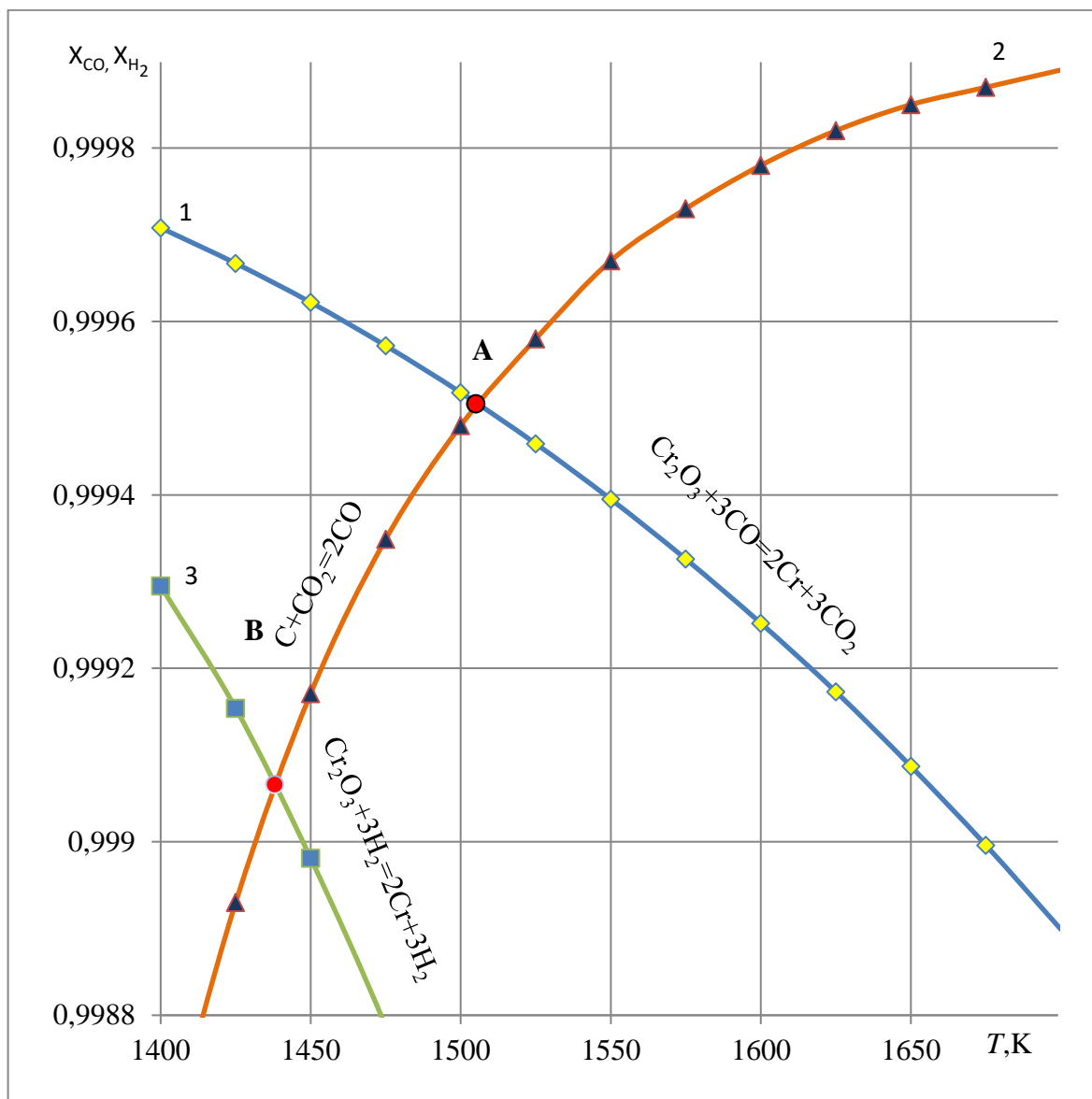


Рис.5. Равновесные параметры реакций восстановления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), и реакции газификации углерода (2): точка *A* – система «Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr – C – CO – CO<sub>2</sub>», температура ~ 1505 К,  $x_{CO}(1) = x_{CO}(2) \approx 0,999507, \approx 0$ ;  
 точка *B* – система «Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr – C – H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – CO – CO<sub>2</sub>», температура ~ 1440 К,  $\approx 0,6055, = 0,0006183,$   
 $x_{CO} \approx 0,3938, = 0,0001421.$

На этом рисунке точка пересечения *B* кривых 2 и 3 определяет температуру 1440 К при которой возможно восстановление оксида в водяном газе. **Но эта точка не**

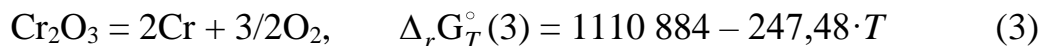


определяет концентрации компонентов водяного газа, а только соотношения концентраций  $\frac{x_{CO}}{x_{CO_2}}$  и  $\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}}$ . Эти соотношения в соответствии со справочными

данными для реакций (1) и (5) равны:  $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} = 0,0003605$ ,

$\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} = 0,0009517$ , табл.1 и табл. 4. Кроме того для расчета необходимо использовать величину  $\lg(P_{O_2})$ , уравнение (3).

Определим концентрации компонентов водяного газа, в котором при температуре 1440 К восстанавливается хром, и проверим согласованность их с термодинамическими характеристиками всех восьми реакций, возможных в системе. Вычисленная для температуры 1440 К по уравнению



величина  $\lg(p_{O_2}) = -18,2435$  должна соответствовать равновесию всех возможных реакций в системе « $Cr_2O_3 - Cr - H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ ». В соответствии с уравнением (3) при 1440 К

$$[\lg P_{O_2}]_{Cr_2O_3} = \frac{-\frac{2}{3} \Delta G_T^\circ(3)}{2,303RT} = \frac{-\frac{2}{3} \cdot (1110884 + 247,48 \cdot 1440)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1440} = -18,2435.$$

Тогда соотношение  $X_{H_2O}/X_{H_2}$  в газовой фазе должно определяться, уравнением

$$\begin{aligned} \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) &= \frac{1}{2} \cdot \lg P_{O_2} + \frac{25708}{2T} - \frac{5,653}{2} \frac{1}{2} = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (-18,2435) + \frac{25708}{2 \cdot 1440} - \frac{5,653}{2} = -3,0215. \end{aligned} \quad (15^*)$$

Следовательно,  $\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) = 0,0009512$ .

Соотношение  $x_{CO_2}/x_{CO}$  в газовой фазе должно определяться, уравнением

$$\begin{aligned} \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) &= \frac{1}{2} \lg P_{O_2} + \frac{29529}{2T} - \frac{9,149}{2} = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (-18,2435) + \frac{29529}{2 \cdot 1440} - \frac{9,149}{2} = -3,4428. \end{aligned} \quad (12^*)$$

Следовательно,  $\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) = 0,0003608$ .

Полученная система трех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) = 0,0009512, \quad \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) = 0,0003608, \quad x_{H_2} + x_{H_2O} + x_{CO} + x_{CO_2} = 1 \quad (16)$$

не может быть решена без информации по реакциям газификации углерода.

По известным соотношениям концентраций  $\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$  вычисляется концентрация  $x_{CO}$  с учетом равновесий любой из реакций газификации:

– для реакции  $C + CO_2 = 2CO$ ,  $\Delta G_T^\circ(2) = 172140 - 177,7 \cdot T$ ; (2)  $K_p(2) = 1091,4$  атм

$$K_p(2) = \frac{x_{\text{CO}_2}^2}{x_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}}, \quad \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CO}}}{K_p(2)}; \quad x_{\text{CO}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \cdot K_p(2) = 0,3938;$$

– для реакции  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ ,  $\Delta G_T^0(6) = 1355600 - 144,235 \cdot T$ ; (6)

$$K_p(6) = 413,8 \text{ атм}$$

$$K_p(6) = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2}}, \quad \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}}{K_p(6)}; \quad x_{\text{CO}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} \cdot K_p(6) = 0,3938.$$

И теперь систему уравнений (16) мы можем решить:  
концентрация  $x_{\text{CO}_2} = 0,0003808 \cdot x_{\text{CO}} = 0,0001421$ . Наконец, из условия нормировки

$$x_{\text{H}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - (x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2}) \approx 0,6061 \text{ и } \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = 0,0009517 \text{ получаем}$$

$$x_{\text{H}_2} \approx 0,6055, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,0005763.$$

Таким образом, окончательно имеем при температуре 1440 К для равновесной системы « $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$ »,

$$x_{\text{H}_2} \approx 0,6055, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,0005763, \quad x_{\text{CO}} \approx 0,3938 \quad x_{\text{CO}_2} \approx 0,0001421;$$

Эти параметры определяются точкой **B** на рис.2 и рис.4, все расчеты представлены в виде табл.6.

Таблица 6

Расчет концентраций  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$  водяного газа при 1440 К в равновесной системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$

$\lg(p_{\text{O}_2})$	$x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}$	$x_{\text{H}_2}/x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{CO}}$	$x_{\text{CO}_2}$
-18,2428	0,00036	0,0009517	0,6065	0,0005763	0,3938	0,0001421

Аналогичные расчеты для температуры 1505 К (точка А) и температуры 1200 К (точка С) на рис.2 и 4 представлены в табл.7 и 8.

Таблица 7

Расчет концентраций  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$  водяного газа при 1504 К в равновесной системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$

$\lg(p_{\text{O}_2})$	$x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}$	$x_{\text{H}_2}/x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{CO}}$	$x_{\text{CO}_2}$
-17,082	0,0004932	0,001485	0	0	0,999507	0,000493

Таблица 8

Расчет концентраций  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$  водяного газа при 1200 К в равновесной системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$

$\lg(p_{\text{O}_2})$	$x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}$	$x_{\text{H}_2}/x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{CO}}$	$x_{\text{CO}_2}$
-23,6156	0,00008345	0,000119	0,9561	0,0001245	0,051	0,0020655

На изотермах 1504, 1440 и 1200 К точки левее точек А, В, С определяют параметры системы « $\text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$ », при которых восстановление хрома должно протекать с большей скоростью. Действительно, в соответствии с уравнениями изотерм химических реакций (1) и (5):

$$\Delta_r G_T(1) = RT \left[ \ln \left( \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)_\phi^3 - \ln \left( \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)_p^3 \right] < 0$$

$$\Delta_r G_T(5) = RT \left[ \ln \left( \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} \right)_\phi^3 - \ln \left( \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} \right)_p^3 \right] < 0$$

скорости реакции (1) и (5) при прочих равных условиях при пропорциональны величинам  $\Delta_r G_T$ . Результаты расчетов параметров водяного газа, отличающихся от равновесных для температур 1505, 1440, 1200 К, табл.9–11

Таблица 9

Расчет концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  водяного газа при 1505 К в фактической системе  $\text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$

$\lg(x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}})$	<b>-3,3415</b>	-3,5	-3,7	-3,9	-4,3	-5
$10^4 * x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}$	<b>4,5551</b>	3,1623	1,9953	1,2589	0,5012	0,1
$\lg(x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2})$	<b>-2,864</b>	-3	-3,3	-3,8	-4,6	-5
$10^4 * x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2}$	<b>13,6773</b>	10	5,0119	1,5849	0,2512	0,1
$x_{\text{H}_2}$	<b>0,0835</b>	0,329	0,598	0,746	0,899	0,979
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	<b>≈0,0001</b>	≈0,00012	≈0,00027	≈0,00031	≈0	≈0
$x_{\text{CO}(2)}$	<b>0,9166</b>	0,6363	0,4015	0,2533	0,1008	0,0201
$x_{\text{CO}(6)}$	<b>0,9164</b>	0,6701	0,3358	0,1061	0,0168	0,0067
$x_{\text{CO}_2}$	<b>0,0004</b>	0,000468	≈0	≈0	≈0	≈0

Таблица 10

Расчет концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  водяного газа при 1440 К в фактической системе  $\text{C} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$

$\lg(x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}})$	-3,08	<b>-3,479</b>	-3,7	-3,9	-4,3	-5
$10^4 * x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}$	8,3176	<b>3,3419</b>	1,9953	1,2589	0,5012	0,1
$\lg(x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2})$	-2,65	<b>-3,098</b>	-3,15	-3,8	-4,6	-5
$10^4 * x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2}$	22,3872	<b>7,9799</b>	7,0794	1,5849	0,2512	0,1
$x_{\text{H}_2}$	0,00298	<b>0,1353</b>	0,598	0,746	0,899	0,979
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	≈0,0001	<b>≈0,0001</b>	≈0,00027	≈0,00031	≈0	≈0
$x_{\text{CO}(2)}$	0,9784	<b>0,8166</b>	0,4015	0,2533	0,1008	0,0201
$x_{\text{CO}(6)}$	0,9781	<b>0,8164</b>	0,3358	0,1061	0,0168	0,0067
$x_{\text{CO}_2}$	0,00046	<b>0,00042</b>	≈0	≈0	≈0	≈0

Расчет концентраций  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  водяного газа при 1200 К в фактической системе  $C - H_2 - H_2O - CO - CO_2$

$\lg(x_{CO_2}/x_{CO})$	-1,78	-2,5	-3	-3,5	-4,1338	-5
$10^4 * x_{CO_2}/x_{CO}$	165,9	31,623	10	3,162	0,7378	0,1
$\lg(x_{H_2O}/x_{H_2})$	-1,64	-2,5	-3	-3,5	-4,0425	-5
$10^4 * x_{H_2O}/x_{H_2}$	229,08	31,623	10	3,162	0,9067	0,1
$x_{H_2}$	0,00221	0,00276	0,00321	0,5621	0,822	0,979
$x_{H_2O}$	$\approx 0,0001$	$\approx 0,0001$	$\approx 0,0001$	$\approx 0,0001$	$\approx 0$	$\approx 0$
$x_{CO(2)}$	0,9984	0,9893	0,9788	0,7658	0,1771	0,0201
$x_{CO(6)}$	0,9981	0,9891	0,9787	0,7657	0,0616	0,0067
$x_{CO_2}$	0,00076	0,00059	0,00047	0,00037	$\approx 0$	$\approx 0$

## Выводы

1. Восстанавливать хром из чистого оксида можно в газовых смесях  $H_2 - H_2O$ ,  $CO - CO_2$ . В соответствии с нашими расчетами в газовой смеси  $CO - CO_2$  восстановление возможно при температурах выше 1505 К и концентрации  $x_{CO}$  не меньше 0,999505. В газовой смеси  $H_2 - H_2O$  восстановление возможно при любой температуре и отношениях концентраций  $\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}}$  не меньше величин, характеризующих линию  $fk$  на рис.4.

2. В присутствии углерода условия восстановления хрома следует определять параметрами системы  $Cr_2O_3 - Cr - C - H_2 - H_2O - CO - CO_2$ . Нами рассчитаны для разных температур параметры газовой фазы, при которых возможно восстановление хрома. Эти параметры определяются точками на номограммах рис.2 и 4 левее линии  $fk$ , табл. 9–11. Чем ниже температура, тем больше должна быть концентрация водорода в газовой смеси.

3. При осуществлении восстановления хрома в промышленных технологиях возникает проблема получения восстановительной газовой смеси с высокой концентрацией водорода. Такую газовую смесь можно получить нагреванием в контакте с углеродом паров воды [8].

Можно показать, что при нагревании паров воды в контакте с углеродом до температуры 1500 К получается практически чистая эквимольная смесь  $H_2 - CO$  с величиной  $[\lg P_{O_2}]_{\text{газ.см}} = -17,71 < [\lg P_{O_2}]_{Cr_2O_3} = -17,082$ .

Таблица12

Параметры равновесия системы «Н<sub>2</sub> – Н<sub>2</sub>О – СО – СО<sub>2</sub> – С»,  
вычисленные при заданных концентрациях СО, T=1500 К, 1 атм

$x_{\text{CO}}$	$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{H}_2}$	$\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)$	$\lg(p_{\text{O}_2})$
0	0	0	1	–	–	– ∞*
0,05	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,95	<b>– 4,1144</b>	<b>– 4,5865</b>	<b>– 19,71</b>
0,10	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90	<b>– 3,8081</b>	<b>– 4,2915</b>	<b>– 19,12</b>
0,20	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,80	<b>– 3,5051</b>	<b>– 4,0015</b>	<b>– 18,54</b>
0,30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,70	<b>– 3,3399</b>	<b>– 3,8165</b>	<b>– 18,17</b>
0,40	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,60	<b>– 3,2099</b>	<b>– 3,6865</b>	<b>– 17,91</b>
<b>0,50</b>	<b><math>1,3 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>3,8 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>0,50</b>	<b>– 3,1192</b>	<b>– 3,5864</b>	<b>– 17,71*</b>
0,60	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,40	<b>– 3,0339</b>	<b>– 3,5015</b>	<b>– 17,54</b>
0,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,30	<b>– 2,9720</b>	<b>– 3,4465</b>	<b>– 17,43</b>
0,80	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,20	<b>– 2,9031</b>	<b>– 3,3865</b>	<b>– 17,31</b>
0,90	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,10	<b>– 2,8539</b>	<b>– 3,3415</b>	<b>– 17,22</b>
<b>0,9995</b>	<b><math>5 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>0</b>	<b>0</b>	–	–	<b>– 17,14</b>

Примечание. Курсив – точки на номограммах, рис. 2 и 4,

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ. Четвертая международная научно–практическая конференция. – Екатеринбург: ООО ИЗДАТЕЛЬСТВО И ТИПОГРАФИЯ "АЛЬФА ПРИНТ", 2018.–460 с.
2. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд/ В.П.Чернобровин, И.Ю.Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др.– Челябинск: Издательство ЮУрГУ. 2004. – 346 с.
3. Бондаренко Б.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах./ Б.И. Бондаренко – Киев: Наук.думка, 1980. – 388 с.
4. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов/С.Т.Ростовцев.– М.: Металлуриздат, 1956. – 515 с.
5. Попель С.И Теория металлургических процессов/ С.И.Попель, А.И. Сотников, В.Н.Бороненко.–М.: Металлургия, 1996. – 463 с.
6. Теория металлургических процессов/ Д.И.Рыжонков, П.П.Арсентьев, В.В.Яковлев и др.– М.: Металлургия,1989. – 392 с.
7. Михайлов Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем/ Г.Г.Михайлов, Б.И.Леонович, Ю.С. Кузнецов. –М.: Изд. Дом МИСиС, 2009.– 520 с.
8. Термодинамика восстановления железа из оксидов/ Г.П.Вяткин, Ю.С.Кузнецов, Г.Г.Михайлов, О.И. Качурина. –Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2017.–346 с.

9. Казачков Е.А Расчеты по теории металлургических процессов/ Е.А.Казачков. – М.: Металлургия, 1988. –288 с.