

УДК 669.1(075.8)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА ИЗ ОКСИДА Cr_2O_3

Кузнецов Ю.С., к.т.н., профессор кафедры «Материаловедение
и физико-химия материалов» (kuznetcovys@susu.ru)
Качурина О.И., к.х.н., доцент кафедры «Теоретическая и прикладная
химия» (kachurinaoi@susu.ru)

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Выполнен термодинамический анализ восстановления хрома из его оксида в контактирующей с углеродом газовой фазе

$\text{H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2$. Окислительный потенциал (p_{O_2}) газовой фазы определяется двумя номограммами в координатах $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - T$ и $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - T$ с учетом условия нормировки $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1$. При расчетах возможные параметры восстановления хрома из оксида Cr_2O_3 определены соотношением упругости диссоциации оксида и окислительного потенциала газовой фазы. В системе $\text{CO--CO}_2\text{--C}$ хром восстанавливается при температуре 1505 К, если $x_{\text{CO}} > 0,9995$. При этой температуре соединение Cr_2O_3 восстанавливается в водяном газе состава $x_{\text{H}_2} = 0,0186$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,28 \cdot 10^{-4}$, $x_{\text{CO}} = 0,9809$, $x_{\text{CO}_2} = 4,86 \cdot 10^{-4}$, для которого окислительный потенциал равен упругости диссоциации оксида: $\lg(p_{\text{O}_2})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -17,082$. При увеличении концентрации водорода от 0,0186 до 0,9900 окислительный потенциал водяного газа в контакте с углеродом уменьшается на четыре порядка: до $(\lg p_{\text{O}_2})_{\text{газ}} = -21,09$. Это должно приводить к существенному росту скорости восстановления. В такой газовой атмосфере возможно восстановление хрома при температуре 1230 К. Получить восстановительный водяной газ технологически просто и с меньшими затратами можно, например, при нагревании паров воды в контакте с углеродом. Показано, что при температуре 1500 К получается водяной газ со следами соединений H_2O и CO_2 с параметрами $x_{\text{H}_2} = 0,4999$, $x_{\text{CO}} = 0,4996$, $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) = -3,12$, $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) = -3,59$. Окислительный потенциал такого газа меньше, чем у оксида хрома, и эта разница существенно увеличивается с повышением температуры.

Ключевые слова: оксид хрома, восстановление, водяной газ, газификация углерода, окислительный потенциал.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-935-945

ВВЕДЕНИЕ

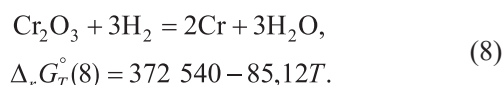
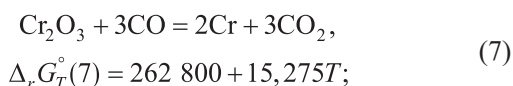
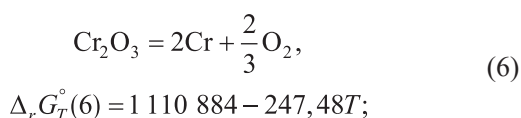
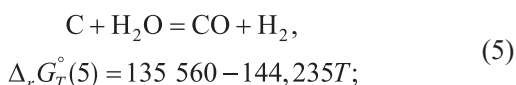
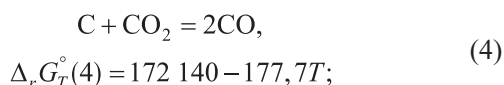
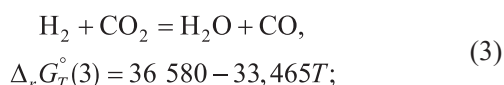
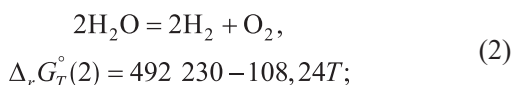
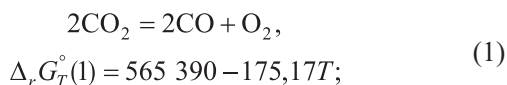
Хром технически важный металл. При переработке хромовых руд получают феррохром, используемые в производстве качественных сталей [1 – 4]. Оксид хрома применяют для получения керамики, металло-керамики, абразивного зерна (хромистый и хромтитанистый электрокорунд) и полировальных паст. Хром необходим для производства жаростойких нихромовых сплавов и карбидов хрома для защитных и декоративных покрытий. Производство металлического хрома в России составляет 15 – 17 тыс. т/год [5].

Существует несколько промышленных энергозатратных способов получения хрома: восстановление алюминием, кремнием и углеродом, электролиз растворов солей, разложение иодида хрома, восстановление оксида Cr_2O_3 водородом. Алюмотермическое получение 99 %-ого хрома возможно при наличии дешевого алюминия и разработки надежного способа регулирования теплового режима экзотермического

(взрывоопасного) процесса. Восстановление кремнием, хотя и является экзотермическим процессом, требует проведения процесса в дуговой печи из-за получения тугоплавкого диоксида кремния. Электролитические технологии в сочетании с современными уникальными методами очистки «сырого» продукта используются для получения в промышленном масштабе металла чистотой до 99,995 %. Восстановление оксида хрома углеродом в электродуговой печи применяется для получения высокоуглеродистого хрома, используемого для производства специальных сплавов. Хром можно получать восстановлением оксида Cr_2O_3 и хлорида CrCl_3 водородом при температуре $T = 1500$ °С, щелочными металлами и магнием.

Большинство промышленных технологий по переработке горно-металлургического сырья для получения металлов и их сплавов базируется на газо-восстановительных процессах [6 – 8]. Основой используемых для восстановления металлов технологических газовых

смесей является водяной газ – четырехкомпонентная смесь $H_2-H_2O-CO-CO_2$. В настоящей работе представлены результаты анализа восстановления хрома из его оксида в атмосфере водяного газа в присутствии углерода. Термодинамический анализ выполнен с использованием справочной информации [9–14] для восьми реакций (здесь и далее $\Delta_r G_T^\circ$ – стандартные изменения энергии Гиббса, Дж):



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$

При высоких температурах оксид углерода CO_2 и пары воды диссоциируют по реакциям (1) и (2). Следовательно, любая газовая смесь, содержащая оксиды CO_2 и H_2O , может характеризоваться окислительным потенциалом:

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм.}]_1 = 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) + \lg K_p(1) =$$

$$= 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29\,529}{T} + 9,149; \quad (9)$$

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм.}]_2 = 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) + \lg K_p(2) =$$

$$= 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25\,708}{T} + 5,653, \quad (10)$$

где p_{O_2} – равновесное давление кислорода в газовой смеси; K_p – константы равновесия реакций (1) и (2); x_{CO_2} , x_{CO} , x_{H_2O} , x_{H_2} – молярные доли компонентов газовой смеси.

Возможные параметры водяного газа и параметры восстановления оксидов металлов в сложных газовых системах можно представить множеством громоздких таблиц [6]. В работах [15, 16] эти параметры в отсутствии или присутствии углерода предложено представлять номограммами, характеризующими ключевые величины: $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$, $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$, p_{O_2} и T . Номограмма (рис. 1, а) (без штриховых линий изобар кислорода левее линии mn) характеризует системы $CO-CO_2$ с условием нормировки $x_{CO_2} + x_{CO} = 1$. Номограмма (рис. 1, б) (без линии mn) характеризует системы H_2-H_2O с условием нормировки $x_{H_2O} + x_{H_2} = 1$. Совокупность двух номограмм со всеми линиями определяет возможные системы $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ с условием нормировки $x_{H_2O} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{CO} = 1$. Показанные штриховыми линиями изобары кислорода на рис. 1, а характеризуют параметры, реализующиеся в газовой фазе $H_2-H_2O-CO-CO_2$ в присутствии углерода. Количественная связь между номограммами определяется равновесием реакции (3) водяного газа:

$$K_3 = \frac{\frac{x_{CO}}{x_{H_2O}}}{\frac{x_{CO_2}}{x_{H_2}}} = K_3 \frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}},$$

$$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) = \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \lg K_3. \quad (11)$$

Линии mn характеризуют параметры двух реакций газификации (4) и (5). Области на номограммах правее и выше этих линий определяют возможные состояния систем смеси $H_2-H_2O-CO-CO_2$ в отсутствие углерода в качестве самостоятельной фазы. Области на номограммах левее и ниже линий mn определяют возможные состояния равновесного с углеродом водяного газа только в присутствии углерода. Для примера результаты расчетов параметров таких систем при двух температурах представлены в табл. 1, 2. На номограммах линиями 1–8 показаны равновесные параметры восстановления некоторых оксидов. Результаты полного анализа восстановления оксидов железа (линии 1–3) приведены в работе [16].

СИСТЕМА $Cr_2O_3-Cr-CO-CO_2-C$

Расчетом совместного равновесия реакций (4) и (7) определяются параметры четырехфазной невариантной системы $Cr_2O_3-Cr-C-CO-CO_2$:

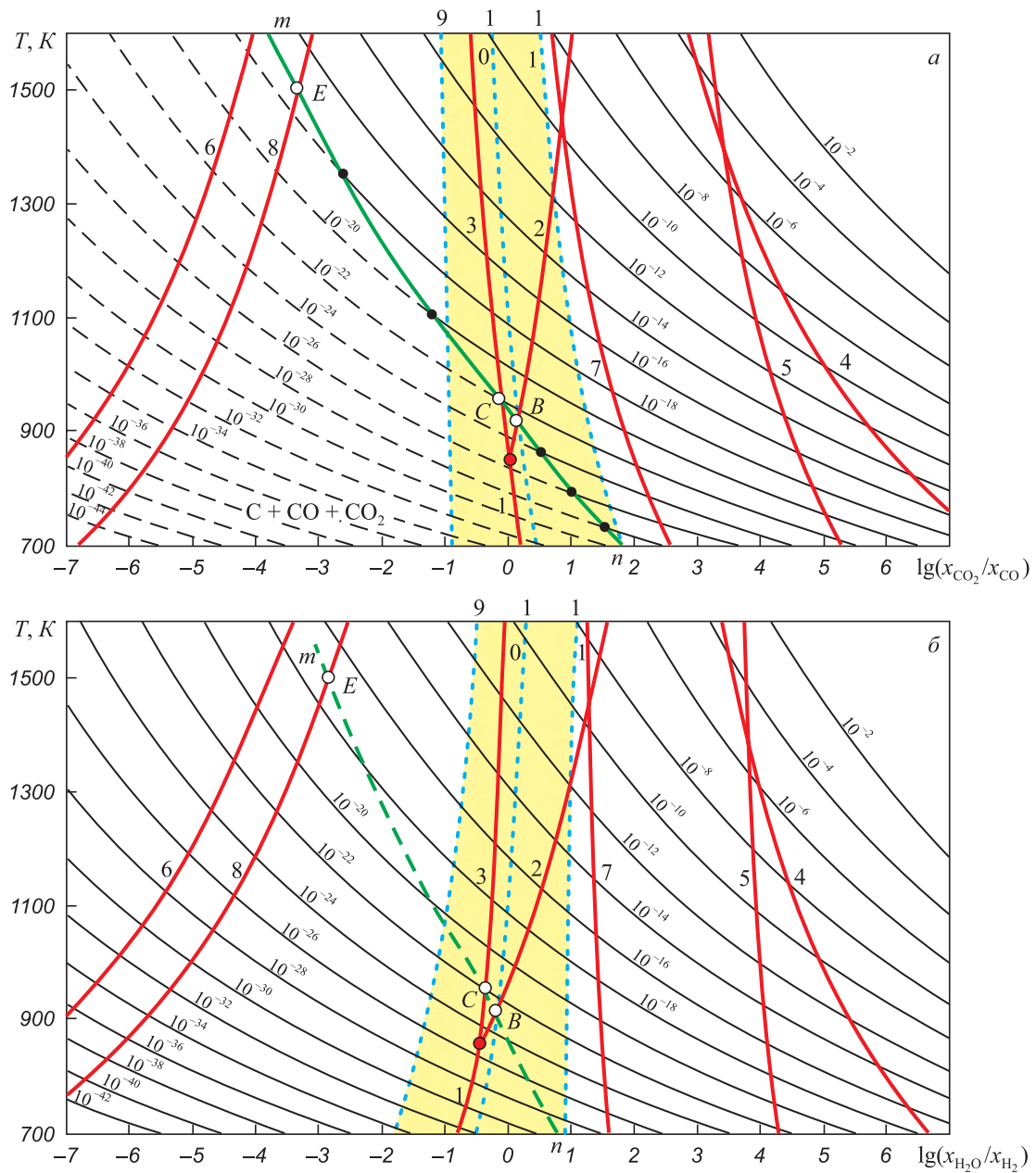


Рис. 1. Номограммы $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (а) и $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (б) для водяного газа при 1 атм [16]:

1 – 8 – восстановление Fe_3O_4 до Fe, Fe_3O_4 до FeO, FeO до Fe, Cu_2O до Cu, Mn_3O_4 до MnO, MnO до Mn, CoO до Co, Cr_2O_3 до Cr

Fig. 1. Nomograms $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (a) and $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (b) for water gas at 1 atm [16]:

1 – 8 – reduction of Fe_3O_4 to Fe, Fe_3O_4 to FeO, FeO to Fe, Cu_2O to Cu, Mn_3O_4 to MnO, MnO to Mn, CoO to Co, Cr_2O_3 to Cr

$$K_p(7) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(7)}{RT}} = \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)^3;$$

$$K_p(4) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(4)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}_2}^2 P}{x_{\text{CO}_2}}; \quad x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1. \quad (12)$$

Минимальная температура T^* восстановления хрома вычисляется из равенства концентрации x_{CO} , соот-

ветствующей совместному равновесию реакций (4) и (7) (рис. 2):

$$x_{\text{CO}}(7) = \frac{1}{1 + \sqrt[3]{K_p(7)}};$$

$$x_{\text{CO}}(4) = \frac{0,5K_p(4)}{P} \left[\sqrt{1 + \frac{4P}{K_p(4)}} - 1 \right]. \quad (13)$$

Т а б л и ц а 1

Параметры равновесия систем $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ при температуре 1000 К и давлении 1 атм

Table 1. Equilibrium parameters of $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ systems, 1000 K, 1 atm

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg(p_{O_2})$
0	0	0	1	—	—	$-\infty$
0,001	$5,12 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,9953	$-2,4260$	$-3,290$	$-26,96$
0,050	$1,28 \cdot 10^{-3}$	0,0164	0,9320	$-1,7540$	$-1,5907$	$-23,56$
0,100	$5,12 \cdot 10^{-3}$	0,0305	0,8640	$-1,4529$	$-1,2905$	$-22,96$
0,200	0,0205	0,0513	0,7280	$-1,1520$	$-0,9892$	$-22,36$
0,300	0,0461	0,0625	0,5910	$-0,9757$	$-0,8134$	$-22,01$
0,400	0,0819	0,0639	0,4540	$-0,8516$	$-0,6888$	$-21,76$
0,500	0,1281	0,0557	0,3160	$-0,7538$	$-0,5914$	$-21,56$
0,600	0,1840	0,0376	0,1780	$-0,6752$	$-0,5133$	$-21,41$
0,700	0,2510	0,0097	0,0393	$-0,6076$	$-0,4454$	$-21,27$
0,728	0,2720	0	0	—	$-0,4325$	$-21,24$

П р и м е ч а н и е. Курсивом выделены параметры, представленные на рис. 1 и 3

Т а б л и ц а 2

Параметры равновесия системы $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ при температуре 1500 К и давлении 1 атм

Table 2. Equilibrium parameters of $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ system, 1500 K, 1 atm

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg(p_{O_2})$
0	0	0	1	—	—	$-\infty$
0,05	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,95	$-4,1144$	$-4,5865$	$-19,71$
0,10	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90	$-3,8081$	$-4,2915$	$-19,12$
0,20	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,80	$-3,5051$	$-4,0015$	$-18,54$
0,30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,70	$-3,3399$	$-3,8165$	$-18,17$
0,40	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,60	$-3,2099$	$-3,6865$	$-17,91$
0,50	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,50	$-3,1192$	$-3,5864$	$-17,71$
0,60	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,40	$-3,0339$	$-3,5015$	$-17,54$
0,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,30	$-2,9720$	$-3,4465$	$-17,43$
0,80	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,20	$-2,9031$	$-3,3865$	$-17,31$
0,90	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,10	$-2,8539$	$-3,3415$	$-17,22$
0,9995	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0	0	—	—	$-17,14$

П р и м е ч а н и е. Курсивом выделены параметры, представленные на рис. 1 и 3.

Равенство $x_{CO}(4) = x_{CO}(7)$ реализуется при $T^* = 1505$ К в атмосфере практически чистого оксида СО: концентрации оксида углерода CO_2 составляет $4,93 \cdot 10^{-4}$. При этих параметрах начинается восстановление хрома (точка А на рис. 2).

Другой способ определения термодинамической возможности восстановления хрома в смеси $CO-CO_2$

в контакте с углеродом состоит в сравнении кислородного потенциала этой смеси (9) с кислородным потенциалом, определяемым диссоциацией оксида (6):

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм.}]_{Cr_2O_3} = \frac{-\frac{2}{3} \Delta_r G_T^{\circ}(6)}{2,303RT}. \quad (14)$$

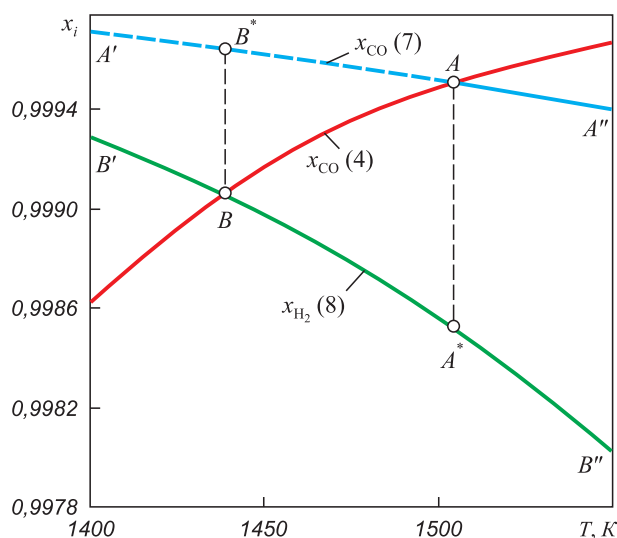


Рис. 2. Равновесные параметры реакций (4), (7) и (8): точка A – система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--C--CO--CO}_2$ при температуре примерно 1505 К, $x_{\text{CO}}(4) = x_{\text{CO}}(7) \approx 0,999507$, $x_{\text{CO}_2} \approx 0$; точка A^* – система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H--H}_2\text{O}$, $x_{\text{H}_2}(8)$

Fig. 2. Equilibrium parameters of reactions (4), (7) and (8): point A – $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--C--CO--CO}_2$ system at temperature near 1505 K, $x_{\text{CO}}(4) = x_{\text{CO}}(7) \approx 0,999507$, $x_{\text{CO}_2} \approx 0$; point A^* – $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H--H}_2\text{O}$ system, $x_{\text{H}_2}(8)$

Температура начала восстановления T^* вычисляется из равенства величин p_{O_2} , определяемых уравнениями (9) и (14). Этому равенству соответствуют параметры, определяемые той же точкой A на рис. 2 и точкой E пересечения линий 8 и mn на номограмме рис. 1, а: $T^* = 1505 \text{ К}$, $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) \approx \lg\left(\frac{0,000493}{0,999507}\right) \approx -3,307$, $\lg p_{\text{O}_2} \approx -17,082$.

СИСТЕМА $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O}$

Представляет интерес восстановление хрома другим сильным восстановителем – водородом. Параметры систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O}$ определяются равновесием реакции (8). На рис. 2 представлено сопоставление параметров восстановления оксидом СО (линия $x_{\text{CO}}(7)$) и водородом (линия $x_{\text{H}_2}(8)$). Восстановление оксидом СО характеризуется особенностью: проводить процесс в атмосфере абсолютно чистого оксида СО невозможно, так как из-за термодинамической неустойчивости соединения СО и протекании реакции разложения его с образованием сажистого углерода стабилизируется состояние, характеризуемое точкой A (рис. 2). Восстановление хрома в атмосфере чистого водорода возможно при любой температуре, при этом чем выше температура, тем меньшей чистоты может быть водород (линия $x_{\text{H}_2}(8)$). Это подтверждается номограммой на рис. 1, б (без линии mn): любая точка в области левее и выше линии 8 определяет состав и температуру газовой смеси $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$, восстановительной для оксида хро-

ма. Эффективность водорода подтверждает технология получения карбида хрома Cr_3C_2 , основанная на нагревании смеси оксида с сажей в атмосфере водорода при температурах выше 1250 °С [17–22].

СИСТЕМА $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$

Природа и параметры состояния систем, получающихся при нагревании в атмосфере водорода смеси оксида с углеродом, кардинально изменяются. При анализе процесса нагревания системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{--C}$ следует принимать во внимание некоторые особенности в трансформации исходной системы. Образующиеся пары воды в результате реакции восстановления водородом активируют реакцию газификации (5). При газификации регенерируется не только водород, но образуется и оксид СО, в результате чего активируется реакция восстановления (7) с образованием оксида CO_2 , а это активирует реакцию газификации (4) и реакцию водяного газа (3). Таким образом, реализуется система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$, параметры равновесных состояний которой должны удовлетворять равновесию всех восьми возможных в системе реакций (1)–(8). Это, во-первых, определяет вариативность методик расчетов параметров равновесных состояний, так как можно рассчитывать совместное равновесие любых трех независимых реакций из этих восьми. Во-вторых, точка пересечения кривых B на рис. 2 «приобретает» физический смысл. Наконец, окислительный потенциал водяного газа, характеризуемый парциальным давлением кислорода p_{O_2} , можно рассчитывать по любому из уравнений (9) или (10). Результаты расчетов представляются совокупностью двух номограмм (рис. 1, а, б) или их фрагментов (рис. 3, а, б) с условием нормировки $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1$. На номограммах область ниже и левее линии mn определяет множество возможных составов водяного газа в контакте с углеродом (табл. 1, 2). Фрагмент этой области левее и выше линии 8 определяет возможные параметры газовой фазы, восстановительной для оксида хрома. В отличие от системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--C--CO--CO}_2$ в сложной системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$ термодинамически возможно восстановление хрома при температурах ниже 1505 К. В табл. 3 и линиями 1 на рис. 3, а, б представлены сочетания минимальных концентраций водорода и максимальных концентраций оксида СО в водяном газе, при которых начинается восстановление оксида хрома.

Для примера рассчитаем параметры восстановления при температуре 1440 К. Эта температура соответствует, казалось бы не имеющей физического смысла точке B пересечения кривых на рис. 2. При температуре 1440 К в соответствии с уравнением (14) упругость диссоциации оксида $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{ атм.})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -18,2438$. Рассчитанный состав водяного газа, соответствующий этому кислородному потенциалу: $x_{\text{H}_2} \approx 0,6055$; $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,000576$;

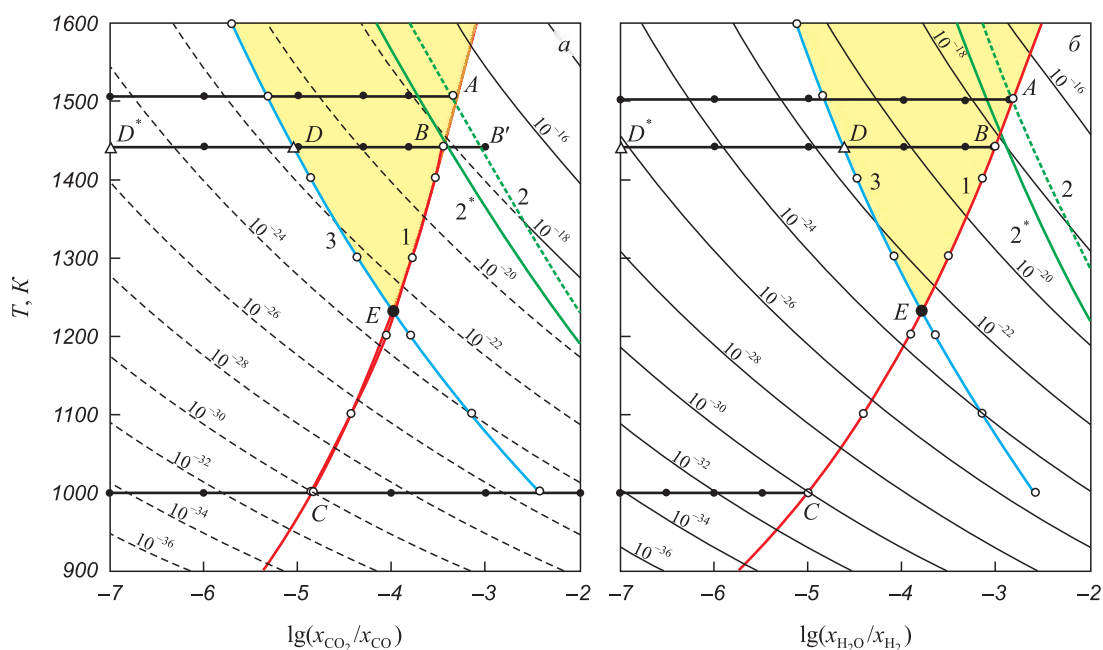


Рис. 3. Параметры восстановления хрома из его оксида

Fig. 3. Parameters of chromium reduction from its oxide

Таблица 3

Параметры начала восстановления хрома в системе C–H₂–H₂O–CO–CO₂

Table 3. Parameters of start of chromium reduction in C–H₂–H₂O–CO–CO₂ system

Параметр	Значение параметра при T, К						
	1000	1100	1200	1300	1400	~1440**	~1505*
$-\lg(p_{O_2})_{Cr_2O_3}$	30,06	26,55	23,62	21,14	19,01	18,24	17,0820
$-\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	4,84	4,427	4,061	3,787	3,54	3,44	3,3052
$-\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	5,00	4,42	3,92	3,51	3,15	3,0215	2,8278
x_{H_2}	1	0,9995	0,9948	0,9620	0,7875	0,6055	0,0186
x_{H_2O}	0	0	0	$3 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$0,28 \cdot 10^{-4}$
x_{CO}	0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0378	0,2119	0,3938	0,9809
x_{CO_2}	0	0	0	0	0	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$

Пр и м е ч а н и е. Курсивом выделены параметры восстановления оксида хрома; * – восстановление в системе C–CO–CO₂; ** – восстановление в системе C–H₂–H₂O–CO–CO₂.

$$x_{CO} \approx 0,3938; x_{CO_2} = 0,000142; \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) \approx -3,4428;$$

$$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) \approx -3,022.$$

Эти параметры определяются координатами точки B на номограммах (рис. 3, а, б). При этих параметрах возможно восстановление оксида при нагревании системы Cr₂O₃–H₂–C до температуры 1440 К. Для увеличения скорости восстановления следует уве-

личить восстановительный потенциал газовой фазы, то есть уменьшить величины $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$ и $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$.

Изменение при этом состава газовой фазы представлено в табл. 4 и точками на изотермах 1440 К номограмм. Разница между координатами этих точек и точки B может считаться «движущей силой» восстановления. Окислительный потенциал газовой фазы H₂ + 0,01 % (об.) СО (табл. 4, точка D*) ниже на восемь порядков упругости диссоциации оксида (табл. 4, точка B).

Т а б л и ц а 4

Параметры восстановления в системах $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ при температуре 1440 К

Table 4. Parameters of chromium reduction in $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ systems, 1440 K

Параметр	Значение параметра					
$-\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	3,4428	3,8165	4,3	5	6	7
$-\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	3,0215	3,3954	3,8789	4,5789	5,5789	6,5789
x_{H_2}	0,6055	0,8332	0,9452	0,9891	0,9989	0,9999
$x_{H_2O} \cdot 10^4$	5,7600	3,0000	1,0000	0	0	0
x_{CO}	0,3938	0,1665	0,0547	0,0109	0,0011	0,0001
$x_{CO_2} \cdot 10^4$	1,4200	0,0250	0,0027	0	0	0
$-\lg(p_{O_2})_{газ}$	18,2438	19,0000	20,0000	21,4000	23,4000	25,3000

Т а б л и ц а 5

Параметры систем $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ при $x_{H_2} = 0,99$

Table 5. Parameters of $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ systems with concentration $x_{H_2} = 0,99$

Параметр	Значение параметра при температуре T, К						
	1505	1440	1400	1300	1200	1100	1000
x_{H_2}	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$x_{H_2O} \cdot 10^5$	1,465	2,382	3,306	8,098	22,68	73,12	258
x_{CO}	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00983	0,00923	0,0074
x_{CO_2}	0	0	0	0	0	0	0
$-\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	5,308	5,038	4,860	4,365	3,797	3,143	2,421
$-\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	4,830	4,620	4,476	4,087	3,641	3,132	2,584
$-\lg(p_{O_2})_{газ}$	21,09	21,44	21,66	22,30	23,05	23,98	25,22

В табл. 5 приведены результаты расчетов величин $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$ и $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$, соответствующих газовым смесям с концентрацией водорода 0,99 (линия 3, рис. 3, а, б). Окрашенная область определяет температуры и параметры водяного газа с концентрацией водорода (x_{H_2}) меньше 0,99. При таких параметрах в присутствии углерода возможно восстановление хрома из его оксида. Точка E пересечения линий I и 3 определяет минимальную температуру (примерно 1230 К), при которой возможно восстановление хрома в системе $Cr_2O_3-Cr-C-H_2-CO$ (примерно 0,01 % (об.)) – следы CO_2 и H_2O .

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НУЖНОГО СОСТАВА

Выбор способа приготовления газовой смеси для восстановления хрома из его оксида должен базировать-

ся на результатах термодинамического анализа системы H_2-O_2-C при повышенных температурах. Результаты анализа вместо многочисленных громоздких таблиц можно представить выше приведенными номограммами или пространственной диаграммой, построенной на концентрационном треугольнике H_2-O_2-C [23, 24]. Характерные параметры такой пространственной диаграммы проецируются в виде линий на концентрационный треугольник.

Точки области I (рис. 4) определяют возможные концентрации компонентов смеси $H_2O-CO_2-O_2$: штриховые линии 1 – 3 определяют газовые смеси с концентрацией кислорода 75, 50 и 25 % (мол.). Область II определяет возможные параметры состояния водяного газа. Линию nk, определяющую концентрацию смеси H_2O-CO_2 , следует при повышенных температурах считать условной линией, разделяющей области I и II.

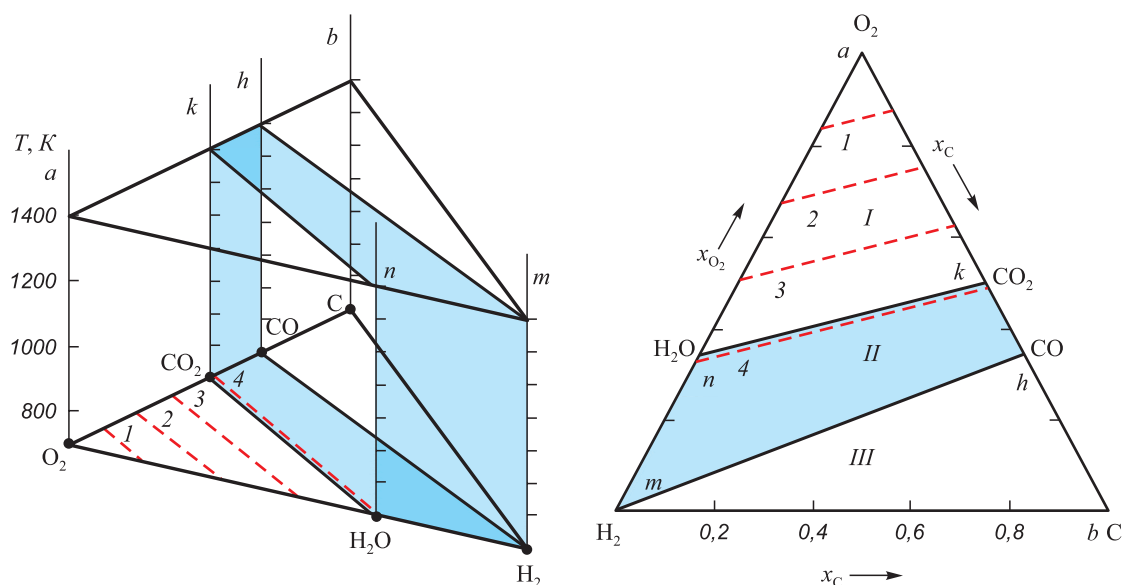


Рис. 4. Пространственная диаграмма системы $C-O_2-H_2$ и проекция на концентрационный треугольник

Fig. 4. Spatial diagram of the C–O₂–H₂ system and projection onto the concentration triangle

На самом деле в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ из-за диссоциации H_2O и CO_2 присутствуют незначительные количества O_2 , H_2 , CO . Штриховая линия 4, положение которой зависит от температуры, определяет состав водяного газа со следами H_2 , CO и O_2 . Нижняя граница области II тоже не совпадает с линией mh и ее положение зависит от температуры (рис. 5) (изотермы 700 – 1500 К определяют нижние границы области II; линии 1 – 7 определяют состав водяного газа, равновесного с угле-

родом; линия nd – параметры водяного газа, получающегося при нагревании паров воды в контакте с избытком углерода (табл. 6); для оксида хрома при 1500 K $\lg(p_{O_2}, \text{ атм.}) = -17,17$). Результаты расчета положения граничных линий при температурах 1000 и 1500 K приведены в табл. 1, 2. Состав водяного газа, равновесного с углеродом, зависит от температуры и изменяется вдоль граничной линии от чистого водорода до смеси CO_2 – CO .

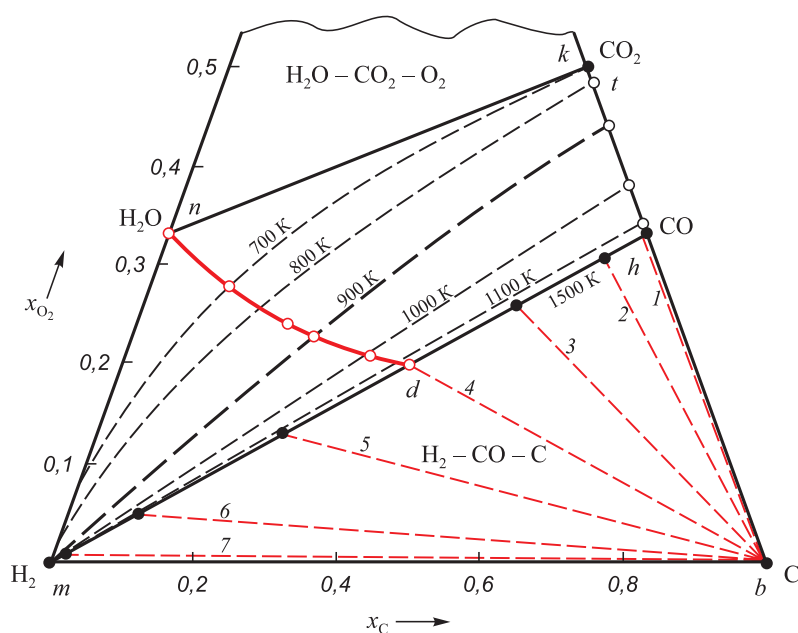


Рис. 5. Изотермы параметров водяного газа, равновесного с углеродом

при $T = 1500$ К с кислородным потенциалом $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) -17,14$ (1), $-17,22$ (2), $-17,43$ (3), $-17,71$ (4), $-18,17$ (5), $-19,12$ (6) и $-\infty$ (7) (табл. 2)

Fig. 5. Isotherms of parameters of water gas in equilibrium with carbon

at $T = 1500$ K with oxygen potential of $\lg(p_{O_2}, \text{atm}) - 17,14$ (1), $-17,22$ (2), $-17,43$ (3), $-17,71$ (4), $-18,17$ (5), $-19,12$ (6) and $-\infty$ (7) (Table 2)

Получить восстановительный для оксида хрома газ можно различными способами. Наибольший практический интерес представляет получение водяного газа нагреванием паров воды в контакте с углеродом [16, 25], так как оно позволяет в промышленных технологиях создать газовую атмосферу технически просто и с наименьшими затратами. Результаты расчетов параметров перехода при нагревании исходной системы $\text{H}_2\text{O}(b_o, \text{моль})-\text{C}$ (избыток) в состояние равновесия системы $\text{H}_2(a)-\text{H}_2\text{O}(b)-\text{CO}(c)-\text{CO}_2(d, \text{моль})-\text{C}$ представлены в табл. 6, линией nd на рис. 5 и линией 2^* на рис. 3, $a, б$. Линии $1-7$ в области III (рис. 5) являются конодами, которые соединяют точки, определяющие природу равновесных фаз при температуре 1500 К: углерод и газовые смеси H_2-CO разного состава с ничтожно малыми концентрациями соединений H_2O и CO_2 . При нагревании паров воды в контакте с углеродом до 1500 К образуется практически чистая эквимоллярная смесь H_2-CO с окислительным потенциалом $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм.})_{\text{газ}} = -17,71$ (рис. 5, линия 4), меньшим, чем у оксида хрома $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм.})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -17,17$. Добавлением в эту смесь водорода можно существенно увеличить ее восстановительную способность (рис. 5, линии 5–7).

Другой способ получения восстановительной газовой смеси связан с конверсией природного газа. Существует три метода окислительной конверсии метана, концентрация которого в природном газе составляет около 95 %:

- паровая конверсия $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$;
- окисление кислородом $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$;
- уголекислотная конверсия $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$.

Выводы

Расчетами показано, что в атмосфере практически чистого водорода возможно восстановление хрома из его оксида в смеси с углеродом уже при температуре 1230 К. Для обеспечения приемлемой скорости процесса следует увеличить «движущую силу» процесса, которая при прочих равных условиях определяется разницей кислородного потенциала $\pi_o = RT \ln p_{\text{O}_2}$ газовой фазы и оксида хрома. Для повышения этой разницы необходимо увеличивать температуру и концентрацию водорода в газовой смеси. В газовой смеси (60 % H_2 – 40 % CO) оксид хрома в смеси с углеродом начинает восстанавливаться при температуре 1505 К, так как при этих условиях окислительный потенциал и для газовой смеси, и для оксида хрома равен $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм.}) = -17,082$. При этой температуре для смеси ($\text{H}_2 + 0,01$ % CO) $\lg(p_{\text{O}_2}) = -25,3$, то есть на восемь порядков ниже. В водяном газе с концентрациями H_2 и CO , близкими к 50 %, хром восстанавливается из оксида при температуре 1450 К. Такая смесь получается нагреванием паров воды в контакте с углеродом, это значительно удешевляет технологию по сравнению с использованием чистого водорода. Показано, что восстановительная смесь H_2-CO получается нагревани-

Таблица 6

Параметры равновесия систем $\text{H}_2(a) - \text{H}_2\text{O}(b) - \text{CO}(c) - \text{CO}_2(d) - \text{C}$, получающихся при нагревании системы H_2O (1 моль) – C (избыток), 1 атм

Table 6. Equilibrium parameters of $\text{H}_2(a) - \text{H}_2\text{O}(b) - \text{CO}(c) - \text{CO}_2(d) - \text{C}$ systems, obtained by heating of H_2O (1 mol) – C (excess) system, 1 atm

Параметр	Значение параметра при температуре T , К					
	700	900	1000	1100	1300	1500
a , моль	0,3059	0,7265	0,8860	0,9640	0,9960	0,9993
b , моль	0,6941	0,2735	0,1140	0,0360	0,0040	0,0007
c , моль	0,0069	0,2608	0,6447	0,8986	0,9918	0,9988
d , моль	0,1495	0,2328	0,1207	0,0327	0,0021	0,00023
Σ , моль	1,1564	1,4937	1,7653	1,9313	1,9939	1,9991
x_{H_2}	0,2645	0,4864	0,5019	0,4991	0,4994	0,4999
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	0,6003	0,1831	0,0646	0,0186	0,0021	0,0004
x_{CO}	0,0059	0,1746	0,3652	0,4653	0,4974	0,4996
x_{CO_2}	0,1293	0,1559	0,0683	0,0170	0,0011	0,0001
$\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right)$	0,356	–0,424	–0,890	–1,429	–2,376	–3,1
$\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)$	1,341	–0,049	–0,728	–1,437	–2,655	~ –3,7
$\lg(p_{\text{O}_2})_{\text{газ}}$	–30,36	–23,76	–21,84	–20,57	–18,89	–17,71

ем паров воды в контакте с углеродом до температуры выше 1200 К. Получить такую смесь можно конверсией природного газа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Waldenström M., Uhrenius B. A thermodynamic analysis of the Fe – Cr – C // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1977. Vol. 6. No. 5. P. 202 – 210.
2. Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary system IV // *CALPHAD*. 1988. Vol. 12. No. 3. P. 225 – 246.
3. Herzman S., Sandman B. A thermodynamic analysis of the Fe – Cr // *CALPHAD*. 1982. Vol. 6. No. 1. P. 67 – 80.
4. Andersson J-O. A thermodynamic evaluation of the Fe – Cr – C system // *Metallurgical Transactions A*. 1988. Vol. 19A. No. 1-6. P. 627 – 636.
5. Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы. IV-я международная научно-практическая конференция. – Екатеринбург: АЛЬФА ПРИНТ, 2018. – 460 с.
6. Бондаренко Б.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 388 с.
7. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: изд. ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
8. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: ИД МИСиС, 2009. – 520 с.
9. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
10. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 342 с.
11. Holzheid A., O'Neill H. The Cr – Cr₂O₃ oxygen buffer and the free energy of formation of Cr₂O₃ from high – temperature electrochemical measurement // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59. No. 3. P. 475 – 479.
12. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium phase relation and thermodynamics of the Cr – O system in the temperature range of 1500 to 1825 °C // *Metallurgical Transactions B*. 1991. Vol. 22. No. 2. P. 225 – 232.
13. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. – New York; Oxford: Pergamon Press, 1967. – 392 p.
14. *Steelmaking Data Sourcebook*. The Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. – 326 p.
15. Muan A., Osborn E.F. *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*. – New York: Pergamon Press Limited, 1965. – 236 p.
16. Термодинамика восстановления железа из оксидов / Г.П. Вяткин, Ю.С. Кузнецов, Г.Г. Михайлов, О.И. Качурина. – Челябинск: ИЦ ЮУрГУ, 2017. – 346 с.
17. Приписнов О.Н. Синтез композиционных материалов на основе карбидов хрома с применением предварительной механоактивации: автореф. дисс... канд. техн. наук. – М.: НИТУ «МИСиС», 2015. – 28 с.
18. Ноздрин И.В. Разработка научных основ и технологии плазменно-металлургического производства нанопорошков боридов и карбидов хрома: автореф. дисс... докт. техн. наук. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2015. – 42 с.
19. Berkane R., Gachon J.C., Charles J., Hertz J. A thermodynamic study of the chromium – carbon system // *CALPHAD*. 1987. Vol. 11. No. 2. P. 152 – 159.
20. Maluchi H., Sano N., Matsushita Y. The standard free energy of formation of Cr₃C₂ by the electromotive force method // *Metallurgical Transactions*. 1971. Vol. 2. No. 6. P. 1503 – 1506.
21. Shatynski S.R. *Thermochemistry of transition metal carbides // Oxidation of Metals*. 1979. Vol. 3. No. 2. P. 105 – 118.
22. Celiters R.G., Belton G.R. High temperature thermodynamic properties of the chromium carbides Cr₇C₃ and Cr₃C₂ determined using a galvanic cell technique // *Metallurgical Transactions B*. 1985. Vol. 15. No. 4. P. 517 – 521.
23. Строкина И.В., Якушевич Н.Ф. Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы C – O₂ – H₂ // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2011. № 6. С. 3 – 5.
24. Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Окислительно-восстановительные свойства газовых фаз (по поводу публикации И.В. Строкиной и Н.Ф. Якушевича. *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2011. № 6) // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 1. С. 69 – 79.
25. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предположкам реакций газификации углерода H₂O и CO₂ // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2013. № 7. С. 64 – 67.

Поступила в редакцию 9 декабря 2019 г.
После доработки 27 января 2020 г.
Принята к публикации 27 февраля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 935-945.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CHROMIUM REDUCTION FROM OXIDE Cr₂O₃

Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. Thermodynamic analysis of chromium reduction from its oxide in gas phase H₂–H₂O–CO–CO₂ in contact with carbon was performed. Oxidation potential (p_{O_2}) was determined by two nomograms in the coordinates $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - T$ and $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - T$, taking into account condition normalizations $x_{H_2O} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{CO} = 1$. In calculations, possible parameters of reduction of chromium from Cr₂O₃ oxide were determined by ratio of dissociation elasticity of the oxide and oxidation potential of the gas phase. In the CO–CO₂–C system, chromium is reduced at temperature of 1505 K if $x_{CO} > 0.9995$. At this temperature, Cr₂O₃ compound is reduced in water gas of the following composition $x_{H_2} = 0.0186$, $x_{H_2O} = 0.28 \cdot 10^{-4}$, $x_{CO} = 0.9809$, $x_{CO_2} =$

$= 4.86 \cdot 10^{-4}$, for which the oxidation potential is equal to dissociation elasticity of oxide $\lg(p_{O_2})_{Cr_2O_3} = -17.082$. With an increase in hydrogen concentration from 0.0186 to 0.99, oxidation potential of water gas in contact with carbon decreases by four orders of magnitude to $\lg(p_{O_2})_{gas} = -21.09$. This should lead to a significant increase in reduction rate. In such a gaseous atmosphere, it is possible to reduce chromium at temperature of 1230 K. It is technologically simple to obtain reducing water gas and at the lowest cost, for example, by heating water vapor in contact with carbon. It is shown that at temperature of 1500 K water gas is obtained with traces of H₂O and CO₂ compounds with parameters $x_{H_2} = 0.4999$, $x_{CO} = 0.4996$, $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) = -3.12$, $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) = -3.59$. Oxidizing potential of such a gas is less than that of chromium oxide, and this difference significantly increases with increasing temperature.

Keywords: chromium oxide, reduction, water gas, carbon gasification, oxidation potential.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-935-945

REFERENCES

1. Waldenstrom M., Uhrenius B. A thermodynamic analysis of the Fe–Cr–C. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1977, vol. 6, no. 5, pp. 202–210.
2. Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary system IV. *CALPHAD*. 1988, vol. 12, no. 3, pp. 225–246.
3. Herzman S., Sandman B. A thermodynamic analysis of the Fe–Cr. *CALPHAD*. 1982, vol. 6, no. 1, pp. 67–80.
4. Andersson J.-O. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–C system. *Metallurgical Transactions A*. 1988, vol. 19A, no. 1-6, pp. 627–636.
5. *Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR: Ferrosplavy. IV-ya mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* [Prospects for Development of Metallurgy and Mechanical Engineering using Completed Fundamental Research and R&D: Ferroalloys. IV Int. Sci. and Pract. Conference]. Ekaterinburg: AI'fa print, 2018, 460 p. (In Russ.).
6. Bondarenko B.I. *Vosstanovlenie oksidov metallov v slozhnykh gazovykh sistemakh* [Reduction of Metal Oxides in Complex Gas Systems]. Kiev: Naukova dumka, 1980, 388 p. (In Russ.).
7. Chernobrovin V.P., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G. etc. *Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokroma iz ural'skikh rud* [Theoretical Foundations of Carbon Ferrochrome Production from the Ural Ores]. Chelyabinsk: YuUrGU, 2004, 346 p. (In Russ.).
8. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow: MISiS, 2009, 520 p. (In Russ.).
9. Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations based on Theory of Metallurgical Processes]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
10. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of Oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 342 p. (In Russ.).
11. Holzheid A., O'Neill H. The Cr–Cr₂O₃ oxygen buffer and the free energy of formation of Cr₂O₃ from high – temperature electrochemical measurement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995, vol. 59, no. 3, pp. 475–479.
12. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium phase relation and thermodynamics of the Cr–O system in the temperature range of 1500 to 1825 °C. *Metallurgical Transactions B*. 1991, vol. 22, no. 2, pp. 225–232.
13. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. New York; Oxford: Pergamon Press, 1967, 392 p.
14. *Steelmaking Data Sourcebook. The Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking*. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1988, 326 p.
15. Muan A., Osborn E.F. *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*. New York: Pergamon Press Limited, 1965, 236 p.
16. Vyatkin G.P., Kuznetsov Yu.S., Mikhailov G.G., Kachurina O.I. *Termodinamika vosstanovleniya zheleza iz oksidov* [Thermodynamics of Iron Reduction from Oxides]. Chelyabinsk: YuUrGU, 2017, 346 p. (In Russ.).
17. Pripisnov O.N. *Sintez kompozitsionnykh materialov na osnove karbidov khroma s primeneniem predvaritel'noi mekhanoaktivatsii: avtoref. dis... kand. tekhn. nauk* [Synthesis of composite materials based on chromium carbides using preliminary mechanical activation: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 2015, 28 p. (In Russ.).
18. Nozdryn I.V. *Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii plazmo-metallurgicheskogo proizvodstva nanoporoshkov borida i karbida khroma: avtoref. dis... dokt. tekhn. nauk* [Development of scientific foundations and technology for plasma metallurgical production of boride and chromium carbide nanopowders: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Novokuznetsk: SibGIU, 2015, 42 p. (In Russ.).
19. Berkane R., Gachon J.C., Charles J., Hertz J. A thermodynamic study of the chromium – carbon system. *CALPHAD*. 1987, vol. 11, no. 2, pp. 152–159.
20. Maluchi H., Sano N., Matsushita Y. The standard free energy of formation of Cr₃C₂ by the electromotive force method. *Metallurgical Transactions*. 1971, vol. 2, no. 6, pp. 1503–1506.
21. Shatynski S.R. Thermochemistry of transition metal carbides. *Oxidation of Metals*. 1979, vol. 3, no. 2, pp. 105–118.
22. Celters R.G., Belton G.R. High temperature thermodynamic properties of the chromium carbides Cr₃C₃ and Cr₃C₂ determined using a galvanic cell technique. *Metallurgical Transactions B*. 1985, vol. 15, no. 4, pp. 517–521.
23. Strokina I.V., Yakushevich N.F. Changes in redox properties of gaseous phase of C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, vol. 54, no. 6, pp. 3–5. (In Russ.).
24. Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Redox properties of gas phase (On the article of Strokina I.V., Yakushevich N.F. Changes in redox properties of gaseous phase of C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 6, pp. 3–5). *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 1, pp. 69–79. (In Russ.).
25. Grishin A.M., Simonov V.K., Shcheglova I.S. On the disparity of kinetic laws to thermodynamics preconditions of reactions of carbon gasification by H₂O and CO₂. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, vol. 56, no. 7, pp. 64–67. (In Russ.).

Information about the authors:

Yu.S. Kuznetsov, Cand. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials (kuznetcovys@susu.ru)

O.I. Kachurina, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair of Theoretical and Applied Chemistry (kachurinaoi@susu.ru)

Received December 9, 2019

Revised January 27, 2020

Accepted February 27, 2020