

DOI: 10.18721/JEST.25117  
УДК 669.2

*А.И. Демидов, И.А. Маркелов*

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

**ТЕРМОДИНАМИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА  
ИЗ ОКСИДОВ МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА  
В СМЕСИ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА  
ПРИ ПОСТОЯННОМ СОДЕРЖАНИИ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ**

Анализ научной литературы по термодинамике процессов окисления металлов и восстановления их оксидов свидетельствует о том, что результаты термодинамических расчётов зависят от записи уравнений химических реакций. Наиболее часто встречается запись реакций на моль кислорода или на моль диоксида углерода; при этом рассчитывают константу равновесия и определяют равновесный состав газовой фазы. Рассчитанные величины стандартных энергий Гиббса имеют в этом случае вспомогательное значение. Нами ранее было показано, что расчёт и сравнение изменения стандартной энергии Гиббса различных реакций возможен только тогда, когда реакции записаны на моль атомов исходных веществ (на моль системы). Только в этом случае возможно обоснованное предпочтение какой-либо реакции. В работе на примере реакций восстановления железа из оксидов монооксидом углерода в смеси с диоксидом углерода при постоянном содержании кислорода в системе показана целесообразность использования предлагаемого метода расчёта. Рассматриваемые реакции имеют важное практическое значение для металлургической промышленности.

*Ключевые слова:* термодинамика, восстановление, железо, оксиды железа, монооксид углерода, диоксид углерода.

*Ссылка при цитировании:*

А.И. Демидов, И.А. Маркелов. Термодинамика восстановления железа из оксидов монооксидом углерода в смеси с диоксидом углерода при постоянном содержании кислорода в системе // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25. № 1. С. 175–180. DOI: 10.18721/JEST.25117.

*A.I. Demidov, I.A. Markelov*

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia

**THERMODYNAMICS OF REDUCTION OF IRON OXIDES  
BY CARBON MONOXIDE MIXED WITH CARBON DIOXIDE  
AT CONSTANT OXYGEN CONTENT IN THE SYSTEM**

Analysis of scientific literature on the thermodynamics of the processes of oxidation of metals and reduction of their oxides indicates that results of thermodynamic calculations depend on the formulation of equations of chemical reactions. Chemical reactions are usually written per mole of oxygen or per mole of carbon dioxide, with the equilibrium constant and equilibrium composition of the gas phase calculated. The calculated values of standard Gibbs energies are used for reference only in this case. It was shown in our previous articles that calculation and comparison of standard Gibbs energies of various reactions is only possible if reactions are written per mole of atoms of the initial substances (per mole of the system). In this paper, the proposed method of calculation is shown using the example of reactions of reduction of iron oxides by carbon monoxide mixed with carbon dioxide at constant oxygen content in the system.

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

*Citation:*

A.I. Demidov, I.A. Markelov, Thermodynamics of reduction of iron oxides by carbon monoxide mixed with carbon dioxide at constant oxygen content in the system, *St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology*, 25(01)(2019) 175–180, DOI: 10.18721/JEST.25117.

**Введение**

Определение равновесного состава газовой фазы при восстановлении железа из оксидов монооксидом углерода — предмет многочисленных теоретических и экспериментальных исследований [1–8].

В работах [9, 10] мы привели расчет изменений стандартной энергии Гиббса реакций восстановления железа из оксидов графитом и с водородом в интервале температур 900–1600 К, учтя изменение с температурой состава вюститита при постоянном отношении железа к кислороду.

Определенный интерес представляет расчет изменения стандартной энергии Гиббса реакций взаимодействия оксидов железа с монооксидом углерода, находящимся в смеси с диоксидом углерода, при постоянном содержании кислорода в системе.

**Методика расчета**

Аналогично тому, как это было сделано в работах [9, 10], изученные составы отмечены

точками на поле концентрационного треугольника Гиббса — Розенбома для трехкомпонентной системы Fe–O–C (см. рисунок). Составы системы Fe–O–C, отвечающие приведенным далее реакциям (1)–(10), указаны в табл. 1.

Термодинамический расчет реакций восстановления монооксидом углерода железа из оксидов проводили при изменении составов по сечениям концентрационного треугольника: от составов, соответствующих оксидам железа, до составов на стороне C–O; при этом в каждом сечении содержание кислорода оставалось постоянным.

Расчет изменения стандартной энергии Гиббса реакций проводили на 1 моль атомов исходных веществ, как это было выполнено в работах [11, 12].

Исходные данные для расчетов взяты из справочников [13, 14]. Значения функции *G* для вюститита, находящегося в равновесии с магнетитом (FeO<sub>(1+x')</sub>) или с железом (FeO<sub>(1+x)</sub>), с учетом изменяющегося с температурой состава вюститита взяты из работ [9, 10, 15].

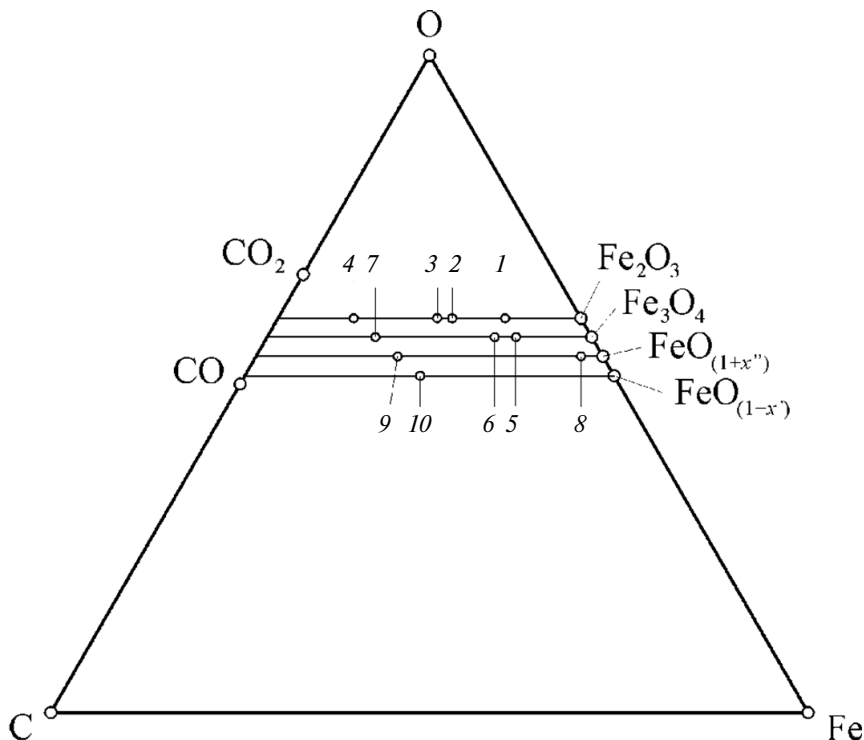


Рис. Концентрационный треугольник Fe–O–C с составами, отвечающими реакциям (1)–(10)  
 Fig. Fe–O–C concentration triangle with compositions corresponding to reactions (1)–(10)

Таблица 1

Составы системы, отвечающие реакциям (1)–(10), на концентрационном треугольнике Fe–O–C

Table 1

Compositions of the system corresponding to reactions (1)–(10) on the Fe–O–C concentration triangle

Наименование элемента	Содержание элемента, %, в десяти разных реакциях									
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
<i>T = 900 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	51,87	51,87	51,32
Fe	30,00	21,68	21,15	10,00	30,98	30,21	14,29	46,93	22,20	23,02
C	10,00	18,32	18,85	30,00	11,88	12,65	28,57	1,20	25,93	25,66
<i>T = 1000 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	52,38	52,38	51,23
Fe	30,00	22,22	21,06	10,00	31,75	30,09	14,29	45,13	21,43	23,16
C	10,00	17,78	18,94	30,00	11,11	12,77	28,57	2,49	26,19	25,61
<i>T = 1100 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	52,75	52,75	51,19
Fe	30,00	22,63	21,03	10,00	32,34	30,04	14,29	43,89	20,88	23,21
C	10,00	17,37	18,97	30,00	10,52	12,82	28,57	3,36	26,37	25,60
<i>T = 1200 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	53,06	53,06	51,18
Fe	30,00	23,00	21,02	10,00	32,85	30,02	14,29	42,90	20,41	23,23
C	10,00	17,00	18,98	30,00	10,01	12,84	28,57	4,04	26,53	25,59
<i>T = 1300 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	53,34	53,34	51,18
Fe	30,00	23,34	21,02	10,00	33,34	30,02	14,29	42,01	19,99	23,23
C	10,00	16,66	18,98	30,00	9,51	12,84	28,57	4,65	26,67	25,59
<i>T = 1400 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	53,60	53,60	51,18
Fe	30,00	23,67	21,02	10,00	33,82	30,02	14,29	41,19	19,60	23,23
C	10,00	16,33	18,98	30,00	9,04	12,84	28,57	5,21	26,80	25,59
<i>T = 1500 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	53,88	53,88	51,20
Fe	30,00	24,04	21,03	10,00	34,35	30,05	14,29	40,35	19,18	23,20
C	10,00	15,96	18,97	30,00	8,51	12,81	28,57	5,77	26,94	25,60
<i>T = 1600 K</i>										
O	60,00	60,00	60,00	60,00	57,14	57,14	57,14	54,21	54,21	51,24
Fe	30,00	24,51	21,07	10,00	35,01	30,11	14,29	39,37	18,68	23,14
C	10,00	15,49	18,93	30,00	7,85	12,75	28,57	6,42	27,11	25,62

### Расчетные результаты

Уравнения реакций восстановления оксида железа (III) монооксидом углерода в смеси с диоксидом углерода могут быть записаны следующим образом:

$$(3\text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{CO} + \text{CO}_2))/20 = (2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO}_2)/20; \quad (1)$$

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + (1-2x')(\text{CO} + \text{CO}_2))/(10-10x') = (2\text{FeO}_{(1+x')} + (2-4x')\text{CO}_2)/(10-10x'); \quad (2)$$

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + (1-2x'')(\text{CO} + \text{CO}_2))/(10-10x'') = (2\text{FeO}_{(1+x'')} + (2-4x'')\text{CO}_2)/(10-10x''); \quad (3)$$

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3(\text{CO} + \text{CO}_2))/20 = (2\text{Fe} + 6\text{CO}_2)/20. \quad (4)$$

Для реакций (1)–(4) содержание кислорода в системе составляет 60 %. При расчётах не учитывали вклад в величину изменения стандартной энергии Гиббса тех изменений, которые связаны с образованием идеальной газовой смеси монооксида углерода с диоксидом углерода, так как этот вклад при температурах 900–1600 К невелик [15].

Как видно из табл. 2, в указанном интервале температур изменения стандартной энергии Гиббса реакций (1)–(4) отрицательны, следовательно, равновесие реакций сдвинуто в сто-

рону образования продуктов реакций. Изменения стандартной энергии Гиббса реакции (2) становятся более отрицательными по сравнению с реакцией (1) при температурах выше 1500 К. Изменения стандартной энергии Гиббса реакции (3) становятся более отрицательными при увеличении температуры от 900 до 1600 К, а у реакции (4) уменьшаются по абсолютному значению при повышении температуры. Расчёты показывают, что при определённом соотношении оксида железа (III) и смеси монооксида углерода и диоксида углерода возможно восстановление оксида железа (III) до железа.

Уравнения реакций восстановления оксида железа (III, II) монооксидом углерода в смеси с диоксидом углерода приведены ниже:

$$(2\text{Fe}_3\text{O}_4 + (1-3x'')(2\text{CO} + \text{CO}_2))/(21-21x'') = (6\text{FeO}_{(1+x'')} + (3-9x'')\text{CO}_2)/(21-21x''); \quad (5)$$

$$(2\text{Fe}_3\text{O}_4 + (1-3x')(2\text{CO} + \text{CO}_2))/(21-21x') = (6\text{FeO}_{(1+x')} + (3-9x')\text{CO}_2)/(21-21x'); \quad (6)$$

$$(\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2(2\text{CO} + \text{CO}_2))/21 = (3\text{Fe} + 6\text{CO}_2)/21. \quad (7)$$

При равновесии реакций (5)–(7) содержание кислорода составляет 57,14 %.

Таблица 2

Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (1)–(4) в интервале температур 900–1600 К

Table 2

Standard Gibbs free energy changes of reactions (1)–(4) in the temperature range 900–1600 K

T, K	1 + x'	1 + x''	$\Delta G^\circ_{(1)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(2)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(3)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(4)}$ , кДж/моль
900	1,0542	1,0777	-4,29	-3,24	-3,04	-1,32
1000	1,0504	1,1000	-4,55	-3,66	-3,38	-1,24
1100	1,0488	1,1164	-4,78	-4,08	-3,71	-1,17
1200	1,0483	1,1303	-5,00	-4,43	-4,11	-1,11
1300	1,0483	1,1431	-5,23	-4,86	-4,44	-1,05
1400	1,0483	1,1551	-5,46	-5,25	-4,75	-0,99
1500	1,0492	1,1682	-5,68	-5,64	-5,06	-0,93
1600	1,0509	1,1839	-5,91	-6,02	-5,37	-0,87

Таблица 3

Изменения стандартной энергии Гиббса для реакций (5)–(10) в интервале температур 900–1600 К

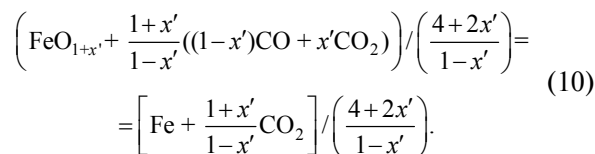
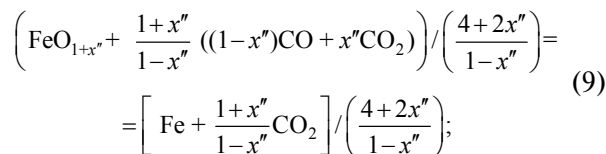
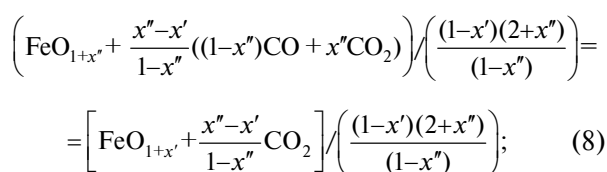
Table 3

Standard Gibbs free energy changes of reactions (5)–(10) in the temperature range 900–1600 K

T, K	$\Delta G^\circ_{(5)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(6)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(7)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(8)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(9)}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{(10)}$ , кДж/моль
900	-0,20	-0,02	0,16	0,27	0,39	0,27
1000	-0,42	-0,27	0,39	0,19	0,87	0,85
1100	-0,68	-0,51	0,61	0,18	1,33	1,38
1200	-0,85	-0,86	0,80	-0,12	1,67	1,97
1300	-1,13	-1,10	0,99	-0,11	2,06	2,46
1400	-1,34	-1,32	1,18	-0,18	2,40	2,95
1500	-1,55	-1,54	1,37	-0,25	2,71	3,42
1600	-1,71	-1,75	1,57	-0,36	2,97	3,88

Как видно из табл. 3, в указанном интервале температур изменения стандартной энергии Гиббса реакций (5) и (6) отрицательны, следовательно, равновесие реакции сдвинуто в сторону образования продуктов реакций. Значения изменения стандартной энергии Гиббса реакции (6) становятся более отрицательными, чем для реакции (5) при температурах выше 1500 К. Изменения стандартной энергии Гиббса реакции (7) в указанном интервале температур положительны, следовательно, равновесие реакции сдвинуто в сторону исходных веществ. Оксид железа (III, II) в указанном интервале температур не может быть восстановлен до железа смесью монооксида углерода с диоксидом углерода при постоянном содержании кислорода в системе.

Уравнения реакций восстановления вюстита на границе с оксидом железа (III, II) ( $\text{FeO}_{1+x''}$ ) и вюстита на границе с железом ( $\text{FeO}_{1+x'}$ ) монооксидом углерода в смеси с диоксидом углерода следующие:



В уравнениях реакций (8)–(10) содержание кислорода незначительно изменяется с увеличением температуры (табл. 2). Как видно из табл. 3, равновесие реакции (8) восстановления вюстита ( $\text{FeO}_{1+x''}$ ) сдвигается в сторону образования продуктов реакции при температурах выше 1100 К. Изменения стандартной энергии Гиббса реакций (9) и (10) в указанном интервале температур положительны и увеличиваются с повышением температуры, следовательно, равновесие реакций сдвигается в сторону исходных веществ. Таким образом, результаты расчётов свидетельствуют о том, что вюстит нельзя восстановить смесью монооксида углерода и диоксида углерода до металла при постоянном содержании кислорода в системе.

### Выводы

Термодинамический анализ реакций восстановления железа из оксидов железа монооксидом углерода в смеси с диоксидом углерода при постоянном содержании кислорода

в системе показал, что в этих условиях возможно только восстановление железа из оксида железа (III), в то время как оксид железа (III, II) и вюстит нельзя восстановить до металла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Казачков Е.А.** Расчёты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. М.: Metallurgy, 1988.
2. **Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. [и др.]**. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1989.
3. **Андронов В.Н.** Современная доменная плавка. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001.
4. **Металлургия чугуна.** 3-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Ю.С. Юсфина. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
5. **Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С.** Термодинамика металлургических систем. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.
6. **Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю.** Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов / Федеральное агентство по образованию, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т. СПб., 2006.
7. **Совмен В.К., Гуськов В.Н., Белый А.В. [и др.]**. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. Новосибирск: Наука, 2007.
8. **Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В.** Восстановление металлов из сульфидных соединений // Известия вузов. Цветная металлургия. 2007. № 2 (171). С. 29–35.
9. **Демидов А.И., Маркелов И.А.** Термодинамика взаимодействия оксидов железа с графитом с учетом изменения состава вюstitа при изменении температуры в интервале 900–1600 К // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. 2013. № 2 (171). С. 138–145.
10. **Демидов А.И., Маркелов И.А.** Термодинамика взаимодействия оксидов железа с водородом с учетом изменения состава вюstitа при изменении температуры. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. 2013. № 3 (178). С. 193–198.
11. **Демидов А.И., Маркелов И.А.** Термодинамика взаимодействия углерода с кислородом // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 4. С. 721–724.
12. **Демидов А.И., Маркелов И.А.** Термодинамика горения топлива у фурм доменной печи // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 9. С. 1565–1567.
13. **Varin I., Knacke O., Kubaschewski O.** Thermochemical properties of Inorganic Substances. New York: Springer-Verlag, 1973.
14. **Varin I., Knacke O., Kubaschewski O.** Thermochemical properties of Inorganic Substances. Suppl. New York: Springer-Verlag, 1977.
15. **Демидов А.И., Маркелов И.А.** О термодинамике системы углерод-кислород // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. 2015. № 3 (226). С. 85–91.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ДЕМИДОВ Александр Иванович** — доктор химических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: demidov1902@gmail.com

**МАРКЕЛОВ Илья Александрович** — аспирант Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: markelovil@mail.ru

Статья поступила в редакцию 01.02.2019

## REFERENCES

- [1] **Kazachkov Ye.A.** Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov: Ucheb. posobiye dlya vuzov. M.: Metallurgiya, 1988. (rus.)
- [2] **Ryzhonkov D.I., Arsentyev P.P., Yakovlev V.V. [i dr.]**. Teoriya metallurgicheskikh protsessov. M.: Metallurgiya, 1989. (rus.)
- [3] **Andronov V.N.** Sovremennaya domennaya plavka. SPb.: Izd-vo SPbGTU, 2001. (rus.)
- [4] Metallurgiya chuguna. 3-ye izd., pererab. i dop. / Pod red. Yu.S. Yusfina. M.: IKTs «Akademkniga», 2004. (rus.)
- [5] **Mikhaylov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S.** Termodinamika metallurgicheskikh sistem. M.: Izd. dom MISiS, 2009. (rus.)
- [6] **Kolbasnikov N.G., Kondratyev S.Yu.** Struktura. Entropiya. Fazovyye prevrashcheniya i svoystva metallov / Federalnoye agentstvo po obrazovaniyu, Sankt-Peterburgskiy gos. politekhnicheskii un-t. SPb., 2006. (rus.)
- [7] **Sovmen V.K., Guskov V.N., Belyy A.V. [i dr.]**. Pererabotka zolotonosnykh rud s primeneniym bakterialnogo okisleniya v usloviyakh Kraynego Severa. Novosibirsk: Nauka, 2007. (rus.)
- [8] **Chekushin V.S., Baksheyev S.P., Oleynikova N.V.** Vosstanovleniye metallov iz sulfidnykh soyedineniy. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007. № 2. S. 29–35. (rus.)
- [9] **Demidov A.I., Markelov I.A.** Termodinamika vzaimodeystviya oksidov zheleza s grafitom s uchetom izmeneniya sostava vyustita pri izmenenii temperatury v intervale 900–1600 K. *Nauchno- tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovaniye*. 2013. № 2 (171). S. 138–145. (rus.)
- [10] **Demidov A.I., Markelov I.A.** Termodinamika vzaimodeystviya oksidov zheleza s vodorodom s uchetom izmeneniya sostava vyustita pri izmenenii temperatury. *Nauchno- tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovaniye*. 2013. № 3 (178). S. 193–198. (rus.)
- [11] **Demidov A.I., Markelov I.A.** Termodinamika vzaimodeystviya ugleroda s kislorodom. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2005. T. 78. № 4. S. 721–724. (rus.)
- [12] **Demidov A.I., Markelov I.A.** Termodinamika goreniya topliva u firm domennoy pechi. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2005. T. 78. № 9. S. 1565–1567. (rus.)
- [13] **Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.** Thermochemical properties of Inorganic Substances. New York: Springer-Verlag, 1973.
- [14] **Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.** Thermochemical properties of Inorganic Substances. Suppl. New York: Springer-Verlag, 1977.
- [15] **Demidov A.I., Markelov I.A.** O termodinamike sistemy uglerod-kislorod. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Nauka i obrazovaniye*. 2015. № 3 (226). S. 85–91.

## THE AUTHORS

**DEMIDOV Aleksandr I.** – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: demidov1902@gmail.com

**MARKELOV Iliya A.** – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: markelovil@mail.ru

Received 01.02.2019