

DOI: 10.31319/2519-2884.tm.2024.5

УДК 669.173 + 544–971

Пантейков С.П., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0002-0385-7603, e-mail: ser_pant_in@ukr.net

Романенко А.А., здобувач третього (доктора філософії) рівня вищої освіти,
e-mail: romandnepr@i.ua

Бондаренко Я.І., здобувач третього (доктора філософії) рівня вищої освіти,
e-mail: torironi@gmail.com

Осташко О.М., здобувачка другого (магістерського) рівня вищої освіти,
e-mail: lenaostashko@gmail.com

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

Panteikov Serhii, Candidate of Technical Sciences, Docent

Romanenko Andrii, Postgraduate Student

Bondarenko Yaroslav, Postgraduate Student

Ostashko Olena, Master's Degree Student

Dniprovsky State Technical University, Kamianske

РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ПРОЦЕСУ СТУПІНЧАСТОГО ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ГЕМАТИТУ ТВЕРДИМ ВУГЛЕЦЕМ

Наведені результати термодинамічного аналізу перебігу хімічних реакцій, що описують ступінчастий процес відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем. Цілями роботи є отримання власних виразів для розрахунку залежних від температури числових значень вільної енергії Гіббса за табличними значеннями стандартних ентальпій утворення неорганічних речовин та їх ентропій, а також графічних залежностей енергії Гіббса від температури за допомогою формул з літературних джерел та отриманих виразів. Одержані числові значення граничних температур, вище за які хімічні реакції ступінчастого відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем термодинамічно можуть перебігати.

Ключові слова: *твердий вуглець, відновлення, оксид заліза, хімічна реакція, гематит, магнетит, вюстит, енергія Гіббса, ентальпія, ентропія, термодинаміка, гранична температура.*

The results of thermodynamic analysis of chemical reactions of stepwise reduction of iron from hematite by solid carbon are presented. The aims of the work are to obtain our own expressions for calculating the numerical values of Gibbs free energy depending on temperature using tabular values of standard enthalpies of formation and entropies of inorganic substances, as well as graphical dependences of Gibbs energy on temperature using formulas from literary sources and using the obtained expressions. Numerical values of boundary temperatures are obtained, above which chemical reactions of stepwise reduction of iron from hematite by solid carbon can thermodynamically proceed.

Keywords: *solid carbon, reduction, iron oxide, chemical reaction, hematite, magnetite, wustite, Gibbs energy, enthalpy, entropy, thermodynamics, boundary temperature.*

Постановка проблеми

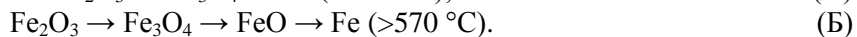
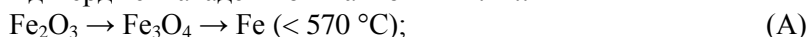
У пірометалургійному виробництві заліза традиційними напрямками вважаються відновлення заліза з кисневих сполук (оксидів заліза) з використанням відновників, які містять вуглець. Так склалося історично, що спочатку залізо видобували із легкоплавких залізних руд, відновлюючи його з оксидів руди вуглецем деревного вугілля. Відновлювати металеве залізо людина навчилася у далеку давнину — за офіційною версією у II—III тис. до н.е. з болотяних, лугових, дернових, озерних руд, хоча деякі археологічні дані свідчать про більш ранній термін. Це зумовило подальше використання технологій переробки залізородних (оксидних) матеріалів (агломерату, котунів, залізородного концентрату тощо) шляхом використання коксу (домenna

піч) та різних видів кам'яного вугілля (сучасні процеси прямого відновлення заліза) для отримання чавуну, хоча на початку залізного віку стародавні процеси отримання заліза (що зараз називають сиродутними) передбачали отримання із залізної руди сталі або ковкого заліза. З цієї причини з'явилася друга стадія «залізородної» технології — переробка відновленого високовуглецевого заліза (чавуну) в низьковуглецеве (сталь).

Термодинаміка процесів термохімічного відновлення металевого заліза з його різних рудних оксидів різноманітними відновниками завжди має великий інтерес для науковців з метою розуміння і наукового обґрунтування діючих та нових (у тому числі у стадії розробки) промислових технологій, що спрямовані на отримання із залізвмісної сировини кінцевого «залізного» продукту в одному технологічному агрегаті, яким виступає рідкий чавун або його гранульований аналог. При цьому більш переважно отримання безпосередньо рідкої сталі для виключення двостадійності її виробництва (тобто минаючи стадію отримання чавуну), що важливо з точки зору досягнення високого рівня ресурсозбереження технологій виплавки сталі та збереження екології. До речі, рідка сталь у нових процесах прямого відновлення заліза так і не була отримана, незважаючи на їх гучні назви, наприклад, «Руда-сталь», за винятком процесу «Крупп-Ренн», в якому вироблялася сталева криця, однак зараз його використання виявилось економічно недоцільним.

Усі вищезгадані відновні процеси отримання заліза є складними гетерогенними фізико-хімічними процесами, де взаємодіють між собою як прості, так і складні різноманітні речовини, що мають різний агрегатний стан (твердий, рідкий, газоподібний). Речовини з більш високою хімічною спорідненістю до кисню, ніж відновлювальні речовини (тобто залізо і його оксиди), зазвичай використовуються як відновники для отримання заліза з оксидів (із залізвмісної сировини, такої як руди, агломерати, котуни тощо) [1]. Здатність різних речовин хімічно сполучатися з киснем можна оцінити за числовим значенням вільної енергії Гіббса утворення оксидів (або пружності їх дисоціації) при різних температурах. З аналізу зазначених даних випливає, що стійкість оксидів, таких як CO_2 та H_2O , в широкому діапазоні температур значно вища, ніж у більшості оксидів металів. Це дозволяє використовувати найбільш доступні і недорогі речовини та сполуки, такі як вугілля і кокс (твердий вуглець C), оксид вуглецю CO і водень H_2 , які є найпоширенішими відновниками для отримання металів з їх оксидів.

Загальновідомо [2], що процес відновлення заліза з оксидів відбувається поетапно: шляхом послідовних переходів від вищих оксидів до нижчих і, нарешті, до металевого заліза, тобто за двома схемами, що були вперше описані відомим металургом і винахідником професором Черновим Д.К., а в подальшому підтверджені академіком Байковим А. А.:



Оскільки всі металургійні процеси здійснюються при високих температурах, металурги зазвичай проявляють зацікавленість до високотемпературної схеми (Б).

Незважаючи на численні дослідження з відновлення заліза з оксидів за допомогою різних відновників, включаючи і твердий вуглець, на даний час практично всі науковці визнають, що механізм відновлення заліза із його оксидів (залізородної сировини) у шахтних відновних печах, попри тривалий «залізівідновлювальний» історичний період, так досі і не розкритий — з цього питання немає єдиної думки. Прийнято вважати [3], що в будь-якій відновлювальній печі залізо відновлюється за допомогою твердого вуглецю C коксу або вугілля (пряме відновлення) і за допомогою відновлювальних газів (непряме відновлення) — оксиду вуглецю CO , який є побічним продуктом згоряння твердого вуглецю C коксу або вугілля, та водню H_2 , якщо у відновлювальній газовій суміші він присутній, однак на сьогоднішній день ніхто не з'ясував точний механізм відновлення заліза, хоча були запропоновані різні теорії, включаючи двостадійну, адсорбційно-автокаталітичну, електронну тощо.

Внаслідок конвенціоналізму сучасної науки процес прямого відновлення заліза (Fe) з нижчого оксиду (FeO) твердим вуглецем C завжди зводять до процесу непрямого відновлення газом CO , але проведені термодинамічні аналізи останнього [4—10] показали, що газ CO при високих температурах (за літературними даними — починаючи з різного значення температури в інтервалі $327\div 777 \text{ }^\circ\text{C}$ [5, 6, 9, 10], за даними [4, 7—10] одного з авторів роботи — починаючи

з 765 °С) не може бути відновником Fe з FeO. Отже отримання заліза з вюститу відбувається безпосередньо за рахунок його прямого відновлення твердим вуглецем (аналогічно відновленню марганцю — хімічного елемента, що є близьким хімічним «родичем» заліза). У зв'язку з цим актуальності набувають питання термодинамічного аналізу процесу прямого відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем.

Аналіз останніх досягнень та публікацій

В усіх дослідженнях по відновленню заліза з оксидів різними відновниками, в тому числі і твердим вуглецем, а також при аналізі отриманих даних та формулюванні на їх підставі теоретичних висновків попередній термодинамічний аналіз умов перебігу хімічних реакцій відновлення Fe за наведеною вище схемою (Б) не проводився. Однак, якщо заздалегідь визначити їх термодинамічні температури перебігу, то можна з упевненістю, з точки зору другого закону термодинаміки, стверджувати про можливість існування цих реакцій при температурах реального процесу відновлення, визначивши також у випадку можливості їх перебігу, що ж саме виступатиме відновником заліза і його оксидів на кожній стадії ступінчастого відновлення.

Формулювання мети дослідження

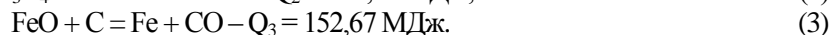
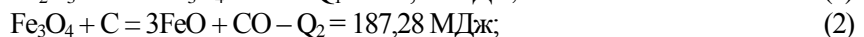
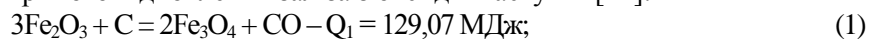
Цілі цієї роботи полягають у наступному:

отримання за табличними значеннями стандартних ентальпій утворення неорганічних речовин та їх ентропій власних виразів для розрахунку температурно-залежних значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 для хімічних реакцій ступінчастого відновного процесу отримання Fe з Fe₂O₃ твердим вуглецем;

- побудова за допомогою формул з літературних джерел та отриманих виразів графіків температурних залежностей числових значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 для хімічних реакцій ступінчастого відновного процесу отримання Fe з Fe₂O₃ твердим вуглецем;
- отримання числових значення граничних (рівноважних) температур T_{cp} , вище за які хімічні реакції ступінчастого відновного процесу отримання Fe з Fe₂O₃ твердим вуглецем термодинамічно можуть перебігати.

Виклад основного матеріалу

З огляду на наявність значної кількості (надлишку) коксу або вугілля, які завантажуються у протиточні відновні печі шахтної конструкції (сиродутні горни, штюкофени, блауофени, доменні печі тощо) для отримання із різноманітної залізовмісної сировини заліза, безсумнівний перебіг процесів відновлення заліза з його оксидів твердим вуглецем коксу або вугілля. При цьому, реакції прямого відновлення заліза з оксидів наступні [11]:



Згідно з експериментальними даними, що отримані в роботі [12], пряме відновлення заліза з оксидів здійснюється у три зазначені етапи при температурах 480—820 °С, 820—1000 °С і 1000—1185 °С відповідно; реакції (1)—(3) зазвичай вважаються такими, що відбуваються у більш гарячій нижній частині шахти печі при температурах 1100—1200 °С і вище [3, 13].

Виконаємо власний термодинамічний аналіз, який передбачає виведення формул для розрахунку температурно-залежних значень енергії Гіббса ΔG_T^0 хімічних реакцій (1)—(3).

Для отримання формул була застосована методика, що наведена в роботах [14, 15], при цьому були застосовані табличні значення [16] стандартних ентальпій утворення неорганічних речовин і їх ентропій. У табл. 1 наведено числові значення деяких з них, що необхідні для виведення формул.

Методика виведення формул [14, 15] для обчислення температурно-залежних значень вільної енергії Гіббса наступна.

Відомо, що будь-який хімічний процес одночасно характеризують два протилежні один одному фактори — ентальпія ΔH^0 і ентропія $T \cdot \Delta S^0$ [17]. Сумарна дія цих двох факторів у

процесі, що відбувається за постійним тиском і певною температурою, визначає зміну (збільшення або зменшення) числового значення енергії Гіббса ΔG_T^0 .

Таблиця 1. Стандартні ентальпії утворення $\Delta H_{f,298}^0$ і ентропії S_{298}^0 деяких речовин

Речовина	Стан	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , 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

Виходячи із наслідків закону Гесса, формула розрахунку температурно-залежних значень енергії Гіббса ΔG_T^0 хімічної реакції має вигляд [14, 15]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0, \quad (4)$$

де T — температура, К; ΔH^0 — ентальпія, Дж/моль; ΔS^0 — ентропія, Дж/(моль·К), в аналізованій хімічній системі відповідно; їх значення розраховуються за наступними виразами [14, 15]:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{поч.}}^0 = d \cdot \Delta H_4^0 + c \cdot \Delta H_3^0 - b \cdot \Delta H_2^0 + a \cdot \Delta H_1^0; \quad (5)$$

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta S_{\text{поч.}}^0 = d \cdot \Delta S_4^0 + c \cdot \Delta S_3^0 - b \cdot \Delta S_2^0 + a \cdot \Delta S_1^0, \quad (6)$$

де $\sum \Delta H_{\text{поч.}}^0$ і $\sum \Delta H_{\text{прод.}}^0$ та $\sum \Delta S_{\text{поч.}}^0$ і $\sum \Delta S_{\text{прод.}}^0$ — суми стандартних ентальпій утворення початкових речовин і продуктів реакції, Дж/моль, та суми їх стандартних ентропій, Дж/(моль·К), відповідно; ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ΔH_3^0 , ΔH_4^0 та ΔS_1^0 , ΔS_2^0 , ΔS_3^0 , ΔS_4^0 — стандартні ентальпії утворення початкових речовин і продуктів реакції, Дж/моль, та їх стандартні ентропії, Дж/(моль·К), відповідно (див. табл. 1); a , b , c , d — числа стехіометрії хімічної реакції.

Формули, що виведені для розрахунку температурно-залежних значень енергії Гіббса ΔG_T^0 хімічних реакцій (1)—(3), мають відповідно наступний вигляд:

$$\Delta G_T^0 \text{ 1} = 121220 - 223,18 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (I)$$

$$\Delta G_T^0 \text{ 2} = 212210 - 228,01 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (II)$$

$$\Delta G_T^0 \text{ 3} = 154280 - 158,15 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}. \quad (III)$$

Також відомі формули для визначення числового значення енергії Гіббса ΔG_T^0 хімічної реакції (3) (відповідно дані Шаповалова А.Н., Чанова А.Б., Волченка В.Н., Кулікова І.С.), причому для хімічних реакцій (1) і (2) подібних виразів для розрахунку температурно-залежних значень енергії Гіббса ΔG_T^0 у літературі не було знайдено:

$$\Delta G_T^0 \text{ 3} = 87167 - 83,26 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (3.1)$$

$$\Delta G_T^0 \text{ 3} = 153929 - 159,87 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (3.2)$$

$$\Delta G_T^0 \text{ 3} = 152500 - 160,02 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}; \quad (3.3)$$

$$\Delta G_T^0 \text{ 3} = 114341 - 129,58 \cdot T, \text{ Дж/моль CO}, \quad (3.4)$$

при цьому формула (3.1) передбачає перебування FeO в рідкій фазі.

Температурну залежність числових значень енергії Гіббса ΔG_T^0 ілюструє рис. 1 (температура наведена у °С), що побудований згідно проведеним розрахункам за виведеними формулами (I)—(III) для хімічних реакцій (1)—(3) і взятими з літератури формулами (3.1)—(3.4) для хімічної реакції (3), які наведені вище. При цьому числові значення граничних температур для

хімічних реакцій (1)—(3) можна визначити за формулою $T_{zp} = -\Delta H/\Delta S$ у кожному конкретно-му випадку, тобто для умов рівноваги $\Delta G_T^0 = 0$ кожної хімічної реакції (1)—(3), причому у прямо-му напрямку їх перебіг буде можливим лише за умови $\Delta G_T^0 < 0$.

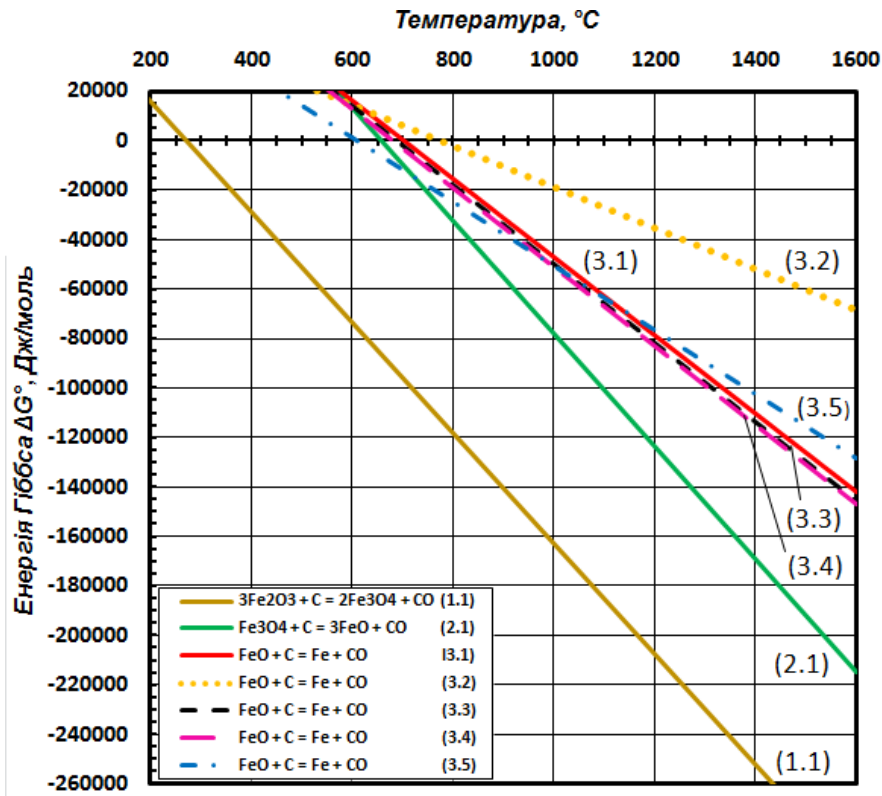


Рис. 1. Температурні залежності енергії Гіббса ΔG_T^0 для реакцій (1)—(3), що розраховані за виразами (I)—(III) і (3.1)—(3.4)

Всі розраховані для реакцій (1)—(3) числові значення граничних температур T_{zp} (тобто для умов $\Delta G_T^0 = 0$) для наочності одержаних результатів занесемо до табл. 2.

Таблиця 2. Числові значення температур T_{zp} і T_{np} хімічних реакцій (1)—(3)

Хімічні реакції	Формули для розрахунку ΔG_T^0	Розрахункові значення T_{zp} і діапазону T_{np} , °C
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} - Q_1$ (1)	(I)	$T_{zp} = 270,149$; $T_{np} > T_{zp}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO} - Q_2$ (2)	(II)	$T_{zp} = 657,705$; $T_{np} > T_{zp}$
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} - Q_3$ (3)	(III)	$T_{zp} = 702,530$; $T_{np} > T_{zp}$
	(3.1)	$T_{zp} = 773,925$; $T_{np} > T_{zp}$
	(3.2)	$T_{zp} = 689,839$; $T_{np} > T_{zp}$
	(3.3)	$T_{zp} = 680,006$; $T_{np} > T_{zp}$
	(3.4)	$T_{zp} = 609,397$; $T_{np} > T_{zp}$

Знак «>» між температурами T_{zp} і T_{zp} означає, що реакція перебігає понад числові значення T_{zp} .

З приводу того, що отримані числові значення граничних температур T_{zp} для реакції (3) відрізняються одне від одного, з метою виявлення істинних числових значень граничних температур T_{zp} як для реакції (3), так і для реакцій (1) і (2), необхідно розрахувати значення цих температур іншим методом [8], який передбачає, що температура початку відновлення заліза з його найнижчого оксиду або температура початку відновлення певного оксиду заліза з його більш вищого оксиду твердим вуглецем відповідає температурі, при якій числові значення ступеня хімічної спорідненості до кисню відновлюваного продукту і відновника в кожній з хімічних реакцій (1)—(3) стають однаковими (такі попередні термодинамічні аналізи вже були проведені для відновлення Mn і Si з їх нижчих оксидів за допомогою твердого вуглецю). При цьому, у зазначених реагентів ступеня хімічної спорідненості до кисню оцінюються температурно-залежними значеннями енергії Гіббса ΔG_T^0 , які розраховані за формулами для хімічних реакцій окислення заліза до його найнижчого оксиду, кожного оксиду заліза до більш вищого оксиду і твердого вуглецю до CO газоподібним киснем. Цей метод був використаний британським фізиком і хіміком Г. Еллінгемом для побудови його всесвітньо відомої діаграми для реакцій утворення деяких оксидів [18], який доволі часто застосовується для прогнозування термодинамічних умов, за яких металева руда (зазвичай оксид або сульфід металу) може бути відновлена до самого металу за допомогою певних відновників [19].

Висновки

Для хімічних реакцій ступінчастого відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем за табличними значеннями стандартних ентальпій утворення неорганічних речовин і їх ентропій отриманні вирази для розрахунку температурно-залежних значень вільної енергії Гіббса. За допомогою формул з літературних джерел та отриманих виразів побудовані графіки температурних залежностей числових значень енергії Гіббса. Для ступінчастого процесу відновлення заліза (Fe) з гематиту (Fe_2O_3) твердим вуглецем (C) встановлено наступне:

1. Відновлення магнетиту (Fe_3O_4) з гематиту (Fe_2O_3) твердим вуглецем C термодинамічно можливе понад граничну температуру, числове значення якої, згідно з отриманою формулою (I), становить 270 °C.

2. Відновлення вюститу (FeO) з магнетиту (Fe_3O_4) твердим вуглецем C термодинамічно можливе понад граничну температуру, числове значення якої, згідно з отриманою формулою (II), становить 658 °C.

3. Відновлення заліза (Fe) з вюститу (FeO) твердим вуглецем C термодинамічно можливе понад граничну температуру, числове значення якої, згідно з отриманою формулою (III), становить 703 °C, а згідно з формулами (3.1)—(3.4), що взяті з літературних джерел, становить відповідно 774 °C, 690 °C, 680 °C і 609 °C.

Тобто всі хімічні реакції (1)—(3) ступінчастого відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем термодинамічно можуть перебігати за певні (зазначені вище) для кожної реакції числові значення граничних температур. При цьому треба враховувати ту обставину, що ці реакції (1)—(3) є ендотермічними, а отже, при початкових речовинах, що знаходяться у твердій фазі, перебігати не зможуть, оскільки мали б перебігати з виділенням тепла [20] (ймовірно тому у літературі для хімічних реакцій (1) і (2) відсутні вирази для розрахунку температурно-залежних числових значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^0); тобто перебіг відновлювальних реакцій (1)—(3) при початкових речовинах (оксид заліза та вуглець) у твердому стані мають носити зовсім не ендотермічний, а екзотермічний характер (причому величина тепловиділення при реакціях твердих речовин досягає значних величин) [20], що також підтверджується теорією Гаммана—Хедвала [21]. Це означає, що, незважаючи на термодинамічний дозвіл перебігу всіх цих хімічних реакцій понад певні, що зазначені вище, значення граничних температур, кожна з реакцій (1)—(3) ступінчастого відновлення заліза з його оксидів твердим вуглецем в шахтній відновній печі або перебігає при більш високих температурах, причому, що цілком очевидно, зі зміною агрегатного стану реагуючих (початкових) речовин чи хоча б однієї з них (враховуючи, що FeO утворює легкоплавкі сполуки з SiO_2 , це буде хімічна реакція (3)), або не відбувається

взагалі (враховуючи, що Fe_2O_3 і Fe_3O_4 не утворюють легкоплавких сполук з SiO_2 , а значення температур їх плавлення більші за $1500\text{ }^\circ\text{C}$, це будуть хімічні реакції (1) і (2)).

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) (дата звернення: 11.10.2024 р.).
2. Колбін М. О. *Конспект лекцій з дисципліни «Фізико-хімічні основи одержання металів та сплавів»*. Спеціальність: 6.136 – Металургія. Дніпро: НметАУ, 2018. С. 31.
3. Технологія доменного процесу. URL: <https://studfile.net/preview/5390993/page:2/> (дата звернення: 11.10.2024 р.).
4. Пантейков С. П. О возможности восстановления вюстита монооксидом углерода. *Monografia pokonferencyjna "Science, research, development #31. Technics and technology"* (Rotterdam (NL), 30.07.2020–31.07.2020). Warszawa: Sp. zo.o. «Diamond trading tour», 2020. Str. 8—11. URL: http://xn-e1aajfpcds8ay4h.com.ua/files/7_viii_2020s.pdf (дата звернення: 11.10.2024 р.).
5. Пантейков С. П. О температурах протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO с позиций термодинамики. *"Trends of development modern science and practice": Abstracts of the IX-th International Scientific and Practical Conference*, November 16—19, Stockholm, Sweden, 2021. P. 568—574. DOI: 10.46299/ISG.2021.II.IX.
6. Пантейков С. П. О влиянии степени химического сродства веществ к кислороду на возможность протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO. *"Science foundations of modern science and practice": Abstracts of the X-th International Scientific and Practical Conference*, November 23—26, 2021, Athens, Greece. P. 640—648. DOI: 10.46299/ISG.2021.II.X.
7. Пантейков С. П. Определение температур протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO и газификации твёрдого углерода по стандартным значениям энтальпии и энтропии. *"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.
8. Пантейков С. П. Определение температур протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO и газификации твёрдого углерода по степени химического сродства веществ к кислороду. *"Perspectives of development of science and practice": Abstracts of the XIII-th International Scientific and Practical Conference*, December 14—17, 2021, Prague, Czech Republic. P. 596—605. DOI: 10.46299/ISG.2021.II.XIII.
9. Пантейков С. П. Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO і газифікації твердого вуглецю за існуючими формулами і за стандартними значеннями ентальпії та ентропії речовин. *Збірник наукових праць ДДТУ: (технічні науки)*, Кам'янське: ДДТУ. 2021. Том 2(39). С. 16—26. DOI: 10.31319/2519-2884.39.2021.2.
10. Пантейков С. П. Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO і газифікації твердого вуглецю за мірами хімічної спорідненості речовин до кисню. *International Science Journal of Engineering & Agriculture (Poland)*. Vol. 1(2). June 2022. Pp. 1—8. DOI: 10.46299/j.isjea.20220102.1.
11. Nokhrina O. I., Rozhihina I. D., Hodosov I. E. The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, September, 2015. V. 91. Pp. 1—7. DOI: 10.1088/1757-899X/91/1/012045.
12. Утуи Я. Л., Рыжонков Д. И., Дроздов Н. Н. (1984). Углетермическое восстановление смесей MnO_2 и Fe_2O_3 . *Изв. вузов. Чёрная металлургия*. 1984. № 11. С. 4—8.
13. Товаровский И. Г. *Доменная плавка. Эволюция, ход процессов, проблемы и перспективы*. Днепропетровск: Пороги, 2003. 596 с.

14. 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> (дата звернення: 11.10.2024 р.).
15. Задачи к разделу “Основы термодинамики” с решениями. URL: <http://zadachi-ro-khimii.ru/obshaya-himiya/zadachi-k-razdelu-osnovy-termodinamiki.html> (дата звернення: 11.10.2024 р.).
16. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_{обр}^0$, стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G_{обр}^0$ неорганических веществ и их стандартные энтропии S^0 при 298,15 К. URL: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/> (дата звернення: 11.10.2024 р.).
17. Лебідь В. І. *Фізична хімія*. Харків: Фоліо, 2005. 478 с.
18. Ellingham Diagrams. URL: https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf (дата звернення: 11.10.2024 р.).
19. 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> (дата звернення: 11.10.2024 р.).
20. Шемет В. Я., Гулай О. І. *Хімія твердого тіла*: навч. посіб. Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2015. 212 с.
21. Буденкова Н. М., Яцков М. В. *Фізична хімія та хімія силікатів*. Навч. посібник, Рівне: НУВГП, 2015. 188 с.

CALCULATION OF THERMODYNAMIC TEMPERATURES OF CHEMICAL REACTIONS OF STEPWISE IRON REDUCTION PROCESS FROM HEMATITE BY SOLID CARBON

Abstract

The results of thermodynamic analysis of chemical reactions of stepwise reduction of iron from hematite by solid carbon are presented. The aims of the work are to obtain our own expressions for calculating the numerical values of Gibbs free energy depending on temperature using tabular values of standard enthalpies of formation and entropies of inorganic substances, as well as graphical dependences of Gibbs energy on temperature using formulas from literary sources and using the obtained expressions. Numerical values of boundary temperatures are obtained, above which chemical reactions of stepwise reduction of iron from hematite by solid carbon can thermodynamically proceed. It has been established that: the reduction of magnetite (Fe_3O_4) from hematite (Fe_2O_3) by solid carbon C is thermodynamically possible above the boundary temperature, the numerical value of which, according to the obtained formula, is 270°; the reduction of wustite (FeO) from magnetite (Fe_3O_4) by solid carbon C is thermodynamically possible above the boundary temperature, the numerical value of which, according to the obtained formula, is 658 °C; the reduction of iron (Fe) from wustite (FeO) by solid carbon C is thermodynamically possible above the boundary temperature, the numerical value of which, according to the obtained formula, is 703 °C, and according to formulas, taken from literary sources, is 774 °C, 690 °C, 680 °C and 609 °C, respectively, for each formula. Despite the fact that thermodynamics allows all these chemical reactions to occur above the certain above-mentioned temperature values, each of the reactions of stepwise reduction of iron from its oxides by solid carbon in a shaft reduction furnace either occurs at higher temperatures, and, which is quite obvious, with a change in the aggregate state of the reacting (initial) substances or at least one of them (given that FeO forms low-melting compounds with SiO_2 , this will be the reaction of reduction of iron from wustite), or does not occur at all (given that Fe_2O_3 and Fe_3O_4 do not form low-melting compounds with SiO_2 , and their melting temperatures are greater than 1500 °C, these will be the reactions of reduction of magnetite from hematite and reduction of wustite from magnetite).

References

- [1] Oxidizing and Reducing Agents. (2021, September 13). LibreTexts. 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) [in English].
- [2] Kolbin, M. O. (2018). *Konspekt leksii z dysypliny «Fizyko-khimichni osnovy oderzhannia metaliv ta splaviv»*. Spetsialnist: 6.136 – Metalurhiia [Lecture notes on the discipline “Physico-chemical foundations of the production of metals and alloys”. Specialty: 6.136 – Metallurgy]. Dnipro: NMetAU [in Ukrainian].
- [3] Tekhnolohiia domennoho protsesu [Blast Process Technology]. URL: <https://studfile.net/preview/5390993/page:2/> [in Ukrainian].
- [4] Panteikov, S. P. (2020). O vozmozhnosti vosstanovleniya viustyta monooksydom uhleroda [On the possibility of reducing wustite with carbon monoxide]. *Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #31. Technics and technology”* (P. 8–11). Diamond trading tour. URL: http://xn-e1aajfpeds8ay4h.com.ua/files/7_viii_2020s.pdf [in Russian].
- [5] Panteikov, S. P. (2021). O temperaturakh protekanyia reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytu hazom CO s pozytsyi termodynamyky [On the temperatures of the reaction of reduction of iron from hematite by CO gas from the point of view of thermodynamics]. *Abstracts of the IX-th International Scientific and Practical Conference “Trends of development modern science and practice”* (P. 568—574). <https://doi.org/10.46299/ISG.2021.II.IX> [in Russian].
- [6] Panteikov, S. P. (2021). O vlyiany stepeny khymycheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu na vozmozhnost protekanyia reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytu hazom CO [On the influence of the degree of chemical affinity of substances for oxygen on the possibility of reactions of reduction of iron from hematite by CO gas]. *Abstracts of the X-th International Scientific and Practical Conference “Science foundations of modern science and practice”* (P. 640—648). <https://doi.org/10.46299/ISG.2021.II.X> [in Russian].
- [7] Panteikov, S. P. (2021). Opredelenye temperatur protekanyia reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytu hazom CO y hazyfykatsyy tvordoho uhleroda po standartnym znacheniyam entalpyy y entropyy [Determination of reaction temperatures for the reduction of iron from hematite by CO gas and gasification of solid carbon using standard enthalpy and entropy values]. *Abstracts of the XI-th International Scientific and Practical Conference “Modern aspects of science and practice”* (P. 558—564). <https://doi.org/10.46299/ISG.2021.II.XI> [in Russian].
- [8] Panteikov, S. P. (2021). Opredelenye temperatur protekanyia reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytu hazom CO y hazyfykatsyy tvordoho uhleroda po stepeny khymycheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu [Determination of reaction temperatures for the reduction of iron from hematite by CO gas and gasification of solid carbon based on the degree of chemical affinity of substances for oxygen]. *Abstracts of the XIII-th International Scientific and Practical Conference “Perspectives of development of science and practice”* (P. 596—605). <https://doi.org/10.46299/ISG.2021.II.XIII> [in Russian].
- [9] Panteikov, S. P. (2021). Rozrakhunok temperatur perebihu khimichnykh reaktsii protsesu stupinchastoho vidnovlennia zaliza z hematytu hazom CO i hazyfikatsii tverdoho vuhletsu za isnuichymy formulamy i za standartnymy znachenniamy entalpii ta entropii rehovyn [Calculation of the temperatures of chemical reactions of the process of stepwise reduction of iron from hematite by CO gas and gasification of solid carbon using existing formulas and standard values of enthalpy and entropy of substances]. *Zbirnyk naukovykh prats DDTU (tekhnichni nauky)*, (2(39)), 16—26. <https://doi.org/10.31319/2519-2884.39.2021.2> [in Ukrainian].
- [10] Panteikov, S. P. (2022). Rozrakhunok temperatur perebihu khimichnykh reaktsii protsesu stupinchastoho vidnovlennia zaliza z hematytu hazom CO i hazyfikatsii tverdoho vuhletsu za miramy khimichnoi sporidnenosti rehovyn do kysniu [Calculation of the temperatures of chemical reactions of the process of stepwise reduction of iron from hematite by CO gas and gasification of solid carbon based on measures of the chemical affinity of substances to oxygen]. *International Science Journal of Engineering & Agriculture*, 1(2), 1—8. <https://doi.org/10.46299/j.isjea.20220102.1> [in Ukrainian].

- [11] Nokhrina, O. I., Rozhikhina, I. D., & Hodosov, I. E. (2015). The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 91, 1—7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/91/1/012045> [in English].
- [12] Utuy, Ya. L., Ryzhonkov, D. Y., & Drozdov, N. N. (1984). Uhletermycheskoe vosstanovlenye smesei MnO_2 y Fe_2O_3 [Carbon-thermal reduction of mixtures of MnO_2 and Fe_2O_3]. *Yzv. vuzov. Chiornaia metallurhiya*, (11), 4—8 [in Russian].
- [13] Tovarovskyi, Y. H. (2003). *Domennaia plavka. Evoliutsiya, khod protsessov, problemy y perspektyvy* [Blast furnace smelting. Evolution, processes, problems and prospects]. Dnepropetrovsk: Porohy [in Ukrainian].
- [14] Raschiot termodynamycheskykh velychyn (etalpyy, entropyy, enerhyy Hybbsa) reaktsyi vosstanovleniya oksydov zheleza [Calculation of thermodynamic quantities (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of reduction reactions of iron oxides]. URL: <http://buzani.ru/zadachi/fizicheskaya-khimiya/1582-reaktsii-vosstanovleniya-oksidov-zheleza-zadachi-14-15> [in Russian].
- [15] Zadachy k razdelu “Osnovy termodynamiky” s resheniyami [Tasks for the section “Fundamentals of thermodynamics” with solutions]. URL: <http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/zadachi-k-razdelu-osnovy-termodinamiki.html> [in Russian].
- [16] Standartnyie entalpyy obrazovaniya $\Delta H_{obr.}^0$, standartnye enerhyy Hybbsa obrazovaniya $\Delta G_{obr.}^0$, neorhanycheskykh veshchestv y ykh standartnyie entropyy S^0 pry 298,15 K [Standard enthalpies of formation $\Delta H_{obr.}^0$, standard Gibbs enthalpies of formation $\Delta G_{obr.}^0$, inorganic substances and their standard entropies S^0 at 298.15 K]. URL: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/> [in Russian].
- [17] Lebid, V. I. (2005). *Fizychna khimiia* [Physical chemistry]. Harkiv: Folio [in Ukrainian].
- [18] Ellingham Diagrams. URL: https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf [in English].
- [19] 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> [in English].
- [20] Shemet, V. Ya., & Hulai, O. I. (2015). *Khimiia tverdoho tila: navch. posib* [Solid state chemistry: textbook. allowance]. Lutsk: RVV Lutskoho NTU [in Ukrainian].
- [21] Budenkova, N. M., & Yatskov, M. V. (2015). *Fizychna khimiia ta khimiia sylikativ. Navch. posibnyk* [Physical chemistry and chemistry of silicates. Textbook allowance]. Rivne: NUVHP [in Ukrainian].

Надійшла до редколегії 14.10.2024