

DOI:

УДК 669.173 + 544–971

С.П. Пантейков, к.т.н., доцент, ser_pant_in@ukr.net

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ПРОЦЕСУ СТУПІНЧАСТОГО ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ГЕМАТИТУ ГАЗОМ СО І ГАЗИФІКАЦІЇ ТВЕРДОГО ВУГЛЕЦЮ ЗА ІСНУЮЧИМИ ФОРМУЛАМИ І ЗА СТАНДАРТНИМИ ЗНАЧЕННЯМИ ЕНТАЛЬПІЇ ТА ЕНТРОПІЇ РЕЧОВИН

У статті наведені результати термодинамічної оцінки можливості перебігу хімічних реакцій ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом–відновником СО, а також хімічної реакції Белла–Будуара. Цілями роботи є знаходження за допомогою виразів, що існують в літературних джерелах та виведені автором, графічних залежностей чисельних значень вільної енергії Гіббса від температури. Отримані чисельні значення граничних температур, нижче або вище за які реакції ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом СО та газифікації твердого вуглецю за реакцією Белла–Будуара термодинамічно проходити не можуть.

Ключові слова: відновлення, оксид заліза, монооксид вуглецю, хімічна реакція, газифікація вуглецю, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса, гранична температура, термодинаміка, реакція Белла–Будуара.

The article presents the results of a thermodynamic assessment of the possibility of chemical reactions of the stepped recovery of iron from hematite with a recovery gas CO, as well as the Bell-Boudoir chemical reaction. The objectives of the work are to find the graphical dependences of the numerical values of the Gibbs free energy on temperature using the expressions available in the literature and derived by the author. Numerical values of the boundary temperatures are obtained, below or above which the reactions of stepped recovery of iron from hematite with CO gas and gasification of solid carbon by the Bell-Boudoir reaction cannot thermodynamically proceed.

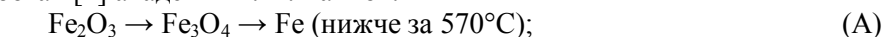
Keywords: reduction, iron oxide, carbon monoxide, chemical reaction, carbon gasification, enthalpy, entropy, Gibbs energy, boundary temperature thermodynamics, Bell-Boudoir reaction.

Постановка проблеми

Термодинаміка процесів термічного відновлення заліза з його оксидів різними відновниками становить значний інтерес для розуміння та теоретичного обґрунтування промислових технологій отримання в одному технологічному агрегаті із залізовмісної сировини вихідного «залізного» продукту — рідкого чавуну або його гранульованого аналога, а також, що більш переважно, безпосередньо сталі, виключаючи таким чином, що дуже важливо з точки зору збереження екології та досягнення високого рівня ресурсозбереження, стадію отримання чавуну.

Зазначені процеси відновлення заліза належать до складних гетерогенних фізико-хімічних процесів, в яких беруть участь різноманітні речовини (як прості, так і складні) у різних агрегатних станах: твердому, рідкому та газоподібному. Як відновлювачі заліза з його оксидів (із залізовмісної сировини — руди, агломерату, окатишів та іншої) зазвичай використовують речовини, що мають більш високий ступінь хімічної спорідненості до кисню [1], ніж залізо та його оксиди.

Відомо [2], що процес відновлення заліза з його оксидів проходить ступінчасто: шляхом послідовного переходу від вищих оксидів до нижчих і в самому кінці — до заліза, тобто за схемами, які вперше описав відомий металург та винахідник, професор Д. К. Чернов [3] та детально досліджував у своїх роботах [4] академік А. А. Байков:



Всі металургійні процеси відбуваються за високих температур, тому металурги, як правило, проявляють зацікавленість до високотемпературної схеми (Б) відновлення заліза.

В результаті взаємодії оксидів заліза з вуглецем (коксу в доменній печі або деревного вугілля в різних конструкціях сиродутних агрегатів) і відновлювальними газами CO і H₂ (якщо останній присутній), що утворюються, відбувається зазначене вище ступінчасте відновлення заліза, яке називається *прямим* у першому випадку і *непрямим* у другому [2].

В даний час, незважаючи на проведення багаточисельних досліджень щодо прямого отримання заліза з його оксидів, багато вчених визнають, що механізм відновлення заліза із залізних руд (залізорудної сировини) у шахтних печах так і досі не розкритий — єдиної думки з цього питання немає [5]. Загальноприйнято, що залізо відновлюється як за допомогою твердого вуглецю С коксу або вугілля, так і за допомогою відновлювальних газів — монооксиду вуглецю CO, що є супутнім газом при горінні твердого вуглецю коксу або вугілля, та водню H₂, якщо він присутній у відновлювальній суміші газів, однак, як саме, ніхто точного механізму відновлення заліза досі не встановив.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Встановлено, що при проведенні всіх відомих досліджень щодо відновлення заліза з його оксидів різними відновниками, а саме: твердим вуглецем, газами—відновниками CO та H₂, з наступними обробкою отриманих даних та формулюванням на її підставі теоретичних висновків не проводився попередній термодинамічний аналіз можливості перебігу зазначених хімічних реакцій відновлення заліза за схемою (Б), який, заздалегідь визначивши термодинамічні температури їх проходження, з позицій другого початку термодинаміки дозволив би з упевненістю констатувати взагалі про можливість існування тих чи інших реакцій за різних температур реального процесу, з'ясувавши, відповідно, що саме виступатиме відновником (або відновниками) заліза з його оксидів.

Формулювання мети дослідження

Цілями даної роботи є:

– знаходження за допомогою наявних у технічній літературі виразів для розрахунку вільної енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічного потенціалу) ΔG_T^0 в залежності від температури T чисельних значень граничних температур T_{gp} , нижче або вище яких буде можливим перебіг всіх хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO за схемою (Б) та газифікації твердого вуглецю за реакцією Белла–Будуара з позицій термодинаміки;

– знаходження на основі наявних у літературних джерелах табличних значень стандартних ентальпій утворення $\Delta H_{f,298}^0$ неорганічних речовин та їх стандартних ентропій S_{298}^0 чисельних значень граничних температур T_{gp} , до яких або понад які з позицій термодинаміки буде можливим перебіг хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO та газифікації твердого вуглецю (реакції Белла–Будуара) ;

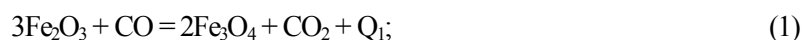
– побудова графічних залежностей розрахункових значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 від температури T , порівняння отриманих результатів для обох випадків.

Для здійснення обчислень та обробки отриманих результатів було задіяно комп'ютерну програму *MS Excel 2013*.

Виклад основного матеріалу

Зважаючи на наявність у шахтних протиточних відновлювальних печах (сиродутних горнах, штюкофенах, блауофенах, доменних та інших печах) для отримання заліза із залізовмісної сировини кокса або вугілля, що завантажується до їх порожнини, утворюється значна кількість відновлювального газу CO в результаті неповного (тобто при нестачі кисню) горіння вуглецю палива (якого, зазвичай, завжди надлишок): $2C + O_2 = 2CO$.

Розглянемо реакції непрямого відновлення заліза з його оксидів монооксидом вуглецю (газом CO) [2]:



Спираючись на експериментальні дані вважають, що непряме відновлення заліза відбувається помірним (до 900—1000°C) температурам [6], тому зазвичай приймають, що реакції

(1)—(3) відбуваються головним чином на більш холодних верхніх горизонтах шахтної відновлювальної печі [7].

Значення вільної енергії Гіббса ΔG_T^o для зазначених реакцій (1)—(3) в залежності від температури T можна обчислити за виразами, що наведені у різних літературних джерелах; при цьому найчастіше застосовують наступні вирази [8, 9]:

$$\Delta G_T^o(1) = -52130 - 41 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (1.1)$$

$$\Delta G_T^o(2) = 35380 - 40,16 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (2.1)$$

$$\Delta G_T^o(3) = -13160 + 17,21 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}. \quad (3.1)$$

Відомі також і інші формули [10] для визначення чисельних значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^o в залежності від температури T реакцій (1)—(3) відповідно:

$$\Delta G_T^o(1) = -79994 - 34,325 \cdot T \cdot \ln T + 226,305 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (1.2)$$

$$\Delta G_T^o(2) = -10034 - 38,635 \cdot T \cdot \ln T + 271,78 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (2.2)$$

$$\Delta G_T^o(3) = -21785 + 25 \cdot T, \text{ Дж/моль CO, при } T < 1185 \text{ K},$$

$$\Delta G_T^o(3) = -21484 + 24,75 \cdot T, \text{ Дж/моль CO, при } T = 1185\text{--}1650 \text{ K}. \quad (3.2)$$

Одна з реакцій газифікації твердого вуглецю [11], більш відома як реакція Белла–Будуара



є дуже важливою з точки зору забезпечення перебігу ступінчастого процесу непрямого відновлення заліза з його оксидів [12].

Значення вільної енергії Гіббса ΔG_T^o для реакції (4) можна обчислити за виразами, які також наведені у деяких літературних джерелах [8, 13, 14]:

$$\Delta G_T^o(4) = 172130 - 177,46 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}_2 \text{ [8, 13]}; \quad (4.1)$$

$$\Delta G_T^o(4) = 170821 - 174,58 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}_2 \text{ [14]}. \quad (4.2)$$

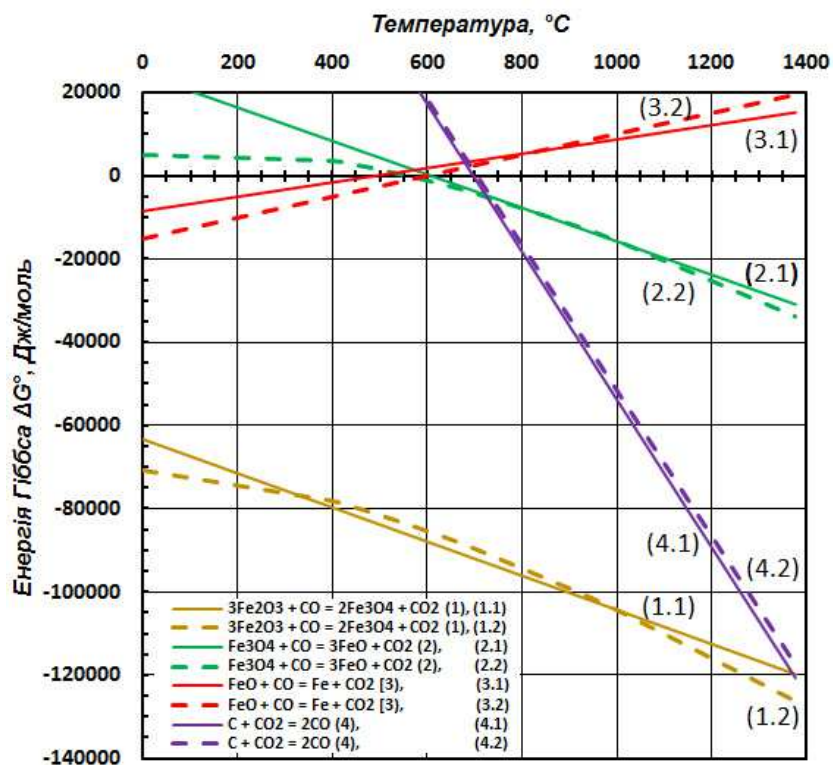
Залежність чисельних значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^o від температури T (у °C) для реакцій (1)—(4) ілюструє рис. 1, *a*, який побудований автором [15] за наведеними вище виразами (1.1) та (1.2), (2.1) та (2.2), (3.1) та (3.2), (4.1) та (4.2), взятими з різних літературних джерел.

Для порівняння даних, що наведені на графічних залежностях рис. 1, *a*, проведемо власний термодинамічний аналіз, що включає отримання власних формул для розрахунку чисельних значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^o в залежності від температури T для реакцій (1)—(3) відновлення нижчих оксидів з вищих оксидів заліза і його самого з нижчого оксиду заліза FeO газом CO і для реакції (4) газифікації твердого вуглецю.

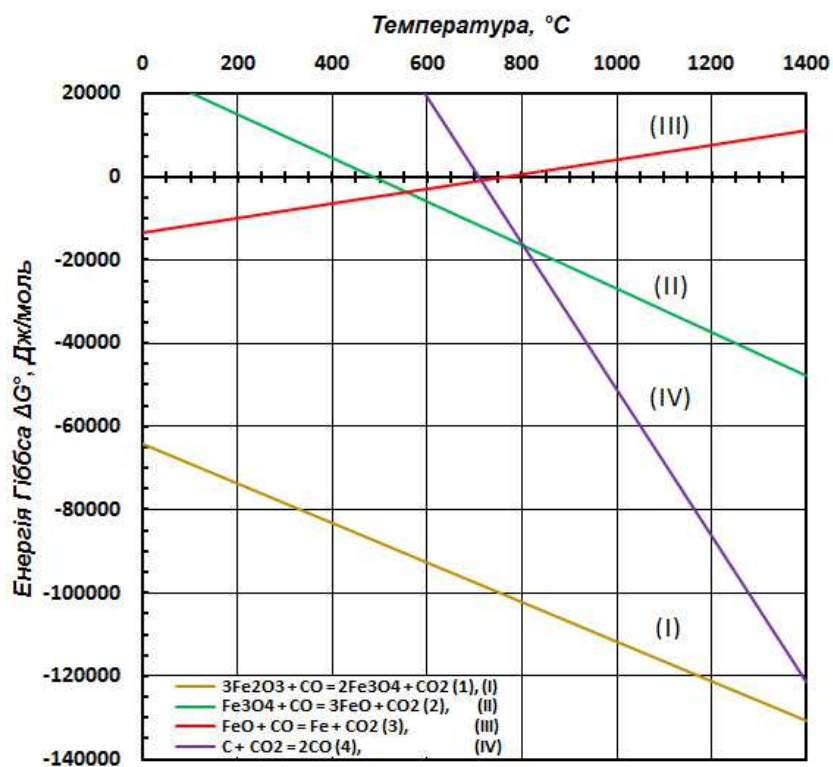
Отримання формул здійснювалося за методикою, що описана в джерелах [16, 17], із застосуванням табличних значень стандартних ентальпій утворення $\Delta H_{f,298}^o$ та ентропій S_{298}^o неорганічних речовин, що наводяться в технічній літературі [18]; чисельні значення необхідних з них для отримання формул наведено в табл. 1.

Методика виведення формул [16, 17] для обчислення значень енергії Гіббса ΔG_T^o в залежності від температури T полягає в наступному.

Як відомо [19], у будь-якому хімічному процесі одночасно діють два протилежні фактори: ентропійний ($T \cdot \Delta S^o$) та ентальпійний (ΔH^o). Сумарний ефект цих протилежних факторів у процесах, що проходять при постійному тиску та певній температурі, визначає змінення (зменшення або збільшення) чисельного значення вільної енергії Гіббса ΔG_T^o .



а)



б)

Рис. 1. Залежності енергії Гіббса ΔG_T° від температури T для хімічних реакцій (1)—(4), що розраховані за виразами (1.1) і (1.2), (2.1) і (2.2), (3.1) і (3.2), (4.1) і (4.2) з літературних джерел (а) та за формулами (I)—(IV) автора (б) відповідно

Таблиця 1. Стандартні ентальпії утворення $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ і ентропії S_{298}° деяких речовин

Речовина	Стан речовини	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
Fe ₂ O ₃	кристалічний	- 822	87
Fe ₃ O ₄	кристалічний	- 1117,13	146,19
FeO	кристалічний	- 264,8	60,8
Fe	кристалічний	0	27,15
C	кристалічний (графіт)	0	5,74
CO	газ	- 110,52	197,54
CO ₂	газ	- 393,51	213,67

Формула для розрахунку значень вільної енергії Гіббса ΔG_T° будь-якої хімічної реакції в залежності від температури T знаходиться, виходячи із наслідку закону Гесса [16, 17]:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}, \quad (5)$$

де ΔH° , ΔS° — відповідно ентальпія (Дж/моль) та ентропія (Дж/(моль·К)) аналізованої хімічної системи; їх значення знаходяться за наступними виразами [16, 17]:

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{прод.}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{поч.}}^{\circ} = (d \cdot \Delta H_4^{\circ} + c \cdot \Delta H_3^{\circ}) - (b \cdot \Delta H_2^{\circ} + a \cdot \Delta H_1^{\circ}); \quad (6)$$

$$\Delta S^{\circ} = \sum \Delta S_{\text{прод.}}^{\circ} - \sum \Delta S_{\text{поч.}}^{\circ} = (d \cdot \Delta S_4^{\circ} + c \cdot \Delta S_3^{\circ}) - (b \cdot \Delta S_2^{\circ} + a \cdot \Delta S_1^{\circ}), \quad (7)$$

де $\sum \Delta H_{\text{поч.}}^{\circ}$ і $\sum \Delta H_{\text{прод.}}^{\circ}$ — сума стандартних ентальпій утворення відповідно початкових (вихідних) речовин і продуктів реакції, Дж/моль; $\sum \Delta S_{\text{поч.}}^{\circ}$ і $\sum \Delta S_{\text{прод.}}^{\circ}$ — сума стандартних ентропій відповідно початкових речовин та продуктів реакції, Дж/(моль·К); ΔH_1° , ΔH_2° і ΔH_3° , ΔH_4° — стандартні ентальпії утворення відповідно початкових речовин і продуктів реакції, Дж/моль (див. табл. 1); ΔS_1° , ΔS_2° і ΔS_3° , ΔS_4° — стандартні ентропії відповідно початкових речовин і продуктів реакції, Дж/(моль·К) (див. табл. 1); a , b , c , d — стехіометричні коефіцієнти хімічної реакції (формула (7) не містить доданок $d \cdot \Delta S_4^{\circ}$ при розрахунку ΔS° для реакції (4)).

Формули, що отримані автором [20] за вказаною методикою для розрахунку значень енергії Гіббса ΔG_T° реакцій (1)—(4) залежно від температури T (у К), відповідно мають вигляд:

$$\Delta G_T^{\circ}(1) = -51250 - 47,51 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (I)$$

$$\Delta G_T^{\circ}(2) = 39740 - 52,34 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (II)$$

$$\Delta G_T^{\circ}(3) = -18190 + 17,52 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (III)$$

$$\Delta G_T^{\circ}(4) = 172470 - 175,67 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}_2. \quad (IV)$$

Залежність чисельних значень енергії Гіббса ΔG_T° від температури T (у °С) для хімічних реакцій (1)—(4) ілюструє рис. 1, б, що побудований автором згідно з проведеними розрахунками за наведеними вище виразами (I)—(IV) для розрахунку ΔG_T° . При цьому чисельні значення граничних температур $T_{\text{сп}}$ для реакцій (1)—(4) можна визначити елементарним розрахунком $T_{\text{сп}} = -\Delta H / \Delta S - 273$, °С (як по кожному з виведених рівнянь (I)—(IV), так і за наведеними вище рівняннями (1.1), (1.2), (2.1), (2.2), (3.1), (3.2), (4.1), (4.2) з літературних джерел), тобто для умови рівноваги $\Delta G_T^{\circ} = 0$ кожної реакції (1)—(4). При цьому перебіг зазначених хімічних реакцій у прямому напрямку буде можливим за умови $\Delta G_T^{\circ} < 0$.

Для наочності отриманих результатів всі знайдені значення граничних температур $T_{\text{сп}}$ для реакцій (1)—(4) і температур їх проходження (перебігу) $T_{\text{пр}}$ занесемо до табл. 2.

Таблиця 2. Розрахункові значення температур T_{zp} і T_{np} хімічних реакцій (1)—(4)¹

Хімічні реакції	Формули для розрахунку ΔG_T^0	Розрахункові значення T_{zp} і діапазону T_{np} , °C
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 + Q_1$ (1)	(1.1)	$T_{zp} = -1544,463, T_{np} > T_{zp}$;
	(1.2)	$T_{zp} = -2426,856, T_{np} > T_{zp}$;
	(I)	$T_{zp} = -1351,720, T_{np} > T_{zp}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2 - Q_2$ (2)	(2.1)	$T_{zp} = 607,976, T_{np} > T_{zp}$;
	(2.2)	$T_{zp} = 557,268, T_{np} > T_{zp}$;
	(II)	$T_{zp} = 486,266, T_{np} > T_{zp}$
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 + Q_3$ (3)	(3.1)	$T_{zp} = 491,672, T_{np} < T_{zp}$;
	(3.2)	$T_{zp} = 598,400, T_{np} < T_{zp}$;
	(III)	$T_{zp} = 765,242, T_{np} < T_{zp}$
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} - Q_4$ (4)	(4.1)	$T_{zp} = 696,965, T_{np} > T_{zp}$;
	(4.2)	$T_{zp} = 705,468, T_{np} > T_{zp}$;
	(IV)	$T_{zp} = 708,784, T_{np} > T_{zp}$

За наведеними літературними виразами (1.1), (2.1) і (3.1) умова $\Delta G_T^0 < 0$ для хімічних реакцій (1)—(3) виконуватиметься відповідно при наступних значеннях температур T_{np} зазначених відновлювальних процесів: $T_{np} > -1545^\circ\text{C}$; $T_{np} > 608^\circ\text{C}$; $T_{np} < 492^\circ\text{C}$ (див. рис. 1, а і табл. 2), тобто у визначеному діапазоні температур T_{np} перебіг реакцій (1)—(3) термодинамічно можливий.

Згідно з наведеними у літературних джерелах рівняннями (1.2), (2.2) і (3.2) перебіг реакцій (1)—(3) (тобто виконання умови $\Delta G_T^0 < 0$) термодинамічно можливий в наступному інтервалі значень температур T_{np} відповідно: $T_{np} > -2427^\circ\text{C}$; $T_{np} > 557^\circ\text{C}$; $T_{np} < 598^\circ\text{C}$ (див. рис. 1, а і табл. 2).

Таким чином, проходження реакцій (1) і (2) термодинамічно неможливе до розрахованих для них значень граничних температур T_{zp} , а реакції (3) — понад розраховані значення T_{zp} . При цьому, знайдені значення T_{zp} для хімічної реакції (3) (а саме: $T_{zp} = 492^\circ\text{C}$ і $T_{zp} = 598^\circ\text{C}$) свідчать, що дана реакція вище цих значень температур T_{zp} проходити не може, що свідчить про некорисність другого виразу із сукупності формул (3.2), яке, як зазначено в джерелі [13], має діапазон застосування від 912°C до 1377°C , однак умова $\Delta G_T^0 < 0$ перебігу реакції (3) за цією формулою виконується тільки при $T_{np} < 595,040^\circ\text{C}$.

За виразами (I), (II) та (III), що отримані автором, виконання умови $\Delta G_T^0 < 0$ для реакцій (1)—(3) термодинамічно можливе відповідно при температурах: $T_{np} > -1352^\circ\text{C}$; $T_{np} > 486^\circ\text{C}$; $T_{np} < 765^\circ\text{C}$ (див. рис. 1, б і табл. 2). Тобто термодинамічні умови перебігу реакцій

¹ Про умови перебігу кожної з хімічних реакцій (1)—(4) свідчать знаки «>» і «<» між T_{np} і T_{zp} : знак «>» означає, що реакція проходить понад значення граничної температури T_{zp} , знак «<» — реакція проходить до значення граничної температури T_{zp} .

цій (1)—(3) в даному випадку виявилися подібними до умов, що встановлені за формулами (1.1) і (1.2), (2.1) і (2.2), (3.1) і (3.2) з літературних джерел (див. вище) — *термодинамічно перебіг реакцій (1) і (2) неможливий нижче, а реакції (3) — вище за певне (для кожної реакції своє) значення граничної температури $T_{гр}$* .

Виходячи з наведених у літературі виразів (4.1) і (4.2) умова $\Delta G_T^0 < 0$ для реакції (4) буде виконуватися відповідно при температурах $T_{пр} > 697^\circ\text{C}$ і $T_{пр} > 706^\circ\text{C}$ (див. рис. 1, а і табл. 2).

За рівнянням (IV) автора умова $\Delta G_T^0 < 0$ для реакції (4) виконуватиметься подібним чином — при температурах $T_{пр} > 709^\circ\text{C}$ (рис. 1, б і табл. 2).

Тобто у відповідності до розрахунків за формулами (4.1) і (4.2) з літературних джерел і одержаним автором роботи рівнянням (IV) *перебіг реакції (4) буде термодинамічно неможливим нижче за певне значення граничної температури $T_{гр}$* .

Оскільки значення граничних температур $T_{гр}$ при яких досягаються рівноваги реакцій (1)—(4), що обчислені за різними формулами (відповідно за формулами (1.1), (1.2) і (I); (2.1), (2.2) і (II), (3.1), (3.2) і (III); (4.1), (4.2) і (IV)), чисельно відрізняються одне від одного, необхідно для порівняння застосувати інший метод розрахунку для їх знаходження [13], який заснований на тому, що температура рівноваги реакції отримання продукту відновлення з початкової (вихідної) речовини (для реакцій (1)—(3) — нижчого оксиду заліза з його вищого оксиду і заліза з його нижчого оксиду; для реакції (4) — CO із CO₂) певним відновником (для реакцій (1)—(3) — газом CO, для реакції (4) — твердим вуглецем C) відповідає тому значенню, за якого значення ступенів хімічної спорідненості до кисню відновника і відновлюваного продукту реакції (у нашому випадку — відповідно до умов реакцій (1)—(4)) стають чисельно однаковими. При цьому, ступені хімічної спорідненості до кисню речовин в залежності від температури оцінюються чисельними значеннями ΔG_T^0 , що обчислені за формулами, які відповідають хімічним реакціям окислення газоподібним киснем відновника до продукту окислення і відновлюваного продукту реакції до початкової речовини у відповідності з тими самими речовинами в аналізованій реакції відновлення (у нашому випадку — реакцій (1)—(4)). Цей метод застосував британський фізик та хімік Гарольд Еллінгем при побудові своєї всесвітньо відомої діаграми [21], яку дуже часто застосовують для передбачення термодинамічних умов, за яких будь-який метал може бути відновленим з руди (зазвичай з оксиду або зі сульфїду цього металу) за допомогою певного відновника [22]. Для процесів відновлення заліза, марганцю та кремнію з їх нижчих оксидів газом CO автором роботи вже було зроблено такий попередній термодинамічний аналіз [23—25].

Висновки

На підставі проведених розрахунків чисельних значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 для хімічних реакцій (1)—(4) в залежності від температури T за виразами (1.1) і (1.2), (2.1) і (2.2), (3.1) і (3.2), (4.1) і (4.2) [15], що існують в технічній літературі, і за рівняннями (I)—(IV), що виведені автором [20], можна зробити наступні висновки:

1. Відновлення Fe₃O₄ з Fe₂O₃ за рахунок газу CO можливе за будь-якого значення температури *понад* 0°C.

2. Відновлення FeO з Fe₃O₄ за рахунок газу CO можливе *понад* певну температуру, значення якої:

- за літературними даними знаходиться в межах 557÷608°C;
- за формулами автора дорівнює 486°C.

3. Відновлення Fe з FeO за рахунок газу CO можливе *до* певної температури, значення якої:

- за літературними даними знаходиться в межах 492÷598°C;
- за формулами автора дорівнює 765°C.

4. Газифікація твердого вуглецю за реакцією Белла–Будуара можлива *понад* певну температуру, значення якої:

- за літературними даними знаходиться в межах $697\div 706^{\circ}\text{C}$;
- за формулами автора дорівнює 709°C .

Список використаної літератури

1. Oxidizing and Reducing Agents. Last updated Sep 13, 2021. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_Agents](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_Agents)
2. Вегман Е. Ф. Металлургия чугуна / Е. Ф. Вегман, Б. Н. Жеребин, А. Н. Похвиснев и др. – М.: Металлургия, 1989. 512 с.
3. Чернов Д. К. О прямом получении литого железа и стали в доменной печи (Сообщение в Императорское Русское техническое общество 20 января 1899 г.) / Д. К. Чернов // Избранные труды по металлургии и металловедению; под ред. В. Д. Садовского; составитель А. С. Фёдоров. М. : Наука, 1983. С. 235–253.
4. Байков А. А. Собрание трудов. – В 5 т. Т.2: Труды в области металлографии (металловедения), теории металлургических процессов, общей и физической химии / А. А. Байков // Ред. сост. : чл.–кор. М. М. Карнаухов, проф. Г. А. Кашенко, проф. Н. П. Шапов и др. М.–Л. : Издательство Академии наук СССР, 1948. 590 с.
5. Процессы восстановления окислов железа. Термодинамика восстановления оксидов железа. URL:[http://lib.kstu.kz:8300/tb/books/2017/NTM/Isin i dr/ Теория/2 ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА.htm](http://lib.kstu.kz:8300/tb/books/2017/NTM/Isin%20i%20dr/Теория/2ПРОЦЕССЫВОССТАНОВЛЕНИЯОКИСЛОВЖЕЛЕЗА.htm)
<http://elib.kstu.kz/fulltext/books/2017/NTM/Isin%20i%20dr/Теория/2%20ПРОЦЕССЫ%20ВОССТАНОВЛЕНИЯ%20ОКИСЛОВ%20ЖЕЛЕЗА.htm>
6. Восстановление железа из окислов в доменной печи. URL: <http://metal-archive.ru/domennyu-process/2098-vosstanovlenie-zheleza-iz-okislov-v-domennoy-pechi.html>
7. Дальский А. М. Технология конструкционных материалов. Учебник для машиностроительных специальностей вузов /А. М. Дальский, И. А. Арутюнова, Т. М. Барсукова и др.; Под общ. ред. А. М. Дальского. 2–е изд., перераб. и доп. М. : Машиностроение, 1985. 448 с.
8. Шаповалов А. Н. Теория металлургических процессов: Учебно–методическое пособие / А. Н. Шаповалов. Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС», 2015. 91 с. URL: http://nf.misis.ru/download/mt/Teoriy_metallurgicheskikh_processov.pdf
9. Борнацкий И. И. Теория металлургических процессов / И. И. Борнацкий. Киев–Донецк : Вища школа, 1978. 288 с.
10. Вяткин Г. П. К термодинамике процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа / Г. П. Вяткин., Г. Г. Михайлов, Ю. С. Кузнецов, О. И. Качурина // *Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия»*, вып. 17. 2011. № 36. с. 33–38. URL: <https://dspace.susu.ru/xmlui/bitstream/handle/0001.74/1923/8.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
11. Алешина А. С. Газификация твёрдого топлива: учебное пособие / А. С. Алешина, В. В. Сергеев. СПб. : Изд–во Политехн. ун–та, 2010. 202 с. URL: <https://elib.spbstu.ru/dl/2949.pdf/download/2949.pdf>
12. Братковский Е. В. Экстракция чёрных металлов из природного и техногенного сырья, доменный процесс / Е. В. Братковский, А. В. Заводяный. – Новотроицк: НФ МИСиС, 2007. – 162 с. URL: <https://ua1lib.org/book/2958220/f8e9f2?id=2958220&secret=f8e9f2>
13. Турчанин М. А. Теория и технология металлургического производства. Ч.1. Теория металлургических процессов: учеб. пособ. к практическим занятиям и изучению дисциплины /М. А. Турчанин. Краматорск: ДГМА, 2008. 80 с. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/metod/tolv/ГТМП_ПР_Ч1.pdf
14. Рыжонков Д. И. Теория металлургических процессов: учебник для вузов / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев и др. М.: Металлургия, 1989. 392 с.

15. Пантейков С. П. О температурах протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO с позиций термодинамики / С. П. Пантейков // *"Trends of development modern science and practice": Abstracts of the IX International Scientific and Practical Conference*, Stockholm, Sweden. November 16–19, 2021. pp. 568–574. DOI – 10.46299/ISG.2021.II.IX. URL: <https://isg-konf.com/ru/trends-of-development-modern-science-and-practice-ru/>
16. Расчёт термодинамических величин (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) реакций восстановления оксидов железа. URL: <http://buzani.ru/zadachi/fizicheskaya-khimiya/1582-reaktsii-vosstanovleniya-oksidov-zheleza-zadachi-14-15>
17. Задачи к разделу Основы термодинамики с решениями. URL: <http://zadachi-pokhimi.ru/obshaya-himiya/zadachi-k-razdelu-osnovy-termodinamiki.html>
18. Стандартные энтальпии образования $\Delta H^{\circ}_{обр.}$, стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G^{\circ}_{обр.}$ неорганических веществ и их стандартные энтропии S° при 298,15 К. URL: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/>
19. Стромберг А. Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. 6-е изд. М.: Высшая школа, 2006. 527 с.
20. Пантейков С. П. Определение температур протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO и газификации твёрдого углерода по стандартным значениям энтальпии и энтропии / С. П. Пантейков // *"Modern aspects of science and practice": Abstracts of the XI-th International Scientific and Practical Conference*, November 30 – December 03, 2021, Melbourne, Australia. pp. 558–564. DOI 10.46299/ISG.2021.II.XI. URL: <https://isg-konf.com/ru/modern-aspects-of-science-and-practice-ru/>
21. Ellingham Diagrams. URL: https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf
22. Using Ellingham diagram, how to determine that in between C and CO which is better reducing agent? URL: <https://socratic.org/questions/using-ellingham-diagram-how-to-determine-that-in-between-c-and-co-which-is-bette>
23. Пантейков С. П. О возможности восстановления вюстита монооксидом углерода / С. П. Пантейков // *Monografia pokonferencyjna "Science, research, development #31. Technics and technology"* (Rotterdam (NL), 30.07.2020–31.07.2020). Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2020. Str.8–11. URL: http://конференция/files/7_viii_2020s.pdf
24. Пантейков С. П. О восстановлении монооксида марганца монооксидом углерода / С. П. Пантейков // *Monografia pokonferencyjna "Science, research, development #36. Technics and technology"* (London (GB), 29.12.2020–30.12.2020). Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2020. Str. 73–76. URL: https://конференция.com.ua/files/108_07_i_2020_s.pdf
25. Пантейков С. П. О восстановлении кремния из кремнезёма монооксидом углерода / С. П. Пантейков // *Monografia pokonferencyjna "Science, research, development #37. Technics and technology"* (Berlin (DE), 30.01.2021–31.01.2021). Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2021. Str. 28–30. URL: http://конференция/files/scientific_conference/109-7@II_2021.pdf

CALCULATION OF THE TEMPERATURES OF THE CHEMICAL REACTIONS OF THE IRON STEPPED RECOVERY FROM HEMATITE WITH CO GAS AND GASIFICATION OF SOLID CARBON ACCORDING EXISTING FORMULAS AND BY STANDARD VALUES OF ENTHALPY AND ENTROPY OF SUBSTANCES
Panteikov S.

Abstract

The article presents the results of a thermodynamic assessment of the possibility of chemical reactions of the stepped recovery of iron from hematite with a recovering gas CO, as well as the Bell-Boudoir chemical reaction. It has been established that for each of the indicated chemical reactions there is a certain temperature (called by the author as "boundary temperature"), up to or above which CO gas cannot be a recovering agent for lower iron oxide from higher or the metallic iron itself from wustite, as well as gasification of solid carbon; while the recovery of Fe₃O₄ from Fe₂O₃ is theoretically possible at any temperatures above 0 ° C, the recovery of FeO from Fe₃O₄ and the gasification of solid

carbon are theoretically possible above certain temperatures (i.e. at elevated and high temperatures), and the recovery of iron from FeO is below a certain temperature (i.e. at low temperatures).

The numerical values of the boundary temperatures for the reactions of iron recovery and its lower oxides, as well as the reaction of gasification of solid carbon are given; graphical dependences of the Gibbs free energy of the indicated chemical reactions on temperature are made according to the equations available in metallurgical literary sources, and according to the expressions derived in the article by the author.

References

- [1] Oxidizing and Reducing Agents. Last updated Sep 13, 2021 [in English]. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_Agents](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_Agents)
- [2] Vegman E. F. Metallurgiya chuguna / E. F. Vegman, B. N. Zherebin, A. N. Pokhvisnev i dr. – M. : Metallurgiya, 1989. 512 p. [in Russian].
- [3] Chernov D. K. O pryamom poluchenii litogo zheleza i stali v domennoi pechi (Soobshchenie v Imperatorskoe Russkoe tekhnicheskoe obshchestvo 20 yanvarya 1899 g.) / D. K. Chernov // Izbrannyye trudy po metallurgii i metallovedeniyu; pod red. V. D. Sadovskogo; sostavitel' A. S. Fedorov. M. : Nauka, 1983. P. 235–253 [in Russian].
- [4] Baikov A. A. Sbranie trudov. V 5 t. T.2: Trudy v oblasti metallografii (metallovedeniya), teorii metallurgicheskikh protsessov, obshchei i fizicheskoi khimii / A. A. Baikov // Red. sost. : chl.–kor. M. M. Karnaukhov, prof. G. A. Kashchenko, prof. N. P. Shchapov i dr. M.–L. : Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, 1948. 590 p. [in Russian].
- [5] Protsessy vosstanovleniya okislov zheleza. Termodinamika vosstanovleniya oksidov zheleza [in Russian]. URL http://lib.kstu.kz:8300/tb/books/2017/NTM/Isin_i_dr/Теория/2_ПРОЦЕССЫ_ВОССТАНОВЛЕНИЯ_ОКИСЛОВ_ЖЕЛЕЗА.htm
<http://elib.kstu.kz/fulltext/books/2017/NTM/Isin%20i%20dr/Теория/2%20ПРОЦЕССЫ%20ВОССТАНОВЛЕНИЯ%20ОКИСЛОВ%20ЖЕЛЕЗА.htm>
- [6] Vosstanovlenie zheleza iz okislov v domennoi pechi [in Russian]. URL: <http://metal-archive.ru/domennyy-process/2098-vosstanovlenie-zheleza-iz-okislov-v-domennoy-pechi.html> [<http://metal-archive.ru/domennyy-process/2098-vosstanovlenie-zheleza-iz-okislov-v-domennoy-pechi.html>] Dal'skii A. M. Tekhnologiya konstruktsionnykh materialov. Uchebnik dlya mashinostroitel'nykh spetsial'nostei vuzov / A. M. Dal'skii, I. A. Arutyunova, T. M. Barsukova i dr.; Pod obshch. red. A. M. Dal'skogo. 2–e izd., pererab. i dop. M. : Mashinostroenie, 1985. 448 p. [in Russian].
- [8] Shapovalov A. N. Teoriya metallurgicheskikh protsessov: Uchebno–metodicheskoe posobie / A. N. Shapovalov. Novotroitsk : NF NITU «MISiS», 2015. 91 p. [in Russian]. URL: http://nf.misis.ru/download/mt/Teoriya_metallurgicheskikh_processov.pdf
- [9] Bornatskii I. I. Teoriya metallurgicheskikh protsessov / I. I. Bornatskii. – Kiev–Donetsk : Vishcha shkola, 1978. 288 p. [in Russian].
- [10] Vyatkin G. P. K termodinamike protsessov vosstanovleniya oksidov zheleza v atmosfere vodyanogo gaza / G. P. Vyatkin, G. G. Mikhailov, Yu. S. Kuznetsov, O. I. Kachurina // *Vestnik YuUrGU, seriya «Metallurgiya»*, vyp. 17. 2011. № 36. P. 33–38 [in Russian]. URL: <https://dspace.susu.ru/xmlui/bitstream/handle/0001.74/1923/8.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [11] Aleshina A. S. Gazifikatsiya tverdogo topliva: uchebnoe posobie / A. S. Aleshina, V. V. Sergeev. – SPb. : Izd–vo Politekhn. un–ta, 2010. 202 p. [in Russian]. URL: <https://elib.spbstu.ru/dl/2949.pdf/download/2949.pdf>
- [12] Bratkovskii E. V. Ekstraktsiya chernykh metallov iz prirodnogo i tekhnogenogo syr'ya, domennyi protsess / E. V. Bratkovskii, A. V. Zavodyanyi. Novotroitsk: NF MISiS, 2007. – 162 p. [in Russian]. URL: <https://ua1lib.org/book/2958220/f8e9f2?id=2958220&secret=f8e9f2>
- [13] Turchanin M. A. Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva. Ch.1. Teoriya metallurgicheskikh protsessov: ucheb. posob. k prakticheskim zanyatiyam i izucheniyu distsipliny / M. A. Turchanin. Kramatorsk: DGMA, 2008. 80 p. [in Russian]. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/metod/tolv/TTMP_PR_Ch1.pdf

- [14] Ryzhonkov D. I. Teoriya metallurgicheskikh protsessov: uchebnyk dlya vuzov / D. I. Ryzhonkov, P. P. Arsent'ev, V. V. Yakovlev i dr. M.: Metallurgiya, 1989. 392 p. [in Russian].
- [15] Panteikov S. P. O temperaturakh prottekaniya reaktsii vosstanovleniya zheleza iz gematita gazom CO s pozitsii termodinamiki / S. P. Panteikov // *"Trends of development modern science and practice": Abstracts of the IX International Scientific and Practical Conference*, Stockholm, Sweden. November 16–19, 2021. P. 568–574. DOI 10.46299/ISG.2021.II.IX [in Russian]. URL: <https://isg-konf.com/ru/trends-of-development-modern-science-and-practice-ru/>
- [16] Raschet termodinamicheskikh velichin (ental'pii, entropii, energii Gibbsa) reaktsii vosstanovleniya oksidov zheleza [in Russian]. URL: <http://buzani.ru/zadachi/fizicheskaya-khimiya/1582-reaktsii-vosstanovleniya-oksidov-zheleza-zadachi-14-15>
- [17] Zadachi k razdelu Osnovy termodinamiki s resheniyami [in Russian]. URL: <http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/zadachi-k-razdelu-osnovy-termodinamiki.html>
- [18] Standartnye ental'pii obrazovaniya ΔH°_{obr} , standartnye energii Gibbsa obrazovaniya ΔG°_{obr} , neorganicheskikh veshchestv i ikh standartnye entropii S° pri 298,15 K [in Russian]. URL: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/>
- [19] Stromberg A. G. Fizicheskaya khimiya: uchebnyk dlya khim. spets. vuzov / A. G. Stromberg, D. P. Semchenko. 6-e izd. M.: Vysshaya shkola, 2006. 527 p. [in Russian].
- [20] Panteikov S. P. Opredelenie temperatur prottekaniya reaktsii vosstanovleniya zheleza iz gematita gazom SO i gazifikatsii tverdogo ugleroda po standartnym znacheniyam ental'pii i entropii / S. P. Panteikov // *"Modern aspects of science and practice": Abstracts of the XI-th International Scientific and Practical Conference*, November 30 December 03, 2021, Melbourne, Australia. – P. 558–564. DOI 10.46299/ISG.2021.II.XI [in Russian]. URL: <https://isg-konf.com/ru/modern-aspects-of-science-and-practice-ru/>
- [21] Ellingham Diagrams [in English]. URL: https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf
- [22] Using Ellingham diagram, how to determine that in between C and CO which is better reducing agent? [in English]. URL: <https://socratic.org/questions/using-ellingham-diagram-how-to-determine-that-in-between-c-and-co-which-is-better>
- [23] Panteikov S. P. O vozmozhnosti vosstanovleniya vyustita monooksidom ugleroda / S. P. Panteikov // *Monografia pokonferencyjna "Science, research, development #31. Technics and technology"* (Rotterdam (NL), 30.07.2020–31.07.2020). Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2020. P. 8–11 [in Russian]. URL: http://konferentsiya/files/7_viii_2020s.pdf
- [24] Panteikov S. P. O vosstanovlenii monooksida margantsa monooksidom ugleroda / S. P. Panteikov // *Monografia pokonferencyjna "Science, research, development #36. Technics and technology"* (London (GB), 29.12.2020–30.12.2020). Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2020. – P. 73–76 [in Russian]. URL: https://konferentsiya.com.ua/files/108_07_i_2020_s.pdf
- [25] Panteikov S. P. O vosstanovlenii kremniya iz kremnezema monooksidom ugleroda / S. P. Panteikov // *Monografia pokonferencyjna "Science, research, development #37. Technics and technology"* (Berlin (DE), 30.01.2021–31.01.2021). Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2021. P. 28–30 [in Russian]. URL: http://konferentsiya/files/scientific_conference/109-7@II_2021.pdf