

DOI: 10.31319/2519-2884.tm.2024.6

УДК 669.173 + 544–971

**Пантейков С. П.**, к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0002-0385-7603, e-mail: ser\_pant\_in@ukr.net

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

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

**Узунов І. І.**, здобувач другого (магістерського) рівня вищої освіти, e-mail: ivan\_uzunov@ukr.net  
Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

**Panteikov Serhii**, Candidate of Technical Sciences, Docent

**Bondarenko Yaroslav**, Postgraduate Student

**Romanenko Andrii**, Postgraduate Student

**Uzunov Ivan**, Master's Degree Student

Dniprovsky State Technical University, Kamianske

## РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ПРОЦЕСУ СТУПІНЧАСТОГО ВІДНОВЛЕННЯ МАРГАНЦЮ З ЙОГО ДІОКСИДУ ГАЗОМ СО І ГАЗИФІКАЦІЇ ТВЕРДОГО ВУГЛЕЦЮ ЗА МІРАМИ ХІМІЧНОЇ СПОРІДНЕНОСТІ РЕЧОВИН ДО КИСНЮ

*Наведені результати термодинамічного аналізу перебігу хімічних реакцій ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом СО і реакції газифікації твердого вуглецю (Белла-Будуара). Цілями роботи є отримання власних виразів для розрахунку числових значень вільної енергії Гіббса в залежності від температури за табличними значеннями стандартних ентальпій утворення та ентропій неорганічних речовин, а також побудова графічних залежностей енергії Гіббса від температури за допомогою формул з літературних джерел і отриманих виразів. Одержані числові значення граничних температур, вище за які хімічні реакції ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом СО і газифікації твердого вуглецю (Белла-Будуара) термодинамічно можуть або не можуть перебігати.*

**Ключові слова:** хімічна реакція, монооксид вуглецю, відновлення, оксид марганцю, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса, гранична температура, діоксид марганцю, термодинаміка.

*The results of a thermodynamic analysis of the course of chemical reactions of the stepwise reduction of manganese from its dioxide with CO gas and the gasification reaction of solid carbon (Bella-Boudoir) are presented. The goals of the work are to obtain eigenexpressions for calculating the numerical values of the Gibbs free energy depending on temperature using tabulated values of the standard enthalpies of formation and entropies of inorganic substances, as well as to construct graphical dependences of the Gibbs energy on temperature using formulas from literary sources and obtained expressions. Numerical values of the boundary temperatures are obtained above which the chemical reactions of the stepwise reduction of manganese from its dioxide with CO gas and the chemical reaction of gasification of solid carbon (Bella-Boudoir) can or cannot thermodynamically proceed.*

**Keywords:** chemical reaction, carbon monoxide, reduction, manganese oxide, enthalpy, entropy, Gibbs energy, boundary temperature, manganese dioxide, thermodynamics.

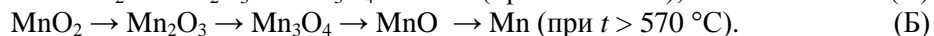
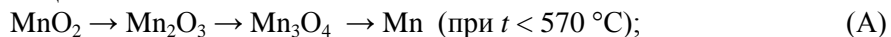
### Постановка проблеми

При виплавці переробних чавунів марганець у доменну піч потрапляє із застосовуваною сировиною — агломератом, а іноді — і в складі доданих невеликих кількостей марганцевих руд, а при виплавці феромарганцю — у складі марганцевого агломерату або марганцевих руд. У давнину при виплавці сталеві криці в сиродутних горнах і стрічкових печах як сировину використовували різні залізні руди, які також часто містили у своєму складі марганець.

Марганець у рудах знаходиться головним чином у вигляді  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  і  $Mn_3O_4$ , а в агломераті — у вигляді силікатів марганцю (кремнекислого марганцю) —  $MnO \cdot SiO_2$  (метасилікат марганцю(II), хімічна формула  $MnSiO_3$ , мінерал — родоніт) і  $(MnO)_2 \cdot SiO_2$  (ортосилікат марганцю(II), хімічна формула  $Mn_2SiO_4$ , мінерал — тефроїт).

Термодинаміка процесів термічного відновлення металевого Mn з його оксидів  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  та MnO різними відновниками становить значний практичний інтерес при розробці та впровадженні технологій прямого відновлення марганцю із марганцевмісної сировини, а також заліза із залізвмісної сировини, яка теж містить оксиди марганцю, що важливо для підвищення частки відновленого марганцю при виробництві Fe–Mn та ступеня ресурсозбереження при отриманні заліза за рахунок збільшення в ньому вмісту марганцю, дозволяючи знижувати витрату марганцевмісних феросплавів і матеріалів при отриманні кінцевого «залізного» продукту.

Загальновідомо [1], що процес відновлення марганцю з його оксидів протікає ступінчато — відповідно до принципу послідовних перетворень, тобто шляхом послідовного переходу від вищого оксиду до нижчого, від нижчого до ще нижчого, а в самому кінці — від найнижчого оксиду до металевого марганцю:



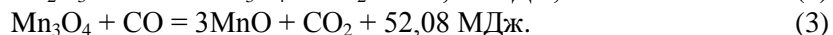
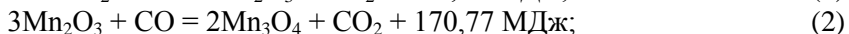
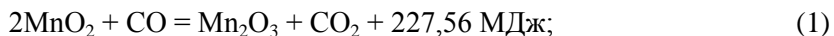
Металургів, як правило, цікавить високотемпературна схема (B) відновлення марганцю.

Вважається, що цей процес ступінчастого відновлення марганцю міг перебігати як у стародавніх сиродутних печах, так і проходить у сучасних доменних та інших відновних печах за рахунок взаємодії оксидів марганцю як з відновлювальними газами (непряме відновлення) CO і  $H_2$  (якщо останній присутній в атмосфері печі як відновник), так і з твердим вуглецем C (пряме відновлення) вугілля або коксу відповідно [1].

Зважаючи на наявність у шахтних протиточних відновлювальних печах для отримання заліза із залізвмісної сировини (сиродутних горнах, штюкофенах, блауофенах, доменних печах тощо) завантажуваного до них коксу або деревного вугілля, утворюється значна кількість відновлювального газу CO в результаті неповного (тобто при нестачі кисню) горіння вуглецю, що міститься у зазначених матеріалах, за реакцією:  $2C + O_2 = 2CO$ . Тому пряме відновлення марганцю твердим вуглецем часто зводять до непрямого відновлення газом CO. У зв'язку з цим актуальності набувають питання термодинамічного аналізу процесу непрямого (і прямого також) відновлення марганцю з його діоксиду за рахунок відновного газу CO.

#### Аналіз останніх досягнень та публікацій

Відомо [1], що при відновленні марганцю в рудно-термічних шахтних печах відновним газом CO з кожного більш вищого оксиду марганцю можна відновити його наступний нижчий оксид:



Чітка точка зору про умови перебігу зазначених відновлювальних процесів у металургійній науці до сьогоднішнього дня відсутня.

За однією версією [2]  $Mn_2O_3$  та частково  $Mn_3O_4$  відновлюється з  $MnO_2$  на верхніх горизонтах засипу при 300—400 °C з виділенням тепла. Відновлення решти  $Mn_3O_4$  і MnO відповідно за реакціями (2) і (3) відбувається в шахті печі при 400—800 °C. При використанні марганцевистого агломерату  $Mn_3O_4$  та MnO відновлюються при агломерації.

За другою версією [3] відновлення  $Mn_2O_3$  з  $MnO_2$  починається при 500 °C або за більш низької температури. Приблизно при цих же температурах віддає свій кисень оксид  $Mn_2O_3$ , утворюючи  $Mn_3O_4$  — міцніший оксид, тому з нього MnO відновлюється в інтервалі температур 570—1050 °C. При цьому частина  $Mn_3O_4$  і частина MnO відновлюється відповідно з  $MnO_2$  та  $Mn_2O_3$ . Оксид  $Mn_3O_4$  зазвичай випаровується (вірніше спочатку виганяється металевий Mn, а у верхніх горизонтах він окислюється до  $Mn_3O_4$  і в такому вигляді йде з печі).

За третьою версією [4] вищі оксиди марганцю  $Mn_2O_3$  і  $Mn_3O_4$  відновлюються практично до кінця вже при 400—500 °C. Відновлення MnO з  $Mn_3O_4$  перебігає в інтервалі 600—1000 °C.

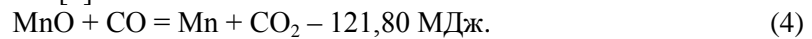
При створенні кінетичної моделі процесу відновлення оксидів Mn газом CO автори роботи [5] вважали, що оксид  $Mn_3O_4$  відновлювався відразу з оксиду  $MnO_2$ , а оксид  $MnO$  відновлювався з оксиду  $Mn_3O_4$  за реакцією (3), тобто відновлення оксиду  $MnO$  відбувалося не за тристадійною схемою  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$  (тобто за реакціями (1)—(3)), а за двостадійною схемою  $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ .

Автори роботи [6] встановили, що при нагріванні у відновній атмосфері  $MnO$  відновлювався з  $MnO_2$  за одну стадію при температурі, що нижча за  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , при цьому швидкість цього відновлення залежала від розміру частинок первинного оксиду і концентрації CO. Коли температура досягала  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , присутній  $MnO_2$  швидко розкладався до  $Mn_2O_3$ , з якого продовжував відновлюватися  $MnO$ .

Авторами роботи [7] виявлено, що температури відновлення залежать від типу руди, але при  $70\%$  CO і  $30\%$   $CO_2$  оксиди марганцю в усіх рудах через 1 годину при температурі  $800\text{ }^\circ\text{C}$  перетворювалися на  $MnO$ .

З приводу відновлення Mn з оксиду  $MnO$  газом CO також існують різні теорії.

За однією з них (Шаповалов А.Н.) Mn з  $MnO$  може відновлюватися газом CO за реакцією непрямого відновлення газом CO [1]:



Цю точку зору можна зустріти і у сучасних наукових роботах [8, 9].

За іншою теорією (Готліб А.Д.) передбачається, що для перебігу реакції (4) непрямого відновлення марганцю потрібно менше  $0,01\%$   $CO_2$  в газовій фазі, а в реальних умовах відновлювальної плавки це недосяжно; при цьому навіть при невеликих кількостях  $CO_2$  можлива зворотна реакція (4). Суто на підставі невідповідності реального складу газової фази в відновлювальній печі зазначеним умовам, які дозволяють перебіг реакції (4), приймають, що Mn з  $MnO$  в реальних умовах може відновлюватися тільки прямим шляхом, тобто за рахунок твердого вуглецю C. Дане положення про вміст  $CO_2$  в газовій фазі було вперше викладено Готлібом А.Д., у якого автори всіх наступних робіт, очевидно, просто копіювали цю фразу в свої роботи.

Ще одна теорія (Щербаков В.П., Борнацький І.І.) передбачає, що непрямим шляхом (за рахунок газу CO) Mn з  $MnO$  відновлюється значно важче, ніж Fe з  $FeO$ , тому реакція (4) непрямого відновлення марганцю в умовах реальної відновлювальної плавки практично неможлива, а Mn з  $MnO$  відновлюється тільки прямим шляхом, та й то частково.

На підставі двох останніх теорій вважають, що заключна стадія відновлення марганцю з його оксидів — це ендотермічна реакція прямого відновлення Mn з  $MnO$  твердим вуглецем C коксу або деревного вугілля [1]:



а кількість відновлюваного Mn, відповідно до реакції (4a), істотно зростає з підвищенням температури.

При цьому вказується [2], що здійснення цього процесу в стандартних умовах стає термодинамічно можливим, починаючи з  $1430\text{ }^\circ\text{C}$ , а в доменній печі Mn з  $MnO$  відновлюється при частковому зв'язуванні його з вуглецем у вигляді карбіду, і ця обставина забезпечує відновлення марганцю твердим вуглецем за більш низьких температур, ніж  $1430\text{ }^\circ\text{C}$ .

За іншою теорією [3] металевий Mn відновлюється твердим вуглецем з  $MnO$ , починаючи з  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ; у присутності Fe відновлення починається при  $1030\text{ }^\circ\text{C}$ , а в помітних кількостях (від  $15$  до  $73\%$ ) — при  $1200$ — $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , при цьому не зрозуміла «прискорювальна» дія заліза. При відновленні графітом у вакуумі процес починається при температурі  $850$ — $900\text{ }^\circ\text{C}$  і закінчується при  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , що теж викликає сумнів. В умовах доменної печі Mn не повністю переходить до чавуну — зазвичай переходить  $40$ — $60\%$  всього Mn;  $5$ — $10\%$  виноситься з газом, а решта йде до шлаку.

Газ CO утворюється у відновній печі не тільки за наведеною вище реакцією горіння твердого вуглецю C при нестачі окислювача, а й за рахунок реакції газифікації твердого вуглецю C, більш відомої як реакція Белла-Будуара [1]:



яка є важливою з точки зору забезпечення непрямого відновлення у печі насамперед оксидів Fe, а також оксидів Mn та інших оксидів, що містяться в залізних та інших рудах, а також в агломератах [10].

При цьому частина вчених-металургів (Шаповалов А.Н., Готліб А.Д., Попель С.І.) все ж таки намагається пояснювати реакцію (4а) прямого відновлення «відновленням марганцю через газову фазу» (теорія Г.І. Чуфарова) — за рахунок сумарного перебігу реакцій (4) і (5), з яких і виводять реакцію (4а), говорячи про можливість відновлення Mn з MnO газом CO (4) «в присутності твердого вуглецю». Таким чином виходить, що пряме відновлення марганцю в доменній печі повністю відсутнє, адже процес прямого відновлення марганцю з MnO зводиться (як і заліза з FeO) до його непрямого відновлення газом CO. Це положення і зараз можна зустріти у конспектах лекцій і навчальних посібниках, що створені для навчання здобувачів металургійного і хімічного напрямків у закладах вищої освіти.

Незважаючи на наявність значної кількості робіт інших авторів щодо відновлення марганцю газом CO попередній термодинамічний аналіз умов перебігу всіх реакцій ступінчастого відновлення Mn, як і термодинамічний аналіз реакції газифікації твердого вуглецю, з побудовою графічних залежностей не проводилися, хоча у літературі є формули для розрахунку вільної енергії Гіббса та констант рівноваги всіх цих реакцій. Однак такий термодинамічний аналіз необхідний, оскільки дозволяє визначити діапазон допустимих значень температур перебігу кожної із зазначених реакцій, що з позицій другого початку термодинаміки дозволило б з упевненістю констатувати про можливість (або неможливість) їх існування при реальних температурах металургійного процесу, з'ясувавши при цьому, що ж буде відновником на кожній стадії ступінчастого процесу відновлення марганцю, і визначити числові значення граничних (рівноважних) температур, вище або нижче за які можливі процеси в кожній стадії відновлювальної схеми (Б) та при газифікації твердого вуглецю для збільшення концентрації CO у пічних газах.

#### Формулювання мети дослідження

Враховуючи проведений критичний аналіз існуючих літературних джерел щодо наукових теорій, що пояснюють перебіг процесу ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду і реакції Белла-Будуара, цілями даної роботи є:

- отримання за табличними значеннями стандартних ентальпій утворення та ентропій неорганічних речовин власних виразів для розрахунку числових значень вільної енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  в залежності від температури T для хімічних реакцій ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом CO і Белла-Будуара.
- отримання за допомогою формул з літературних джерел та отриманих власних виразів графічних температурних залежностей числових значень вільної енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  для хімічних реакцій ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом CO і Белла-Будуара.
- отримання числових значень граничних (рівноважних) температур  $T_{sp}$ , вище за які хімічні реакції ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом CO і Белла-Будуара термодинамічно можуть або не можуть перебігати.

#### Виклад основного матеріалу

Термодинаміка процесів термічного відновлення марганцю з його оксидів різними відновниками, як і аналогічний процес відновлення заліза, становить значний інтерес з точки зору підвищення ступеня ресурсозбереження технологій прямого відновлення заліза (чавуну або сталі) із залізвмісної сировини (руда, агломерат, концентрат тощо) при їх розробці та вдосконаленні. Через те, що майже в усіх залізних рудах і в агломератах присутній марганець (Mn) у вигляді його оксидів у різних концентраціях, то його відновлення в одержуваному залізі дозволить економити коштовні феросплави та інші матеріали, що містять марганець.

Зазначені процеси відновлення марганцю (так само, як заліза та інших металів) відносяться до складних гетерогенних фізико-хімічних процесів, в яких беруть участь тверді, рідкі та газоподібні речовини. Як відновники марганцю (Mn) з його оксидів (із

марганецьвмісної сировини) зазвичай використовують речовини, що мають вищий ступінь хімічної спорідненості до кисню [11], ніж марганець та його оксиди — зазвичай це: твердий вуглець С (вугілля, кокс) і відновлювальні гази — супутній вуглецю монооксид вуглецю СО та водень Н<sub>2</sub> (у цій роботі відновлення воднем не розглядається).

Проаналізуємо реакції (1)—(4) непрямого відновлення марганцю з його оксидів газом СО та реакцію (5) Белла-Будуара за допомогою виразів з літератури, використовуючи непрямий метод (Г. Еллінгема).

З курсу фізичної хімії та заснованої на її положеннях теорії металургійних процесів відомі такі хімічні реакції окислення Mn до MnO, MnO до Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до MnO<sub>2</sub>, С до СО, СО до СО<sub>2</sub> та різні рівняння (Шаповалова А.Н., Готліба А.Д., Борнацького І.І., Турчаніна М.А., Гасіка М.І., Круглякової Л.А., Ахметова Т.Г.) для обчислення енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  цих реакцій залежно від температури  $T$ :



$$\Delta G_T^0 = -770372 + 47,460 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (6.1)$$

$$\Delta G_T^0 = -722000 + 212,780 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (6.2)$$

$$\Delta G_T^0 = -770372 + 123,000 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (6.3)$$

$$\Delta G_T^0 = -769800 + 120,600 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (6.4)$$

$$\Delta G_T^0 = -770372 + 119,492 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (6.5)$$



$$\Delta G_T^0 = -464534 + 234,120 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (7.1)$$



$$\Delta G_T^0 = -210510 + 168,540 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (8.1)$$



$$\Delta G_T^0 = -155213 + 201,580 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (9.1)$$



$$\Delta G_T^0 = -221120 + 179,750 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (10.1)$$

$$\Delta G_T^0 = -204200 + 178,600 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (10.2)$$



$$\Delta G_T^0 = -565390 + 175,170 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2; \quad (11.1)$$

$$\Delta G_T^0 = -566307 + 175,470 \cdot T, \text{ Дж/моль } \text{O}_2. \quad (11.2)$$

На рис. 1 наведені побудовані графічні залежності розрахованих за формулами (6.1)—(6.5), (7.1), (8.1), (9.1), (10.1), (10.2), (11.1), (11.2) числових значень вільної енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  від температури  $T$ , за якими можна робити висновки про температурну зміну ступеня хімічної спорідненості до кисню зазначених у лівій частині наведених хімічних реакцій (6)—(11) початкових речовин (елементів і сполук).

Температура, при якій перетинаються дві лінії значень енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  (одна — лінія для кожної з реакцій (6)—(9) утворення оксиду Mn та реакції (10) окислення твердого вуглецю С до СО, друга — лінія для реакції (11) окислення СО до СО<sub>2</sub>), відповідає однаковому значенню ступеня хімічної спорідненості до кисню марганцю (реакція (6)) або його нижчого оксиду (реакції (7)—(9)), або СО (реакція (11)) та відновника (яким у реакціях (1)—(4) є газ СО (реакція 11), а в реакції (6) — твердий вуглець С (реакція (10))), при цьому має дотримуватися умова рівності  $\Delta G_T^0$  [12] цих двох реакцій, наприклад  $\Delta G_T^0 \text{ 6} = \Delta G_T^0 \text{ 11}$ . Тобто зазначені точки перетину відповідають тим температурам, при яких досягається рівновага як реакцій відновлення оксидів марганцю з їх більш вищих оксидів (реакції (1)—(3)), так і марганцю з MnO (реакція (4)) газом СО, а також реакції Белла-Будуара (5).

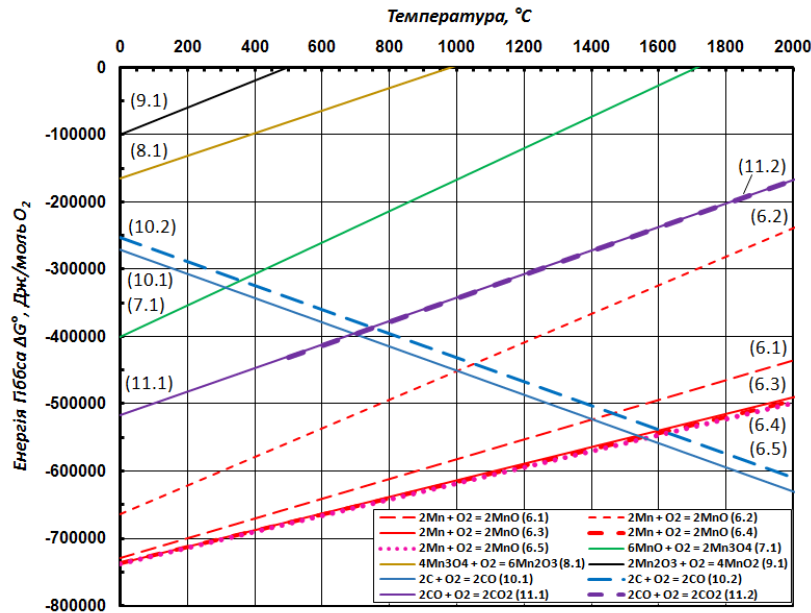


Рис. 1. Залежності енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  від температури  $T$  для реакцій (6)—(11), що розраховані за виразами (6.1)—(6.5), (7.1), (8.1), (9.1), (10.1) і (10.2), (11.1) і (11.2) з літературних джерел

У прямому напрямку хімічні реакції (1)—(5) будуть перебігати у тому діапазоні температур, де відновник матиме менше числове значення вільної енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$ , тобто більший ступінь хімічної спорідненості до кисню, ніж відновлювана речовина (відповідно нижчий оксид марганцю з його вищого оксиду, Mn з MnO, CO з  $CO_2$ ).

Дані, які одержані за формулами з літературних джерел і наведені у вигляді графічних залежностей на рис. 1, мають деяку розбіжність, тому для їх перевірки проведемо термодинамічний аналіз, що включає отримання власних формул для розрахунку числових значень енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  в залежності від температури  $T$  для реакцій (6)—(11).

Отримання формул здійснювалося за методикою, що описана в джерелах [13, 14], із застосуванням табличних значень стандартних ентальпій утворення та ентропій неорганічних речовин, що наводяться в літературі [15]; числові значення необхідних з них наведено в роботах [16, 17].

Формули для розрахунку значень енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  реакцій (6)—(11) залежно від температури  $T$  (у К), що виведені [17] за зазначеною методикою, відповідно мають вигляд:

$$\text{для реакції (6) — } \Delta G_T^0 = -770200 + 146,04 \cdot T, \text{ Дж/моль } O_2; \quad \text{(VI)}$$

$$\text{для реакції (7) — } \Delta G_T^0 = -464600 + 264,42 \cdot T, \text{ Дж/моль } O_2; \quad \text{(VII)}$$

$$\text{для реакції (8) — } \Delta G_T^0 = -195920 + 161,52 \cdot T, \text{ Дж/моль } O_2; \quad \text{(VIII)}$$

$$\text{для реакції (9) — } \Delta G_T^0 = -170560 + 213,56 \cdot T, \text{ Дж/моль } O_2; \quad \text{(IX)}$$

$$\text{для реакції (10) — } \Delta G_T^0 = -221040 - 178,56 \cdot T, \text{ Дж/моль } O_2; \quad \text{(X)}$$

$$\text{для реакції (11) — } \Delta G_T^0 = -565980 + 172,78 \cdot T, \text{ Дж/моль } O_2. \quad \text{(XI)}$$

Залежність числових значень енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  від температури  $T$  (у °C) для хімічних реакцій (6)—(11) за наведеними вище отриманими власними виразами (VI)—(XI) ілюструє рис. 2, за якими можна оцінити температурну зміну ступеня хімічної спорідненості до кисню вказаних у лівій частині реакцій (6)—(11) початкових речовин, які є продуктами відновлення та відновниками у реакціях (1)—(5).

Значення граничних температур  $T_{ep}$  для реакцій (1)—(5) знаходяться у точках перетину ліній  $\Delta G_T^0$  2-х реакцій окислення (для реакцій (1)—(4) вони за межами рис. 2) відповідних для кожної реакції (1)—(5) речовин (продукту відновлення і відновника), при цьому дотримується умова рівності значень  $\Delta G_T^0$  цих двох окислювальних реакцій.

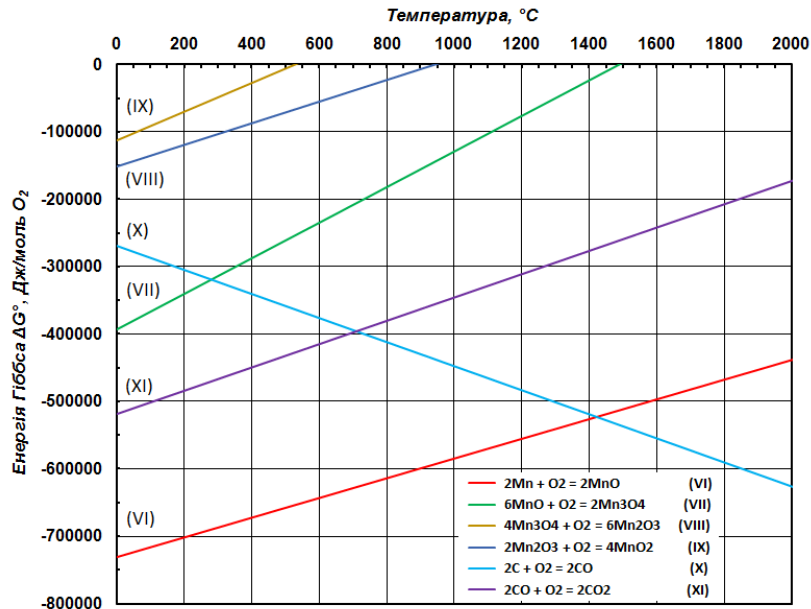


Рис. 2. Залежності вільної енергії Гіббса  $\Delta G_T^0$  від температури  $T$  для реакцій (6)—(11), що розраховані за виведеними формулами (VI)—(XI)

Числові значення граничних температур  $T_{ep}$  для реакцій (1)—(5) на рис. 2, як і на рис. 1, визначаються за точками перетину ліній  $\Delta G_T^0$  кожної з реакцій (6)—(10) із лінією  $\Delta G_T^0$  реакції (11), при цьому досягаються умови рівності значень  $\Delta G_T^0$  у реакціях кожної пари:  $\Delta G_T^0 9 = \Delta G_T^0 11$ ,  $\Delta G_T^0 8 = \Delta G_T^0 11$ ,  $\Delta G_T^0 7 = \Delta G_T^0 11$ ,  $\Delta G_T^0 6 = \Delta G_T^0 11$ ,  $\Delta G_T^0 10 = \Delta G_T^0 11$ . Температури у точках перетину відповідають тим значенням  $T_{ep}$ , при яких досягається рівноважний стан кожної з реакцій (1)—(5) відповідно; при цьому треба зауважити, що для аналізу термодинамічних умов можливості перебігу реакцій (1)—(4) потрібно брати хімічну реакцію (11) окислення CO до  $CO_2$ , а не реакцію (10) окислення твердого вуглецю C до CO, і тим паче не реакцію окислення C до  $CO_2$ . У відповідності до рис.1 і рис. 2 у прямому напрямку хімічні реакції (1)—(5) будуть проходити в області значень  $\Delta G_T^0 < 0$  для реакцій (6)—(11) і в діапазоні температур перебігу  $T_{np}$  (рис. 1 і рис. 2), де відновник (CO у реакціях (1)—(4) або твердий вуглець C у реакції (5)) матиме менше числове значення вільної енергії  $\Delta G_T^0$ , тобто більш високу міру хімічної спорідненості до кисню, ніж відновлювана речовина (нижчий оксид марганцю у реакціях (1)—(3), марганець у реакції (4), відновний газ CO у реакції (5)).

Для наочності отриманих результатів всі числові значення граничних температур  $T_{ep}$  для реакцій (1)—(5) і температур їх перебігу  $T_{np}$ , що знайдені непрямым способом за формулами розрахунку  $\Delta G_T^0$  для реакцій (6)—(11), занесемо до табл. 1.

Таблиця 1. Значення температур  $T_{zp}$  і  $T_{np}$  для хімічних реакцій (1)—(5)

Хімічні реакції	Формули розрахунку $\Delta G_T^0$	Розрахункові значення $T_{zp}$ і діапазону $T_{np}$ , °C
$2\text{MnO}_2 + \text{CO} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + Q_1$ (1)	(9.1) і (11.1)	$T_{zp} = -21093,485$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(9.1) і (11.2)	$T_{zp} = -15744,696$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(IX) і (XI)	$T_{zp} = -9969,420$ ; $T_{np} > T_{zp}$
$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 + Q_2$ (2)	(8.1) і (11.1)	$T_{zp} = 53253,395$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	(8.1) і (11.2)	$T_{zp} = 51068,558$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	(VIII) і (XI)	$T_{zp} = 32592,009$ ; $T_{np} < T_{zp}$
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{MnO} + \text{CO}_2 + Q_3$ (3)	(7.1) і (11.1)	$T_{zp} = -1983,874$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(7.1) і (11.2)	$T_{zp} = -2008,260$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(VII) і (XI)	$T_{zp} = -1379,285$ ; $T_{np} > T_{zp}$
$\text{MnO} + \text{CO} = \text{Mn} + \text{CO}_2 - Q_4$ (4)	(6.1) і (11.1)	$T_{zp} = -7670,402$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	(6.1) і (11.2) (6.2)	$T_{zp} = -7558,434$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	i (11.1)	$T_{zp} = 3891,052$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(6.2) і (11.2) (6.3)	$T_{zp} = 3899,956$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	i (11.1)	$T_{zp} = -3929,116$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	(6.3) і (11.2) (6.4)	$T_{zp} = -4162,175$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	i (11.1)	$T_{zp} = -4018,831$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	(6.4) і (11.2) (6.5)	$T_{zp} = -3981,639$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	i (11.1)	$T_{zp} = -3954,562$ ; $T_{np} < T_{zp}$
	(6.5) і (11.2)	$T_{zp} = -3918,450$ ; $T_{np} < T_{zp}$
(VI) і (XI)	$T_{zp} = -7910,248$ ; $T_{np} < T_{zp}$	
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} - Q_5$ (5)	(10.1) і (11.1)	$T_{zp} = 696,993$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(10.2) і (11.1)	$T_{zp} = 747,974$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(10.1) і (11.2)	$T_{zp} = 698,756$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(10.2) і (11.2)	$T_{zp} = 749,699$ ; $T_{np} > T_{zp}$
	(X) і (XI)	$T_{zp} = 708,784$ ; $T_{np} > T_{zp}$

Про умови перебігу кожної з хімічних реакцій (1)—(5) у табл. 1 свідчать знаки «>» і «<» між  $T_{np}$  і  $T_{zp}$ : знак «>» означає, що реакція проходить у діапазоні температур перебігу  $T_{np}$ , які вище значення граничної температури  $T_{zp}$ , знак «<» — реакція проходить у діапазоні температур, які нижче значення граничної температури  $T_{zp}$ .

Проаналізуємо дані, що отримані за наявними виразами з літературних джерел у даній роботі (непрямий метод) та у попередній статті авторів (прямий метод) [16].

Для кожної з хімічних реакцій (1)—(5) існує своє певне значення граничної температури  $T_{zp}$ , до якого або понад яке жодна з них не може перебігати, при цьому і самі  $T_{zp}$  та  $T_{np}$  різняться своїми числовими значеннями.

Так, за даними попередньої роботи [16] хімічна реакція (1) може перебігати при значеннях термодинамічних (теоретичних) температур  $T_{np}$ , що є нижчими за її граничну температуру



перебігу  $T_{sp}$ , яка дорівнює 432,157 °С (що викликає деякий сумнів відносно цього значення), а за даними цієї роботи — при таких значеннях  $T_{np}$ , що є вищими за її граничну температуру перебігу  $T_{sp}$ , яка дорівнює –21093,485 °С або –15744,696 °С (табл. 1). Тобто, встановити точні (істинні) теоретичне значення  $T_{sp}$  і  $T_{np}$  для реакції (1) за літературними даними неможливо через розбіжність і суперечливість отриманих результатів.

Хімічна реакція (2) перебігає при значеннях  $T_{np}$ , що є нижчими за її  $T_{sp}$ , однак встановити її точне теоретичне значення за літературними даними також неможливо через значну розбіжність отриманих результатів: 5454,086 °С [16], 53253,395 °С або 51068,558 °С (табл. 1).

Хімічна реакція (3) перебігає при значеннях  $T_{np}$ , що є вищими за її  $T_{sp}$ , однак за літературними даними встановити її точне теоретичне значення також неможливо знов-таки через розбіжність отриманих результатів: –1094,773 °С [16], –1983,874 °С або –2008,260 °С (табл. 1).

Хімічна реакція (4) може перебігати лише при значеннях термодинамічних температур  $T_{np}$ , що, за одними даними, є нижчими за її  $T_{sp}$ , а за іншими даними, є вищими за її  $T_{sp}$ , при цьому самі  $T_{sp}$  також різняться своїми числовими значеннями — у першому випадку це –7406,556 °С, –7670,402 °С, –7393,222 °С [16], –7670,402 °С, –7558,434 °С, –3929,116 °С, –4162,175 °С, –4018,831 °С, –3981,639 °С, –3954,562 °С, –3918,450 °С (табл. 1), у другому випадку це 67523,196 °С [16], 3891,052 °С або 3899,956 °С (табл. 1). Тобто, встановити точне теоретичне значення  $T_{sp}$  реакції (4) неможливо також через розбіжність і суперечливість отриманих результатів.

Хімічна реакція (5) перебігає при значеннях  $T_{np}$ , що є вищими за її  $T_{sp}$ , однак за літературними даними встановити її точне теоретичне значення знов-таки неможливо також через розбіжність отриманих результатів: 696,965 °С, 705,468 °С [16], 696,993 °С, 747,974 °С, 698,756 °С, 749,699 °С (табл. 1) або  $\approx 557$  °С [18].

Незважаючи на розбіжність і суперечливість отриманих результатів за формулами з різних літературних джерел, всі вони свідчать про можливість перебігу реакцій (2), (3) і (5) і неможливості перебігу реакції (4), однак не зовсім зрозуміло, чи може перебігати реакція (1) при температурах реального процесу у відновних печах.

Проаналізуємо дані, що отримані за виведеними (власними) виразами, що наведені у цій і попередній [16] статтях.

Відповідно до цих виразів хімічна реакція (1) може перебігати при значеннях  $T_{np}$ , що є вищими за її  $T_{sp}$ , теоретичне значення якої як за прямим [16], так і за непрямим (табл. 1) методами становить –9969,42 °С.

Хімічна реакція (2) може перебігати при значеннях  $T_{np}$ , що є нижчими за її  $T_{sp}$ , теоретичне значення якої як за прямим [16], так і за непрямим (табл. 1) методами становить 32592,009 °С.

Хімічна реакція (3) може перебігати при значеннях  $T_{np}$ , що є вищими за її  $T_{sp}$ , теоретичне значення якої як за прямим [16], так і за непрямим (табл. 1) методами становить –1379,285 °С.

Хімічна реакція (4) може перебігати при значеннях  $T_{np}$ , що є нижчими за її  $T_{sp}$ , теоретичне значення якої як за прямим [16], так і за непрямим (табл. 1) методами становить –7910,248 °С.

Хімічна реакція (5) може перебігати при значеннях  $T_{np}$ , що є вищими за її  $T_{sp}$ , теоретичне значення якої як за прямим [16], так і за непрямим (табл. 1) методами становить 708,784 °С.

Враховуючи повний збіг отриманих даних за виразами з власними (виведеними) виразами за двома (прямим і непрямим) методами, можна із значним ступенем вірогідності вважати числові значення граничної температури  $T_{sp}$  для реакцій (1)—(5) достовірними, що свідчить про можливість перебігу реакцій (1)—(3) відновлення  $Mn_2O_3$  з  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  з  $Mn_2O_3$  і  $MnO$  з  $Mn_3O_4$  газом  $CO$ , реакції Белла-Будуара (5) газифікації твердого вуглецю і неможливості перебігу реакції (4) відновлення марганцю з  $MnO$  газом  $CO$  при температурах реального процесу у

відновних печах. Це також підтверджує те, що газ CO не є відновником марганцю на останній стадії ступінчастого відновлення з MnO за схемою (Б), спростовуючи будь-які теорії і припущення про можливість відновлення Mn з MnO газом CO.

#### Висновки

Для хімічних реакцій ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом CO і реакції газифікації твердого вуглецю (Белла-Будуара) за табличними значеннями стандартних ентальпій утворення та ентропій неорганічних речовин отриманні власні вирази для розрахунку числових значень вільної енергії Гіббса в залежності від температури. Побудовані графіки температурних залежностей вільної енергії Гіббса за допомогою формул з літературних джерел та отриманих виразів. Для хімічних реакцій ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом CO встановлено наступне:

1. Відновлення  $Mn_3O_4$  з  $MnO_2$  газом CO можливе понад термодинамічну температуру, значення якої складає  $-9969$  °C, тобто теоретично реакція (1) може перебігати при будь-яких температурах реального процесу у відновних печах, хоча це не зовсім співпадає також з даними літературних джерел, адже відповідно до виразів з роботи [19] відновлення можливе лише до  $432$  °C [16]).

2. Відновлення  $Mn_3O_4$  з  $Mn_2O_3$  газом CO можливе нижче термодинамічної температури, значення якої складає  $32592$  °C, тобто теоретично реакція (2) може перебігати при будь-яких температурах реального процесу у відновних печах, що також підтверджується даними з літературних джерел.

3. Відновлення MnO з  $Mn_3O_4$  газом CO можливе понад термодинамічну температуру, значення якої складає  $-1379$  °C, тобто теоретично реакція (3) може перебігати при будь-яких температурах реального процесу у відновних печах, що підтверджується також даними з літературних джерел.

4. Відновлення Mn з MnO газом CO можливе нижче термодинамічної температури, значення якої складає  $-7910$  °C, тобто реакція (4) не може перебігати при всіх температурах реального процесу у відновних печах, про що свідчать також і дані з літературних джерел.

5. Газифікація твердого вуглецю C за реакцією Белла-Будуара можлива понад термодинамічну температуру, значення якої складає  $709$  °C, тобто реакція (5) може перебігати при всіх високих (вищих за  $709$  °C) температурах реального процесу у відновних печах, що також підтверджується літературними даними.

#### Список використаної літератури

1. Технологія доменного процесу. URL: <https://studfile.net/preview/5390993/page:2/> (дата звернення: 12.10.2024 р.).
2. Мовчан В. П., Бережний М. М. *Основи металургії*. Дніпропетровськ: Пороги, 2001. 336 с.
3. Ефименко Г. Г., Гиммельфарб А. А., Левченко В. Е. *Металлургия чугуна*. К.: Вища школа, 1974. 288 с.
4. Термодинамика восстановления марганца. URL: <https://studfile.net/preview/3321303/> (дата звернення: 12.10.2024 р.).
5. Kwon E.-H., Lee J.-A., Han J.-W. Modified Unreacted Core Model for Reduction of Manganese Ore by CO Gas. *Met. Mater. Int.*, 28. 2022. Pp. 1517—1524.
6. Larssen T. A., Senk D., Tangstad M. Reduction of Manganese Ores in CO-CO<sub>2</sub> Atmospheres. *Metall Mater Trans B*, 52. 2021. Pp. 363—381.
7. Ringdalen E., Gjøvik J. E., Larssen T. A., Tangstad M. Pretreatment of Manganese Ores in Different Gas-Atmospheres – a Method to Reduce Energy Consumption and CO<sub>2</sub> Emissions in Mn-Alloy Production. *Proceedings of the 16-th International Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI)*. Trondheim, Norway. 27–29 September. 2021. Pp. 1—12.
8. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Gaseous Reduction of Manganese Ores: A Review and Theoretical Insight. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. August, 2019. Pp. 1—18.

9. Yastreboff M., Ostrovski O., Ganguly S. Carbothermic Reduction of Manganese from Manganese Ore and Ferromanganese Slag. *The Proceedings of INFACON 8*. Beijing, China. 7—10 June. 1998. Pp. 263—270.
10. Камкіна Л. В., Надточій А. А., Анкудінов Р. В., Бабенко О. В. *Системи технологій промисловості*. Частина 1: Конспект лекцій. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. 53 с.
11. 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: 12.10.2024 р.).
12. Турчанин М. А. *Теория и технология металлургического производства. Ч. 1. Теория металлургических процессов*: учеб. пособ. к практическим занятиям и изучению дисциплины. Краматорск: ДГМА, 2008. 80 с.
13. 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: 12.10.2024 р.).
14. Задачи к разделу Основы термодинамики с решениями. URL: <http://zadachi-pokhimii.ru/obshaya-himiya/zadachi-k-razdelu-osnovy-termodinamiki.html> (дата звернення: 12.10.2024 р.).
15. Стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{обр.}$ , стандартные энергии Гиббса образования  $\Delta G_{обр.}$  неорганических веществ и их стандартные энтропии  $S^0$  при 298,15 К. URL: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/> (дата звернення: 12.10.2024 р.).
16. Пантейков С. П., Бондаренко Я. І., Романенко А. А., Узунов І. І. Аналіз процесів ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом СО і газифікації твердого вуглецю з позицій термодинаміки. *Сучасні проблеми металургії*. № 27. 2024. С. 97—113. URL: <https://journals.nmetau.edu.ua/index.php/mpm> (дата звернення: 12.10.2024 р.).
17. Пантейков С. П. Визначення температур перебігу реакцій відновлення марганцю з його діоксиду газом СО і газифікації твердого вуглецю за хімічною спорідненістю речовин до кисню. “*Стратегія якості в промисловості і освіті*”: *Матеріали XVIII Міжнародної конференції* (3—6 червня 2024 р., м. Варна, Болгарія). Дніпро–Варна, 2024. С. 101—106. URL: <https://nmetau.edu.ua/file/varna-2024-full-1.pdf> (дата звернення: 12.10.2024 р.).
18. 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: 12.10.2024 р.).
19. Жаглов В. С. *Технология производства чёрных металлов и сплавов*. Курс лекций для студентов специальности 050709 «Металлургия». Усть–Каменогорск: ВКГТУ им. Д. Серикбаева, 2007. 117 с..

## CALCULATION OF THERMODYNAMIC TEMPERATURES OF CHEMICAL REACTIONS OF STEPWISE MANGANESE REDUCTION PROCESS FROM ITS DIOXIDE BY CO GAS AND GASIFICATION OF SOLID CARBON BY DEGREES OF CHEMICAL AFFINITY OF SUBSTANCES TO OXYGEN

### Abstract

The results of a thermodynamic analysis of the course of chemical reactions of the stepwise reduction of manganese from its dioxide by CO gas and the gasification reaction of solid carbon (Bella-Boudoir) are presented. The goals of the work are to obtain eigenexpressions for calculating the numerical values of the Gibbs free energy depending on temperature using tabulated values of the standard enthalpies of formation and entropies of inorganic substances, as well as to construct graphical dependences of the Gibbs energy on temperature using formulas from literary sources and obtained expressions. Numerical values of the boundary temperatures are obtained above which the chemical reactions of the stepwise reduction of manganese from its dioxide by CO gas and the chemi-

cal reaction of gasification of solid carbon (Bella-Boudoir) can or cannot thermodynamically proceed. It has been established that: the reduction of  $Mn_3O_4$  from  $MnO_2$  by CO gas is possible above the thermodynamic temperature, the value of which is  $-9969\text{ }^\circ\text{C}$ , that is, theoretically this reaction can proceed at any temperatures of the real process in reduction furnaces, although this does not quite coincide with some data from literary sources; the reduction of  $Mn_3O_4$  from  $Mn_2O_3$  by CO gas is possible below the thermodynamic temperature, the value of which is  $32592\text{ }^\circ\text{C}$ , that is, theoretically this reaction can proceed at any temperatures of the real process in reduction furnaces, which is also confirmed by data from literary sources; the reduction of MnO from  $Mn_3O_4$  by CO gas is possible above the thermodynamic temperature, the value of which is  $-1379\text{ }^\circ\text{C}$ , that is, theoretically this reaction can proceed at any temperatures of the real process in reduction furnaces, which is also confirmed by data from literary sources; the reduction of Mn from MnO by CO gas is possible below the thermodynamic temperature, the value of which is  $-7910\text{ }^\circ\text{C}$ , that is, this reaction cannot proceed at all temperatures of the real process in reduction furnaces, as also evidenced by data from literary sources; the gasification of solid carbon C by the Bell-Boudoir reaction is possible above the thermodynamic temperature, the value of which is  $709\text{ }^\circ\text{C}$ , that is, this reaction can proceed at all high (above  $709\text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatures of the real process in reduction furnaces, which is also confirmed by literary data. Considering the complete coincidence of the obtained data on the own (obtained) expressions using two (direct and indirect) methods, it is possible to consider with a significant degree of probability the numerical values of the boundary temperature for the reactions of stepwise reduction of manganese from its dioxide and gasification of solid carbon as reliable, which indicates the possibility of the reduction of  $Mn_2O_3$  from  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  from  $Mn_2O_3$  and MnO from  $Mn_3O_4$  by CO gas, the Bell-Boudoir reaction and the impossibility of the reduction of manganese from MnO by CO gas at the temperatures of the actual process in reduction furnaces. This also confirms that CO gas is not a reducing agent for manganese in the last stage of stepwise reduction from MnO using the high-temperature scheme, refuting any theories and assumptions about the possibility of reducing Mn from MnO by CO gas.

### References

- [1] Tekhnolohiia domennoho protsesu [Blast Process Technology]. URL: <https://studfile.net/preview/5390993/page:2/> [in Ukrainian].
- [2] Movchan, V. P., & Bereznyi, M. M. (2001). *Osnovy metalurhii [Basics of metallurgy]*. Dnipropetrovsk: Porohy [in Ukrainian].
- [3] Efymenko, H. H., Hymelfarb, A. A., & Levchenko, V. E. (1974). *Metallurhiya chuhuna [Cast iron metallurgy]*. K: Vyshcha shkola [in Russian].
- [4] Termodynamyka vosstanovleniya marhantsa [Thermodynamics of manganese reduction]. URL: <https://studfile.net/preview/3321303/> [in Russian].
- [5] Kwon, E.-H., Lee, J.-A., & Han, J.-W. (2022). Modified Unreacted Core Model for Reduction of Manganese Ore by CO Gas. *Metals and Materials International*, 28, 1517—1524. [in English].
- [6] Larssen, T. A., Senk, D., & Tangstad, M. (2021). Reduction of Manganese Ores in CO–CO<sub>2</sub> Atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 52, 363—381 [in English].
- [7] Ringdalen, E., Gjøvik, J. E., Larssen, T. A., & Tangstad, M. (2021). Pretreatment of Manganese Ores in Different Gas-Atmospheres – A Method to Reduce Energy Consumption and CO<sub>2</sub> Emissions in Mn-Alloy Production. *Proceedings of the 16-th International Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI)* (P. 1—12). Trondheim, Norway [in English].
- [8] Cheraghi, A., Yoozbashizadeh, H., & Safarian, J. (2019). Gaseous Reduction of Manganese Ores: A Review and Theoretical Insight. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1—18.
- [9] Yastreboff, M., Ostrovski, O., & Ganguly, S. (1998). Carbothermic Reduction of Manganese from Manganese Ore and Ferromanganese Slag. *Proceedings of INFACON 8* (P. 263—270). Beijing, China [in English].
- [10] Kamkina, L. V., Nadtochii, A. A., Ankudinov, R. V., & Babenko, O. V. (2014). *Systemy tekhnolohii promyslovosti. Chastyna 1: Konspekt lektsii [Industrial technology systems. Part 1: Lecture notes]*. Dnipropetrovsk: NmetAU [in Ukrainian].
- [11] Oxidizing and Reducing Agents. (2021, September 13). LibreTexts. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytic](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytic)

- al\_Chemistry)/Electrochemistry/Redox\_Chemistry/Oxidizing\_and\_Reducing\_Agents [in English].
- [12] Turchanyn, M. A. (2008). *Teoriya y tekhnolohiya metallurhicheskoho proyzvodstva. Ch. 1. Teoriya metallurhicheskikh protsessov: ucheb. posob. k prakticheskim zaniatiam y yzucheniyu dystsypliny [Theory and technology of metallurgical production. Part 1. Theory of metallurgical processes: textbook. allowance to practical exercises and study of the discipline]*. Kramatorsk: DHMA [in Russian].
- [13] Raschiot termodynamicheskikh velychyn (entalpyy, entropyy, enerhyy Hybbsa) reaktsyi voss-tanovleniya 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].
- [14] 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-termodynamiki.html> [in Russian].
- [15] Standartnyie entalpyy obrazovaniya  $\Delta H_{obr.}$ , standartnye enerhyy Hybbsa obrazovaniya  $\Delta G_{obr.}$  neorhanycheskikh veshchestv y ykh standartnyie entropyy  $S^0$  pry 298,15 K [Standard enthalpies of formation  $\Delta H_{obr.}$ , standard Gibbs enthalpies of formation  $\Delta G_{obr.}$  inorganic substances and their standard entropies  $S^0$  at 298.15 K]. URL: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/Thermic-ConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/> [in Russian].
- [16] Panteikov, S. P., Bondarenko, Ya. I., Romanenko, A. A., & Uzunov, I. I. (2024). Analiz protsesiv stupinchastoho vidnovlennia marhantsiu z yoho dioksydu hazom CO i hazyfikatsii tverdogo vuhletsiu z pozytsii termodynamiky [Analysis of the processes of stepwise reduction of manganese from its dioxide by CO gas and gasification of solid carbon from the perspective of thermodynamics]. *Suchasni problemy metalurhii*, (27), 97—113. URL: <https://journals.nmetau.edu.ua/index.php/mpm> [in Ukrainian].
- [17] Panteikov, S. P. (2024). Vyznachennia temperatur perebihu reaktsii vidnovlennia marhantsiu z yoho dioksydu hazom CO i hazyfikatsii tverdogo vuhletsiu za khimichnoi sporidnenistiu rehovyn do kysniu [Determination of the reaction temperatures for the reduction of manganese from its dioxide by CO gas and the gasification of solid carbon by the chemical affinity of the substances to oxygen]. *Materialy XVIII Mizhnarodnoi konferentsii “Stratehiia yakosti v promyslovosti i osviti”* (P. 101—106). Dnipro–Varna. URL: <https://nmetau.edu.ua/file/varna-2024-full-1.pdf> [in Ukrainian].
- [18] 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].
- [19] Zhahlov, V. S. (2007). *Tekhnolohiya proyzvodstva chiornykh metallov y splavov*. Kurs lektsyi dlia studentov spetsyalnosti 050709 «Metallurhiya» [Technology of production of ferrous metals and alloys. Course of lectures for students of specialty 050709 “Metallurgy”]. Ust–Kamenohorsk: VKHTU ym. D. Serykbaeva [in Russian].