

Научная статья

УДК 669.2

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.27410>

А.И. Демидов ✉, И.А. Маркелов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ demidov1902@gmail.com

ТЕРМОДИНАМИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОКСИДОВ МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА

Аннотация. В статье приведены результаты расчёта стандартной энергии Гиббса для процессов восстановления железа из оксидов монооксидом углерода в присутствии углерода в интервале температур 400–1600°K. Проведен сравнительный термодинамический анализ реакций: взаимодействия оксидов железа с монооксидом углерода с образованием диоксида углерода; взаимодействия оксидов железа с углеродом с образованием монооксида углерода, диоксида углерода; взаимодействия оксидов железа с углеродом и монооксидом углерода с образованием диоксида углерода. В основу расчёта заложен принцип независимости протекания реакций в системе. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса реакций выполнен на 1 моль атомов исходных веществ или на моль системы. Для этого уравнение реакции и величина изменения стандартной энергии Гиббса были поделены на сумму молей атомов исходных веществ реакции. Показано, что при температурах выше 1000–1100°K восстановление железа из оксида железа(III), оксида железа(II,III) и вюстита, находящегося в равновесии с железом (FeO_{1+x}), происходит за счет взаимодействия с монооксидом углерода в присутствии углерода. В интервале температур 400–800°K возможно восстановление железа из оксидов только за счет взаимодействия с монооксидом углерода.

Ключевые слова: термодинамика, оксиды железа, монооксид углерода, углерод, восстановление.

Для цитирования:

Демидов А.И., Маркелов И.А. Термодинамика восстановления железа из оксидов монооксидом углерода в присутствии углерода // *Материаловедение. Энергетика.* 2021. Т. 27, № 4. С. 124–131. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.27410>

Эта статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Scientific article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.27410>A.I. Demidov , I.A. MarkelovPeter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia demidov1902@gmail.com

THERMODYNAMICS OF IRON OXIDES REDUCTION BY CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE CARBON

Abstract. The paper presents the results of a calculation of the standard Gibbs free energy of the reactions of iron oxides reduction by carbon monoxide in the presence of carbon in the temperature range of 900–1600°K. A comparative thermodynamic analysis is made for the following reactions: interaction of iron oxides with carbon monoxide with the formation of carbon dioxide; interaction of iron oxides with carbon to form carbon monoxide, carbon dioxide; interaction of iron oxides with carbon and carbon monoxide to form carbon dioxide. The calculations are based on the principle of independence of the reactions in the system. The calculations of the change of the standard Gibbs free energy of reactions are made per mole of atoms of the initial substances (per mole of the system). It is shown that at temperatures higher than 1000–1100°K the reduction of iron from iron oxide(III), iron oxide(II,III) and FeO_{1+x} occurs due to interaction with carbon monoxide in the presence of carbon. In the temperature range of 400–800°K, iron can be reduced from oxides through the interaction with carbon monoxide only.

Keywords: thermodynamics, iron oxides, carbon monoxide, carbon, reduction.

Citation:

A.I. Demidov, I.A. Markelov, Thermodynamics of iron oxides reduction by carbon monoxide in the presence carbon, *Materials Science. Power Engineering*, 27 (04) (2021) 124–131, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.27410>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. Термодинамический анализ процессов восстановления железа из оксидов в присутствии углерода представляет интерес в связи с тем, что углерод является основным восстановителем в металлургии чугуна и железа [1–5].

Процесс восстановления железа из оксидов в присутствии углерода обычно рассматривают, анализируя зависимости молярной доли монооксида углерода в газовой фазе от температуры для реакций восстановления оксидов железа монооксидом углерода и для реакции Белла – Будуара [5–10]. Комбинируя эти реакции, получают реакции прямого восстановления железа из оксидов углеродом.

Цель исследования

Целью данной работы является проведение термодинамического анализа на основе результатов расчёта изменения стандартной энергии Гиббса реакций восстановления железа из оксидов монооксидом углерода в присутствии углерода при температурах 400–1600 К.

Научная новизна работы заключается в том, что сравнительный термодинамический анализ выполнен путем расчета изменения стандартной энергии Гиббса реакций на 1 моль атомов исходных веществ, поскольку энергия Гиббса – экстенсивная термодинамическая характеристика

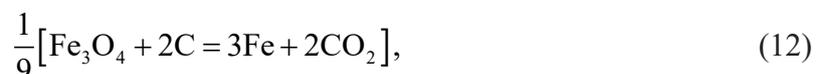
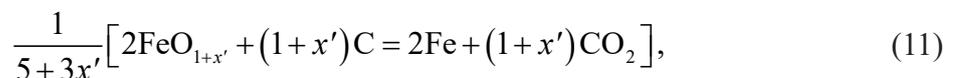
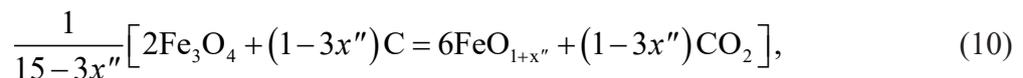
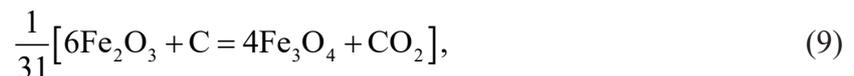
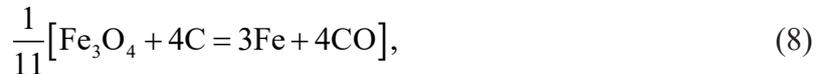
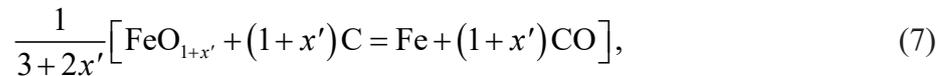
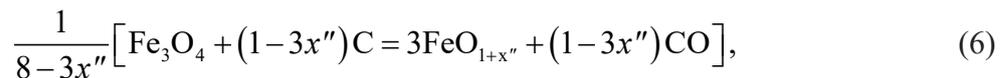
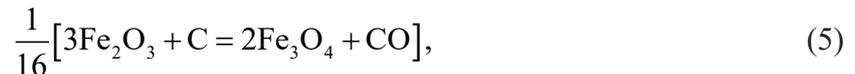
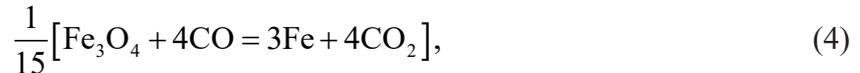
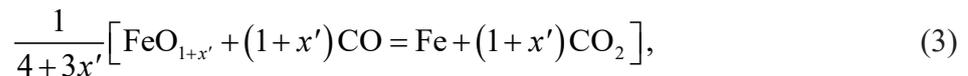
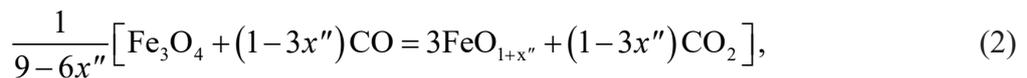
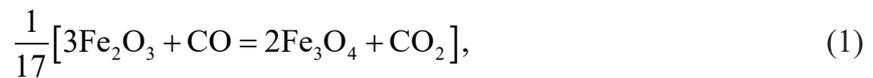
и её значения зависят от количества веществ, участвующих в реакциях, то есть от формы записи уравнений реакций.

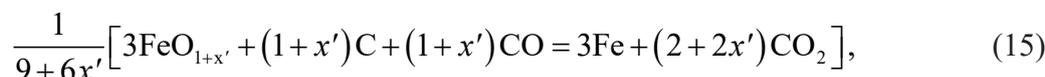
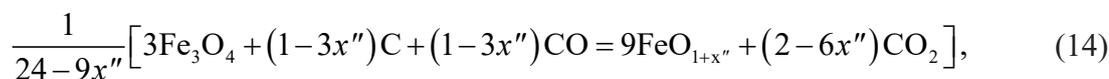
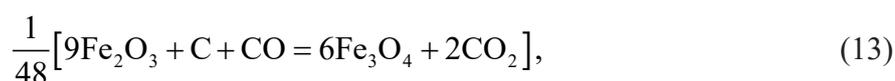
Методика расчета

В основу расчёта положен принцип независимости протекания реакций в системе. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса реакций выполняли на 1 моль атомов исходных веществ или на моль системы [11, 12]. Для этого уравнение реакции и величину изменения стандартной энергии Гиббса делили на сумму молей атомов исходных веществ реакции. Данные для расчетов взяты из справочников [13, 14]. Из работы [15] взяты значения функции G для вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом $\text{FeO}_{(1+x'')}$ или с железом $\text{FeO}_{(1+x')}$.

Проведенные расчеты и анализ результатов

Запишем реакции восстановления оксидов железа монооксидом углерода в присутствии углерода на моль атомов исходных веществ:





Для указанных выше реакций результаты расчетов приведены в табл. 1–4.

Таблица 1

**Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (1), (5), (9) и (13)
в интервале температур 400–1600 К**

Table 1

**Changes in the standard Gibbs energy for reactions (1), (5), (9) and (13)
in the temperature range 400–1600 K**

T, К	$\Delta_r G_T^\circ$ (1)	$\Delta_r G_T^\circ$ (5)	$\Delta_r G_T^\circ$ (9)	$\Delta_r G_T^\circ$ (13)
	кДж/моль			
400	-3,63	2,52	-0,69	-1,73
500	-3,88	1,13	-1,55	-2,37
600	-4,14	-0,26	-2,41	-3,02
700	-4,41	-1,67	-3,28	-3,68
800	-4,72	-3,10	-4,18	-4,37
900	-5,05	-4,56	-5,12	-5,09
1000	5,35	-5,97	-6,02	-5,78
1100	-5,62	-7,36	-6,88	-6,43
1200	-5,89	-8,73	-7,74	-7,08
1300	-6,16	-10,10	-8,59	-7,73
1400	-6,42	-11,46	-9,44	-8,37
1500	-6,69	-12,82	-10,28	-9,01
1600	-6,95	-14,16	-11,12	-9,64

Из табл. 1 видно, что в указанном интервале температур изменения стандартной энергии Гиббса реакций (1), (9) и (13) отрицательны, следовательно, равновесия сдвинуты вправо, в сторону образования продуктов реакций. Изменение стандартной энергии Гиббса для реакции (5) становится отрицательным при температурах выше 600 К. При температурах выше 1100 К эта реакция характеризуется наиболее отрицательными значениями изменения стандартной энергии Гиббса по сравнению с реакциями (1), (9) и (13), следовательно, можно предположить, что при температурах выше 1100 К восстановление железа из оксида железа(III) предпочтительно происходит за счет взаимодействия с монооксидом углерода в присутствии углерода.

Как видно из табл. 2, в указанном интервале температур изменения стандартной энергии Гиббса реакции (2) отрицательны, следовательно, равновесие сдвинуто в сторону образования оксида железа FeO_{1+x} . Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (6), (10) и (14) становятся отрицательными при температурах выше 1000 К. При температуре 1000 К реакция (6) характеризуется наиболее отрицательными значениями изменения энергии Гиббса по сравнению с остальными реакциями, следовательно, возможно, что при температурах выше 1000 К восстановление железа из оксида железа(II,III) происходит за счет взаимодействия с монооксидом углерода в присутствии углерода.

Таблица 2

Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (2), (6), (10) и (14) в интервале температур 900–1600 К

Table 2

Changes in the standard Gibbs energy for reactions (2), (6), (10) and (14) in the temperature range 900–1600 K

T, K	$\Delta_r G_T^\circ$ (2)	$\Delta_r G_T^\circ$ (6)	$\Delta_r G_T^\circ$ (10)	$\Delta_r G_T^\circ$ (14)
	кДж/моль			
900	-0,22	1,03	0,41	0,18
1000	-0,47	-0,94	-0,76	-0,65
1100	-0,76	-2,72	-1,85	-1,46
1200	-0,95	-4,19	-2,72	-2,08
1300	-1,25	-5,64	-3,63	-2,78
1400	-1,48	-6,85	-4,37	-3,34
1500	-1,69	-7,84	-4,99	-3,81
1600	-1,86	-8,50	-5,40	-4,15

Таблица 3

Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (3), (7), (11) и (15) в интервале температур 900–1600 К

Table 3

Changes in the standard Gibbs energy for reactions (3), (7), (11) and (15) in the temperature range 900–1600 K

T, K	$\Delta_r G_T^\circ$ (3)	$\Delta_r G_T^\circ$ (7)	$\Delta_r G_T^\circ$ (11)	$\Delta_r G_T^\circ$ (15)
	кДж/моль			
900	0,28	4,76	3,09	1,84
1000	0,88	-0,40	0,47	0,65
1100	1,43	-5,59	-2,21	-0,58
1200	2,05	-10,67	-4,77	-1,73
1300	2,56	-15,86	-7,48	-3,00
1400	3,06	-21,02	-10,19	-4,28
1500	3,55	-26,18	-12,89	-5,55
1600	4,04	-31,33	-15,61	-6,84

Из табл. 3 видно, что в интервале температур 900–1600 К изменения стандартной энергии Гиббса реакции (3) положительны, следовательно, равновесие сдвинуто влево, в сторону оксида железа FeO_{1+x} . При стандартных условиях монооксид углерода не восстанавливает оксид железа FeO_{1+x} до железа. Реакция (7) характеризуется отрицательными значениями изменения стандартной энергии Гиббса при температурах выше 1000 К, а реакции (11) и (15) при $T > 1100$ К, причем реакции (7) соответствуют наиболее отрицательные значения $\Delta_r G_T^\circ$ по сравнению с реакциями (11) и (15). Следовательно, при температурах выше 1000 К восстановление железа из оксида FeO_{1+x} предположительно происходит за счет взаимодействия с монооксидом углерода в присутствии углерода.

Таблица 4

**Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (4), (8), (12) и (16)
в интервале температур 400–800 К**

Table 4

**Changes in the standard Gibbs energy for reactions (4), (8), (12) and (16)
in the temperature range 400-800 K**

T, К	$\Delta_r G_T^\circ$ (4)	$\Delta_r G_T^\circ$ (8)	$\Delta_r G_T^\circ$ (12)	$\Delta_r G_T^\circ$ (16)
	кДж/моль			
400	–0,85	35,92	21,24	11,20
500	–0,75	29,57	17,45	9,18
600	–0,59	23,29	13,74	7,23
700	–0,37	17,09	10,14	5,36
800	–0,10	11,00	6,64	3,58

Как видно из табл. 4, в интервале температур 400–800 К изменения стандартной энергии Гиббса реакций (8), (12) и (16) положительны, следовательно, равновесия реакций сдвинуты влево, в сторону исходных веществ. Только реакция (4) характеризуется отрицательными значениями изменения энергии Гиббса. Поэтому можно предположить, что восстановление железа из оксида железа(II, III) до железа происходит за счет взаимодействия оксида железа(II, III) с монооксидом углерода. Таким образом, в интервале температур 400–800 К возможно восстановление железа из оксидов только за счет взаимодействия с монооксидом углерода (табл. 1, 4).

Полученные результаты и предложенная методика расчета изменения стандартной энергии Гиббса реакций могут использоваться при анализе реакций, протекающих при получении чугуна, стали и железа прямого восстановления.

Выводы

1. В данной работе впервые выполнен расчет изменения стандартной энергии Гиббса реакций на 1 моль атомов исходных веществ или на моль системы для процессов восстановления железа из оксидов монооксидом углерода в присутствии углерода.

2. Анализ изменений стандартной энергии Гиббса показал, что при температурах выше 1100 К восстановление железа из оксида железа(III) предпочтительно происходит за счет взаимодействия с монооксидом углерода в присутствии углерода.

2. При температурах выше 1000 К восстановление железа из оксида железа(II,III) и FeO_{1+x} также происходит за счет взаимодействия с монооксидом углерода в присутствии углерода.

3. В интервале температур 400–800 К возможно восстановление железа из оксидов только за счет взаимодействия с монооксидом углерода.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Вегман Е.Ф., Жеребин А.Н., Похвиснев А.Н. и др.** *Металлургия чугуна: Учеб. для вузов, 3-е изд., перераб. и доп.* М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 774 с.
- [2] **Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф.** *Металлургия железа.* М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 464 с.
- [3] **Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I.** Reduction of iron oxides by carbon and water vapor, *Steel in Translation.* 5 (49) (2019) 306–318.
- [4] **Abdel Halim K.S.** Isothermal reduction behavior of Fe₂O₃/MnO composite materials with solid carbon, *Materials Science and Engineering A.* (452-453) (2007) 15–22.
- [5] **Есин О.А., Гельд П.В.** *Физическая химия пирометаллургических процессов.* Ч. 1. Реакции между газообразными и твердыми фазами. Свердловск: Metallurgizdat, 1962. 672 с.
- [6] **Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И., Чернуха А.С.** Анализ фазовых равновесий в системе «оксиды железа – углерод – CO – CO₂» // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».* 2013. № 1 (13). С. 6–13.
- [7] **Костылев Н.А.** Восстановление железа из окислов его окисью углерода и твердым углеродом // *Металлург.* 1936. № 1. С. 7–28.
- [8] **Lu F., Wen L., Chen Y.** Carbon formation on the surface during the reduction of iron oxide particles by CO and CO/H₂ mixtures, *Chemical Engineering Science.* (205) (2019) 238–247.
- [9] **Ünal H.I., Turgut E., Atapek Ş.H., Alkan A.** Direct reduction of ferrous oxides to form an iron-rich alternative charge material, *High Temp. Mater. Proc.* 8 (34) (2015) 751–756.
- [10] **Амдур А.М., Потапов А.М., Резницина А.Л., Лхамсурен М.** Кинетика восстановления железорудного концентрата углем // *Изв. вузов. Черн. Metallургия,* 2012. № 8. С. 17–20.
- [11] **Демидов А.И., Маркелов И.А.** Термодинамика взаимодействия оксидов железа с графитом с учетом изменения состава вюстита при изменении температуры в интервале 900–1600 К // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование.* 2013. № 2. С. 138–145.
- [12] **Демидов А.И., Маркелов И.А.** Термодинамика восстановления железа из оксидов монооксидом углерода в смеси с диоксидом углерода при постоянном содержании кислорода в системе // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование.* 2019. № 1. С. 174–180.
- [13] **Varin I., Knacke O.** *Thermochemical properties of Inorganic Substances, With a preface by O. Kubaschewski,* Suppl. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1973.
- [14] **Varin I., Knacke O., Kubaschewski O.** *Thermochemical properties of Inorganic Substances, Suppl.* Berlin; New York: Springer-Verlag, 1977.
- [15] **Демидов А.И., Маркелов И.А.** Термодинамика взаимодействия магнетита и вюстита с монооксидом углерода с учетом изменения состава вюстита при изменении температуры // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование.* 2013. № 1. С. 166–169.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ДЕМИДОВ Александр Иванович – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р хим. наук.
E-mail: demidov1902@gmail.com

МАРКЕЛОВ Илья Александрович – аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.
E-mail: markelov-ia@yandex.ru

REFERENCES

- [1] **Ye.F. Vegman, A.N. Zherebin, A.N. Pokhvisnev i dr.**, Metallurgiya chuguna: Ucheb. dlya vuzov, 3-ye izd., pererab. i dop. M.: IKTs «Akademkniga», 2004. 774 s.
- [2] **Yu.S. Yusfin, N.F. Pashkov**, Metallurgiya zheleza. M.: IKTs «Akademkniga», 2007. 464 s.
- [3] **Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina**, Reduction of iron oxides by carbon and water vapor, *Steel in Translation*. 5 (49) (2019) 306–318.
- [4] **K.S. Abdel Halim**, Isothermal reduction behavior of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ composite materials with solid carbon, *Materials Science and Engineering A*. (452–453) (2007) 15–22.
- [5] **O.A. Yesin, P.V. Geld**, Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov. Ch. 1. Reaktsii mezhdugazoobraznymi i tverdyimi fazami. Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1962. 672 s.
- [6] **G.G. Mikhaylov, Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina, A.S. Chernukha**, Analiz fazovykh ravnovesiy v sisteme «oksidy zheleza – uglevod – SO – SO_2 » // *Vestnik YuUrGU. Seriya «Metallurgiya»*. 2013. № 1 (13). S. 6–13.
- [7] **N.A. Kostylev**, Vosstanovleniye zheleza iz oksidov yego oksisyu ugleroda i tverdyim uglerodom // *Metallurg*. 1936. № 1. S. 7–28.
- [8] **F. Lu, L. Wen, Y. Chen**, Carbon formation on the surface during the reduction of iron oxide particles by CO and CO/H₂ mixtures, *Chemical Engineering Science*. (205) (2019) 238–247.
- [9] **H.I. Ünal, E. Turgut, Ş.H. Atapek, A. Alkan**, Direct reduction of ferrous oxides to form an iron-rich alternative charge material, *High Temp. Mater. Proc.* 8 (34) (2015) 751–756.
- [10] **A.M. Amdur, A.M. Potapov, A.L. Reznitsina, M. Lkhamsuren**, Kinetika vosstanovleniya zhelezorudnogo kontsentrata uglem // *Izv. vuzov. Chern. Metallurgiya*, 2012. № 8. S. 17–20.
- [11] **A.I. Demidov, I.A. Markelov**, Termodinamika vzaimodeystviya oksidov zheleza s grafitom s uchetom izmeneniya sostava vyustita pri izmenenii temperatury v intervale 900–1600 K // *Nauchno-tehnicheskiye vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovaniye*. 2013. № 2. S. 138–145.
- [12] **A.I. Demidov, I.A. Markelov**, Termodinamika vosstanovleniya zheleza iz oksidov monooksidom ugleroda v smesi s dioksidom ugleroda pri postoyannom soderzhanii kisloroda v sisteme // *Nauchno-tehnicheskiye vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovaniye*. 2019. № 1. S. 174–180.
- [13] **I. Barin, O. Knacke**, Thermochemical properties of Inorganic Substances, With a preface by O. Kubaschewski, Suppl. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1973.
- [14] **I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski**, Thermochemical properties of Inorganic Substances, Suppl. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1977.
- [15] **A.I. Demidov, I.A. Markelov**, Termodinamika vzaimodeystviya magnetita i vyustita s monooksidom ugleroda s uchetom izmeneniya sostava vyustita pri izmenenii temperatury // *Nauchno-tehnicheskiye vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovaniye*. 2013. № 1. S. 166–169.

THE AUTHORS

DEMIDOV Aleksandr I. – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*.
E-mail: demidov1902@gmail.com

MARKELOV Ilya A. – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*.
E-mail: markelov-ia@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 24.08.2021; одобрена после рецензирования 25.08.2021; принята к публикации 16.09.2021.

The article was submitted 24.08.2021; approved after reviewing 25.08.2021; accepted for publication 16.09.2021.